

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PAULA SILVEIRA

**VALIDAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X  
NA CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS**

DISSERTAÇÃO

PORTO ALEGRE  
2022

PAULA SILVEIRA

**VALIDAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X  
NA CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Linha de pesquisa: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

PORTO ALEGRE  
2022

## CIP - Catalogação na Publicação

Silveira, Paula  
Validação da Técnica de Fluorescência de Raios-X na  
Caracterização de Revestimentos Metálicos / Paula  
Silveira. -- 2022.  
97 f.  
Orientador: Tiago Falcade.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. EDXRF. 2. Revestimento Metálico. 3. Patrimônio  
Cultural. I. Falcade, Tiago, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Obrigada à minha família, pelo apoio em todos os momentos da minha vida. Sem vocês, nada teria sentido algum.

Ao meu orientador, professor Tiago Falcade, pelo suporte constante e pela confiança depositada.

Aos professores e responsáveis pelos equipamentos dos laboratórios LABECORR, LAPOL, LACOR, LAMEF e Implantador Iônico, em especial aos professores Johnny Dias e Hugo Veit.

Aos profissionais responsáveis pelo AMLEF, pela colaboração.

Ao CNPq, pelo incentivo financeiro.

*"In that direction," the Cat said, waving its right paw round, "lives a Hatter; and in that direction," waving the other paw, "lives a March Hare. Visit either you like: they're both mad."*

*"But I don't want to go among mad people." Alice remarked.*

*"Oh, you can't help that," said the Cat: "we're all mad here. I'm mad. You're mad."*

*"How do you know I'm mad?" said Alice.*

*"You must be," said the Cat, "or you wouldn't have come here."*

*- Alice in Wonderland (Lewis Carroll)*

## RESUMO

Obras de patrimônio histórico ilustram as características de diversas civilizações durante o passar do tempo. Assim, a caracterização e o estudo das peças é de suma importância para a sua conservação. A técnica de análise de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) é recomendada para esse tipo de aplicação, por ser não-destrutiva e pela portabilidade do equipamento. Entretanto, uma de suas limitações é a dificuldade de separação entre o sinal do substrato e do revestimento de amostras bi e multicamadas, por não possuir resolução em profundidade. O objetivo do projeto é a validação da técnica de EDXRF na caracterização de revestimentos metálicos aplicado ao estudo de patrimônio histórico. A concentração elementar e a estimativa da espessura de revestimentos de Ni e Cr eletrodepositados em substratos de aço carbono são obtidas a partir de análises de EDXRF. A fim de comparar esses resultados, são empregadas as técnicas de análise de emissão de raios-X induzida por partículas (PIXE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os valores de espessura obtidos a partir das medidas de EDXRF são bastante próximos dos valores reais para os filmes mais finos (até 6  $\mu\text{m}$ , aproximadamente). Em filmes de Cr e Ni mais espessos, as espessuras são superestimadas ou subestimadas em razão de efeitos de matriz e o do limite de profundidade da técnica, respectivamente.

**Palavras-chave:** EDXRF. Revestimento metálico. Patrimônio Cultural.

## ABSTRACT

SILVEIRA, Paula. Validation of the X-ray fluorescence technique in the characterization of metallic coatings. 2022. 79 pages. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2022.

Historical heritage pieces illustrate the characteristics of many civilizations over time. Thus, the characterization and the study of these pieces is of paramount importance for their conservation. The energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis technique is recommended for this type of application. Among the advantages of this technique is, in addition to the fact that it is non-destructive, the portability of the equipment. However, one of its limitations is the difficulty in separating the signal from the substrate and the coating of bilayer or multilayer samples, because there is no depth resolution. The objective of this project is to validate the application of EDXRF technique in the characterization of metallic coatings, applied to the study of historical heritage. The elemental concentration and thickness of Ni and Cr coatings electrodeposited onto carbon steel substrates are estimated from EDXRF analysis. Particle-induced X-ray emission spectroscopy (PIXE) and scanning electron microscopy (SEM) analysis techniques are employed in order to compare the results. The thickness values obtained from the EDXRF measurements are very close to the real thickness for the thinner films (up to 6  $\mu\text{m}$ , approximately). In Cr and Ni thicker films, thicknesses are either overestimated or underestimated due to matrix effects and the technique's depth limit, respectively.

**Keywords:** XRF. Metallic Coating. Cultural Heritage.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Escultura de bronze chamada "The Serf", autoria de Henri Matisse, forjada em 1900-1903. Atualmente parte do acervo do Instituto de arte de Chicago (EUA). . . . .	1
Figura 2 – Figura esquemática simplificada de uma célula eletrolítica. . . . .	5
Figura 3 – Distribuição dos elementos medidos através da técnica de XRF baseada em luz síncrotron. É possível distinguir a figura do rosto de uma mulher através do mapeamento dos elementos característicos presentes na composição das tintas usadas na obra. a) Pb, linha L. b) Hg, linha L. c) Sb, linha K, parte da composição de uma tinta amarela. d) Zn, linha K, parte da composição de uma tinta branca. e) Tela "Patch of Grass", de Vincent Van Gogh. O quadrado vermelho ilustra a área sobre a qual foi realizada esta análise. . . . .	10
Figura 4 – Figura esquemática ilustrando o efeito fotoelétrico e os dois processos que podem ocorrer para que o átomo retorne ao seu estado de menor energia: o efeito Auger e a fluorescência. . . . .	12
Figura 5 – Figura esquemática ilustrando um equipamento de análise EDXRF. . . . .	14
Figura 6 – Figura esquemática representando um átomo irradiado por um feixe de prótons com energia na faixa MeV e a transição eletrônica resultante, cuja energia liberada na forma de um fóton é característica do elemento. . . . .	18
Figura 7 – Representação esquemática do volume de interação e das regiões de onde são emitidos os elétrons secundários e retroespalhados. . . . .	20
Figura 8 – Desenho esquemático do sistema eletrolítico utilizado para realizar o processo de eletrodeposição de Ni. . . . .	24
Figura 9 – Desenho esquemático do sistema eletrolítico utilizado para realizar o processo de eletrodeposição de Cr. . . . .	26
Figura 10 – Foto representativa do espectrômetro utilizado. . . . .	27
Figura 11 – Imagem obtida através da técnica de MEV da amostra chamada de "padrão", isto é, amostra de aço API 5CT Q125, que passou pelos processos de preparação metalográfica (abrasão e polimento) e não recebeu nenhum revestimento. A imagem mostra a superfície da amostra com uma ampliação de 1000x. A área em destaque representa o local onde foi feita a varredura por EDX. . . . .	30
Figura 12 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 2Ni após a deposição de níquel. A imagem a) mostra uma ampliação de 100x da superfície, e pode-se observar a presença de defeitos no depósito. A imagem b) foca no defeito com uma ampliação de 1000x. . . . .	31

Figura 13 – Imagem das regiões da superfície da amostra 2Ni onde foram realizadas as análises de EDX, numeradas de 1 a 5. . . . .	31
Figura 14 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 2Cr após a deposição de cromo. A imagem a) mostra uma ampliação de 2000x da superfície, e pode-se observar um depósito heterogêneo e pouco denso. A imagem b) mostra o resultado da varredura feita com a técnica de EDX da superfície da amostra. Os pontos em azul representam o Cr e os pontos em vermelho representam o Fe. . . . .	32
Figura 15 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 4Ni após a deposição de níquel. A imagem a) mostra uma ampliação de 100x da superfície, e pode-se observar a presença de defeitos no depósito. A imagem b) foca no defeito com uma ampliação de 1000x. . . . .	33
Figura 16 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 4Cr após a deposição de cromo. A imagem mostra uma ampliação de 2000x da superfície, e pode-se observar um depósito heterogêneo. . . .	33
Figura 17 – Gráfico da comparação entre a concentração de Fe e Ni calculados pelo software PyMca após o ajuste dos espectros. Conforme o tempo de deposição aumenta, a concentração de Ni também aumenta, indicando um filme mais espesso. . . . .	35
Figura 18 – Gráfico da comparação entre a concentração de Fe e Cr calculados pelo software PyMca após o ajuste dos espectros. Conforme o tempo de deposição aumenta, a concentração de Cr também aumenta, indicando um filme mais espesso. . . . .	35
Figura 19 – Gráfico da espessura estimada a partir das medidas de EDXRF dos depósitos de Ni e Cr em relação ao tempo de deposição. Conforme o tempo de deposição aumenta, a espessura dos filmes de Cr e Ni também aumenta. . . . .	38
Figura 20 – Gráfico da espessura dos filmes de níquel estimada a partir das medidas de EDXRF em relação à razão entre os sinais $K\alpha/K\beta$ do níquel. . . .	39
Figura 21 – Gráfico da espessura dos filmes de cromo estimada a partir das medidas de EDXRF em relação à razão entre os sinais $K\alpha/K\beta$ do cromo. . . . .	39
Figura 22 – Gráfico da razão entre os sinais $K\alpha/K\beta$ do ferro em relação à espessura dos filmes de níquel (quadrados pretos) e cromo (pontos cinza). . . . .	41
Figura 23 – a) Imagem MEV da seção transversal da amostra 2Ni com ampliação de 1000x. b) Imagem obtida com EDX da amostra 2Ni com ampliação de 1000x. O elemento C está identificado na cor laranja, o Fe na cor vermelha, e o Ni, na cor azul. . . . .	43

Figura 24 – a) Imagem MEV da seção transversal da amostra 4Ni com ampliação de 1000x. b) Imagem obtida com EDX da amostra 4Ni com ampliação de 1000x. O elemento C está identificado na cor laranja, o Fe na cor vermelha, e o Ni, na cor azul. . . . .	43
Figura 25 – Imagem MEV/EDX da seção transversal da amostra 1Cr com ampliação de 2500x. Os pontos 1 e 2 indicam os locais onde foram feitas medidas com EDS a fim de identificar o filme de Cr. . . . .	44
Figura 26 – Imagem MEV/EDS da seção transversal da amostra 6Cr com ampliação de 2500x. Os pontos 1, 2 e 3 indicam os locais onde foram feitas medidas com EDX a fim de identificar o filme de Cr, o substrato, e a resina. . . . .	45
Figura 27 – AMLEF064: Calorímetro Doppel. Fabricado por Ferdinand Ernecke, proveniente da Alemanha. . . . .	49
Figura 28 – AMLEF090: Modelo de turbina hidráulica. Fabricado por Ferdinand Ernecke, proveniente da Alemanha. . . . .	49
Figura 29 – AMLEF142: Objeto de instrumentação física não identificado. . . . .	50
Figura 30 – AMLEF198: Objeto de instrumentação física não identificado. Fabricado por Irmãos Meister, proveniente da América Latina. . . . .	50
Figura 31 – AMLEF211: Campainha elétrica. Instrumento de demonstração e estudo. . . . .	51
Figura 32 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF064. . . . .	52
Figura 33 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF090. . . . .	53
Figura 34 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF142. . . . .	53
Figura 35 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF198. . . . .	54
Figura 36 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF211. . . . .	54
Figura 37 – <i>Graphic Abstract</i> do artigo 10.1016/j.culher.2022.09.008. . . . .	65
Figura 38 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra chamada Padrão, que não possui nenhum revestimento. . . . .	66
Figura 39 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 1Ni. . . . .	66
Figura 40 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 2Ni. . . . .	66
Figura 41 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 3Ni. . . . .	67
Figura 42 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 4Ni. . . . .	67
Figura 43 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 5Ni. . . . .	67
Figura 44 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 6Ni. . . . .	67
Figura 45 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 1Cr. . . . .	68
Figura 46 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 2Cr. . . . .	68
Figura 47 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 3Cr. . . . .	68
Figura 48 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 4Cr. . . . .	68
Figura 49 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 5Cr. . . . .	69
Figura 50 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 6Cr. . . . .	69
Figura 51 – Espectro PIXE da amostra identificada como 1Ni. . . . .	75

Figura 52 – Espectro PIXE da amostra identificada como 4Ni. . . . .	75
Figura 53 – Espectro PIXE da amostra identificada como 1Cr. . . . .	76
Figura 54 – Espectro PIXE da amostra identificada como 4Cr. . . . .	76
Figura 55 – Espectro PIXE da amostra CRM (padrão de aço NIST). . . . .	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição e características físicas de operação da solução Ni-Watts. . .	7
Tabela 2 – Composição e características físicas de operação da solução Sargent. . .	8
Tabela 3 – Composição em fração mássica (máxima) das amostras de aço de acordo com a norma API 5CT. . . . .	22
Tabela 4 – Composição e características físicas da solução utilizada no processo de niquelação. . . . .	23
Tabela 5 – Espessura estimada do revestimento de níquel de acordo com o tempo de deposição. . . . .	24
Tabela 6 – Composição e características físicas da solução utilizada no processo de cromação. . . . .	25
Tabela 7 – Espessura estimada do revestimento de cromo de acordo com o tempo de deposição. . . . .	26
Tabela 8 – Composição da superfície recoberta com níquel da amostra 2Ni obtida a partir da técnica de EDX. . . . .	32
Tabela 9 – Valores utilizados nos cálculos referentes à Equação (11) e à Equação (12). . . . .	37
Tabela 10 – Energia da borda de absorção da banda K e energia dos raios-X característicos referente as linhas $K_{\alpha}$ e $K_{\beta}$ , em keV. . . . .	42
Tabela 11 – Espessura das amostras analisadas pela técnica de PIXE fornecida pelo software GUPIXWIN. . . . .	42
Tabela 12 – Comparação dos valores de espessura ( $t$ , em $\mu\text{m}$ ) dos revestimentos de níquel calculados e medidos pelas diferentes técnicas empregadas no trabalho. . . . .	46
Tabela 13 – Comparação dos valores de espessura ( $t$ , em $\mu\text{m}$ ) dos revestimentos de cromo calculados e medidos pelas diferentes técnicas empregadas no trabalho. . . . .	46
Tabela 14 – Composição e concentração elementar (fração em massa) obtida para cada peça investigada pela técnica de EDXRF. . . . .	55
Tabela 15 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo software PyMca após ajuste dos picos das amostras que passaram por niquelação. . . . .	71
Tabela 16 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo software PyMca após ajuste dos picos das amostras que passaram por cromação. . . . .	72
Tabela 17 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo espectrômetro EDXRF das amostras que passaram por niquelação. . .	73

Tabela 18 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo espectrômetro EDXRF das amostras que passaram por cromação. . . . 74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
IR	Infrared
IHP	Inner Helmholtz Plane
SEM	Scanning Electron Microscopy
NRA	Nuclear Reaction Analysis
OHP	Outer Helmholtz Plane
PCA	Principal Component Analysis
PIXE	Particle Induced X-ray Emission
UV-Vis	Ultraviolet and visible
WDXRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence
XRF	X-Ray Fluorescence
LAMEF	Laboratório de Metalurgia Física
LACOR	Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais
LABECORR	Laboratório de Eletroquímica e Corrosão
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos
AMLEF	Acervo Museológico dos Laboratórios de Ensino de Física

## LISTA DE SÍMBOLOS

$e$	Carga elementar
$\lambda$	Comprimento de onda de radiação eletromagnética
$F$	Constante de Faraday
$h$	Constante de Plank
$f$	Frequência de radiação eletromagnética
$N_a$	Número de Avogadro
eV	Unidade de medida de energia, elétron-Volt
$C$	Unidade de medida de carga elétrica, Coulomb
$\mu\text{m}$	Unidade de medida de espessura, micrón
$Z$	Número atômico



## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	3
<b>2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>4</b>
2.1 ELETRODEPOSIÇÃO	4
2.1.1 NIQUELAÇÃO	6
2.1.2 CROMAÇÃO	8
2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE EM PATRIMÔNIO CULTURAL	9
2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	11
2.2.2 EMISSÃO DE RAIOS-X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS	17
2.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	19
2.2.4 ESPETROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA	20
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>22</b>
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	22
3.2 DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL	23
3.3 DEPOSIÇÃO DE CROMO	24
3.4 ANÁLISE POR EDXRF	26
3.5 ANÁLISE POR MEV E EDX	28
3.6 ANÁLISE POR PIXE	29
<b>4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>30</b>
<b>5 – ESTUDO DE CASO</b>	<b>48</b>
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS	48
5.2 RESULTADOS	52
5.2.1 Conclusão	56
<b>6 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>57</b>
6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
6.2 TRABALHOS FUTUROS	59
<b>Referências</b>	<b>60</b>

<b>Apêndices</b>	<b>64</b>
APÊNDICE A–Artigos publicados em revistas científicas . . . . .	65
APÊNDICE B–Espectros EDXRF das amostras de aço carbono . . . . .	66
APÊNDICE C–Tabelas de concentração elementar EDXRF . . . . .	70
APÊNDICE D–Espectros PIXE . . . . .	75
<b>Anexos</b>	<b>78</b>
ANEXO A–Método dos parâmetros fundamentais . . . . .	79

## 1 INTRODUÇÃO

O patrimônio cultural brasileiro é definido como qualquer bem material ou imaterial que porte referência a identidade, memória ou ação dos grupos que formam a sociedade brasileira ([CONGRESSO NACIONAL DO BRASIL, 1988](#)). O patrimônio imaterial consiste em ideias, crenças e tradições, por exemplo, enquanto o patrimônio material engloba sítios arqueológicos, monumentos históricos, obras de arte e documentos ([IPHAN, 2014](#)). Expandindo esse conceito, pode-se entender como patrimônio cultural o legado que permite a expressão de valores e características de diversas sociedades durante o passar do tempo. Dessa forma, o estudo de peças de patrimônio é de extrema importância para a sua conservação.

Grande parte dos acervos históricos são compostos por obras e objetos metálicos, como joias, armamento, estátuas, entre outros. O revestimento metálico de uma peça é feito por diversos motivos, entre eles, proteção contra corrosão, oxidação e aprimoramento de características mecânicas e estéticas. Existem diversos registros de peças fabricadas e recobertas com metais e/ou ligas metálicas ao redor do globo, como representado na imagem abaixo. A [Figura 1](#) mostra uma escultura de bronze forjada em 1900-1903, intitulada "The Serf" de autoria de Henri Matisse, atualmente parte do acervo do Instituto de Arte de Chicago, nos Estados Unidos (EUA) ([SARVE-TARR, 2017](#)).



Figura 1 – Escultura de bronze chamada "The Serf", autoria de Henri Matisse, forjada em 1900-1903. Atualmente parte do acervo do Instituto de arte de Chicago (EUA).

Fonte: ([SARVE-TARR, 2017](#))

A caracterização de bens materiais de patrimônio histórico fornece diversas informações que auxiliam historiadores e arqueólogos a identificar e catalogar os itens, além de estipular condições de armazenamento, conservação e restauração das obras. Apesar da investigação das características físicas e químicas de objetos de patrimônio cultural e obras de arte ser um processo rotineiro na Europa (DRAN et al., 2004), no Brasil, esse campo de pesquisa ainda está em desenvolvimento. Técnicas de análise de materiais não destrutivas são as mais indicadas para o estudo desses bens, uma vez que não causam danos físicos às obras e fornecem informações sobre composição, densidade e ambiente químico das peças. Dentre as diversas técnicas existentes atualmente, a técnica de fluorescência de raios-X é bastante aplicada no estudo de obras de arte e de patrimônio histórico. Além de ser não-destrutiva, uma das suas maiores vantagens é a portabilidade do equipamento, que permite análises *in situ* (MANTLER; SCHREINER, 2000; SHUGAR; MASS, 2013).

A técnica de fluorescência de raios-X é baseada na interação entre um feixe de raios-X incidente e os átomos constituintes de uma amostra. O feixe de raios-X, com energias variando entre 1,5 keV e 100 keV, provoca a ionização dos orbitais internos dos átomos. As transições eletrônicas resultam na emissão de raios-X característicos dos elementos presentes na amostra, que são detectados. Dessa forma, a técnica é usada para determinar a composição elementar do material analisado. Entretanto, os resultados não fornecem resolução em profundidade, o que dificulta a análise de ligas metálicas com muitos elementos de liga e com revestimentos distintos (SHUGAR; MASS, 2013; JENKINS, 2005). Assim, o objetivo desse projeto é empregar a técnica de análise de fluorescência de raios-X na caracterização de revestimentos metálicos (amostras de aço revestidas por níquel e cromo através de processos de eletrodeposição), a fim de validar a técnica para uso em obras de patrimônio cultural, englobando o estudo das características da técnica, suas vantagens e limitações. Para complementar a caracterização das amostras e auxiliar na comparação de resultados, são empregadas as técnicas de análise de emissão de raios-X induzidos por partículas (PIXE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a validação da técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) na caracterização de revestimentos metálicos, com foco na investigação de patrimônio histórico, englobando o estudo das características da técnica, suas vantagens e limitações. Para tal, amostras de aço carbono são revestidas com diferentes espessuras de cromo e níquel a partir de técnicas de eletrodeposição. São identificadas as melhores condições de operação do equipamento de EDXRF, bem como as de análise de dados, permitindo a obtenção de informações quantitativas sobre o material em questão. São utilizadas técnicas de microscopia e de análise por feixe de íons a fim de comparar e complementar os resultados obtidos.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular peças modernas de patrimônio cultural metálicas através de eletrodeposição de Ni e Cr em substratos de aço carbono;
- Caracterizar as amostras por meio da técnica de EDXRF;
- Obter perfis de espessura dos revestimentos depositados a partir da variação da razão entre os sinais  $K\alpha/K\beta$  dos picos de Ni e Cr;
- Comparar os resultados estimados pela técnica de EDXRF através de medidas por feixe de íons e microscopia eletrônica.

## 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

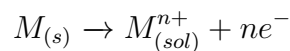
Na fundamentação teórica, são introduzidos os conceitos de eletrodeposição, em especial, os processos de niquelação e cromação. Também é discutido o princípio físico e as principais vantagens e limitações da técnica de EDXRF no contexto de aplicação em peças de patrimônio histórico. No capítulo referente a metodologia, estão as descrições de preparo das amostras, dos banhos eletrolíticos utilizados para eletrodeposição, bem como as configurações dos circuitos. Além disso, são apresentados os parâmetros usados nas medidas experimentais e como foi realizada a análise dos dados obtidos com as diferentes técnicas. Após, são apresentados os resultados obtidos, e também, um estudo de caso, cujo principal objetivo foi aplicar a metodologia abordada nesse trabalho em objetos de patrimônio histórico. Por fim, estão a conclusão do trabalho e os próximos passos do projeto.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

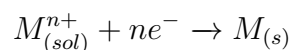
### 2.1 ELETRODEPOSIÇÃO

Eletrodeposição é o nome dado ao processo eletroquímico de revestimento de superfícies condutoras ou semicondutoras. Um exemplo da aplicação desse processo é o revestimento metálico de objetos a fim de preservá-los contra o desgaste e a corrosão. Além disso, esse tipo de revestimento é comumente utilizado para aprimorar propriedades mecânicas dos materiais, como dureza e tenacidade e, até mesmo, na decoração de peças.

Eletrodepósitos são formados pela ação de uma corrente elétrica passando por uma célula eletrolítica. Uma célula, ou circuito eletrolítico, consiste em uma câmara de reação contendo dois eletrodos mergulhados em um eletrólito. O eletrodo ligado ao polo negativo da fonte é chamado de cátodo, enquanto o eletrodo ligado ao polo positivo é chamado de ânodo, de acordo com a [Figura 2](#). A peça ou amostra a ser revestida precisa ser condutora e deve estar ligada ao polo negativo. No polo positivo, deve ser ligado o metal com o qual deseja-se revestir a peça ou um eletrodo inerte, dependendo do processo. O eletrólito nada mais é do que uma solução contendo íons do metal que será eletrodepositado, e na maioria das vezes, aditivos a fim de aprimorar as propriedades físico-químicas e/ou o acabamento da peça, como niveladores e abrillantadores, por exemplo. Quando a unidade é ligada em uma fonte, os íons presentes na solução migram em direção ao eletrodo com a carga oposta, estabelecendo uma corrente contínua (CC). Na superfície dos eletrodos, as reações eletroquímicas dão origem às reações de oxi-redução das espécies iônicas. Quando utiliza-se um eletrodo ativo, o metal  $M$  ligado ao ânodo oxida, isto é, doa um número  $n$  de elétrons, e passa a ser dissolvido na solução, de acordo com a reação abaixo:



No cátodo, ocorre a redução do íon  $M^{n+}$  (recebe  $n$  elétrons), e o metal formado é depositado sobre a superfície da peça.



Uma vez que o processo de eletrodeposição é baseado na transferência de elétrons para um eletrodo, é possível estimar a quantidade de material metálico depositado sobre peça ou amostra através da medição da corrente elétrica do circuito. Assumindo que todos os íons metálicos sejam depositados sobre a superfície da amostra ligada ao cátodo, a quantidade total de material depositado pode ser calculado pela carga  $Q$  (expressa em coulombs, C), que representa o produto da quantidade total  $N$  de átomos eletrodepositados

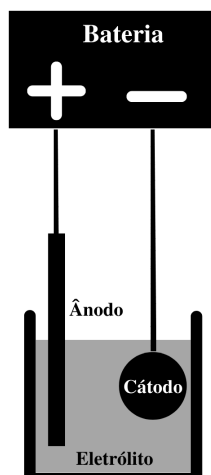


Figura 2 – Figura esquemática simplificada de uma célula eletrolítica.

Fonte: A autora.

vezes a carga de um número  $n$  de elétrons, conforme a equação:

$$Q = Nne \quad (1)$$

Onde  $e$  é a carga fundamental ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C). Supondo que a corrente  $I$  que passa pelo circuito seja constante,  $Q$  pode ser obtido multiplicando  $I$  pelo tempo de deposição  $T$ :

$$Q = IT \quad (2)$$

Entretanto, caso a corrente varie durante o processo, é possível calcular  $Q$  integrando a corrente  $I$  em função do tempo  $T$ , como expresso na equação abaixo.

$$Q = \int I(T) dT \quad (3)$$

A fim de calcular a espessura  $t$  (em metros, m) do filme metálico depositado sobre a área  $A$  ( $\text{m}^2$ ) da superfície da amostra, o número de átomos  $N$  pode ser expresso como:

$$N = \frac{mN_a}{M} \quad (4)$$

Onde  $m$  é a massa eletrodepositada (em gramas, g),  $M$  é a massa atômica e  $N_a$  é o número de Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$  átomos/mol). Uma vez que a densidade  $\rho$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) é a razão entre a massa e o volume  $V$  ( $\text{m}^3$ ), e o volume é a área da amostra multiplicada pela espessura  $t$  do filme depositado,  $N$  pode ser escrito da seguinte forma:

$$N = \frac{\rho At N_a}{M} \quad (5)$$

Substituindo a [Equação \(5\)](#) na [Equação \(1\)](#), tem-se que:

$$Q = \frac{n\rho At N_a e}{M} \quad (6)$$

A constante de Faraday é expressa por  $F = N_a \cdot e = 96485,34$  C. Assim, a Equação (6) pode ser reescrita como:

$$Q = \frac{n\rho AtF}{M} \quad (7)$$

A partir daí, é possível arranjar a equação a fim de obter-se a espessura da camada metálica depositada.

$$t = \frac{MQ}{n\rho AF} \quad (8)$$

O processo de eletrodeposição é capaz de produzir uma distribuição uniforme do metal sobre a superfície de uma amostra.

O controle e monitoramento das condições físicas e químicas do sistema é fundamental durante o processo de eletrodeposição. A densidade de corrente, como mencionado anteriormente, controla a taxa de deposição e interfere na distribuição uniforme do revestimento sobre a superfície da amostra. Assim, para garantir um bom resultado, é necessário monitorar a corrente que passa pelo circuito a fim de evitar variações, principalmente quando deseja-se atingir uma espessura de revestimento específica. A temperatura também deve ser mantida constante, pois pode alterar características do revestimento como ductilidade, brilho, presença de tensões internas, entre outras. O pH é uma medida da atividade de íons  $H^+$  na solução, e tende a variar durante o processo, causando alterações no resultado final. Para tanto, a medição pode ser realizada com indicadores ou com um pHmetro de bolso ou bancada. A agitação da solução também é recomendada a fim de evitar a formação de bolhas de ar e manter a temperatura uniforme.

### 2.1.1 NIQUELAÇÃO

Niquelação é o nome dado ao processo de eletrodeposição de níquel sobre superfícies condutoras. O uso de níquel como recobrimento é muito usado tanto em aplicações decorativas, quanto para aprimorar características físicas das peças, como o aumento da resistência ao calor, corrosão e oxidação do substrato.

O processo de eletrodeposição é basicamente o mesmo para a deposição de qualquer outro metal. Na niquelação, o eletrólito contém sais de níquel, que quando dissolvidos na solução, se dissociam em íons de níquel bivalente ( $Ni^{+2}$ ). A peça que se quer revestir é conectada ao polo negativo da fonte (cátodo) e o metal usado como revestimento (geralmente, níquel com 99,9% de pureza) é conectado ao polo positivo (ânodo). O metal no ânodo doa elétrons em uma reação de oxidação e se dissolve. Os íons  $Ni^{+2}$  se deslocam para o polo negativo, e por uma reação de redução, reagem com os elétrons injetados pela fonte, formando o metal que é depositado no cátodo. A concentração de íons de níquel presentes na solução deve se manter constante durante o processo, pois o metal usado



no ânodo tende a reintroduzir os íons no eletrólito em quantidade equivalente àqueles consumidos na deposição.

De acordo com os trabalhos de M. Faraday na área de eletroquímica (DRENNAN, 1965), a quantidade de metal depositado no cátodo e a quantidade dissolvida no ânodo são diretamente proporcionais à corrente elétrica que passa pelo circuito e ao tempo de duração do processo de eletrodeposição. A maioria dos eletrólitos usados no revestimento com níquel, especialmente para uso decorativo, são baseadas na solução "Watts", desenvolvida em 1916 pelo professor Oliver P. Watts. A formulação combina sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico, em proporções iguais ou similares às indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição e características físicas de operação da solução Ni-Watts.

Componente	Quantidade
Sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	240-300 g/L
Cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	30-90 g/L
Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	30-45 g/L
Temperatura	40-60 °C
pH	3,5-4,5
Densidade de corrente no cátodo	2-7 A/dm <sup>2</sup>
Taxa de deposição	20-85 $\mu\text{m/h}$

Fonte: (ROSE; WHITTINGTON, 2014)

A fonte primária de íons de níquel no eletrólito é o sulfato de níquel. Já o cloreto de níquel aumenta a condutividade elétrica da solução (consequentemente, a tensão aplicada no circuito pode ser menor), além de atuar na dissolução do ânodo. A adição de ácido bórico tem como função controlar o pH da solução, uma vez que, na prática, a eficiência não é de 100%, pois existe uma descarga de íons  $\text{H}^+$  que tende a aumentar o pH da solução.

O ânodo tem a função de conduzir a corrente elétrica para o eletrólito, repor os íons de níquel consumidos da solução durante o processo de eletrodeposição e distribuir a corrente de forma simétrica em relação ao cátodo. Para tanto, é preciso que o material usado como ânodo tenha um tamanho adequado e seja posicionado dentro da câmara de reação de modo a otimizar uma distribuição uniforme de corrente elétrica. Geralmente, os ânodos usados na niquelação são de níquel com 99,99% de pureza.

O resultado do recobrimento metálico com Ni-Watts é uma amostra com revestimento dúctil e aparência opaca. Agentes aditivos são muito utilizados para modificar a aparência final e as propriedades físicas da amostra ou peça que se quer recobrir. Esses aditivos são geralmente compostos metálicos ou orgânicos que auxiliam no nivelamento da amostra para que o níquel seja depositado de maneira mais uniforme, e também podem proporcionar um acabamento brilhante e/ou acetinado à amostra (ROSE; WHITTINGTON, 2014).

### 2.1.2 CROMAÇÃO

Cromação é o nome dado à técnica de eletrodeposição de cromo sobre uma superfície condutora. A camada de cromo depositada pode ser decorativa ou ter como objetivo o aumento da dureza e da resistência a abrasão e corrosão da peça, por exemplo. A técnica de eletrodeposição de cromo é relativamente simples e tem baixo custo, o que faz com que seja muito utilizada na área industrial.

O primeiro processo da deposição de cromo a nível comercial ocorreu em 1924 na Universidade de Columbia (EUA), graças ao trabalho publicado por [George Sargent](#), em 1920, considerado pioneiro no desenvolvimento da eletrodeposição com cromo. A composição do "banho Sargent" está descrita na [Tabela 2](#), abaixo. Atualmente, existem vários processos de cromação, que variam entre si quanto a composição do eletrólito, temperatura e corrente de operação, resultando em revestimentos com características físicas variadas ([DUBPERNELL; LOWENHEIM, 1953](#)).

Tabela 2 – Composição e características físicas de operação da solução Sargent.

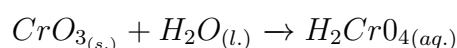
Componente	Quantidade
Óxido de cromo III (CrO <sub>3</sub> )	250 g/L
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2,5 g/L
Temperatura	25-65 °C
Densidade de corrente no cátodo	5-250 A/dm <sup>2</sup>

Fonte: ([SARGENT, 1920](#))

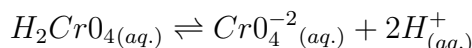
A fim de obter boa adesão da deposição do cromo é necessário submeter o substrato (como aço, níquel e ligas metálicas de cobre, por exemplo) a um processo de preparação inicial, físico ou químico, a fim de garantir que peça a ser cromada não possua elevada rugosidade ou defeitos de superfície e para remoção de contaminantes e impurezas, respectivamente. Quanto ao material que compõe o ânodo, normalmente são utilizados ânodos insolúveis de ligas de chumbo, por apresentarem uma alta resistência à corrosão ([DENNIS; SUCH, 1993](#)).

Apesar da eletrodeposição de cromo ser utilizada há anos, ainda não existe um consenso sobre qual é o mecanismo do processo. De acordo com [Mandich \(1997\)](#), o principal problema se encontra na formação de um filme catódico sobre a superfície da peça que está sendo recoberta. Ainda não se sabe se a redução do íon Cr<sup>+6</sup> é direta ou indireta.

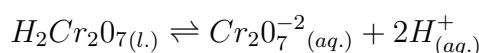
Uma das teorias de eletrodeposição de cromo é a de redução por etapas ([LAUSMANN, 2006](#)). O trióxido de cromo é o reagente mais usado nos eletrólitos para deposições de cromo, e sua dissolução em água gera como produto ácido crômico, de acordo com a reação:



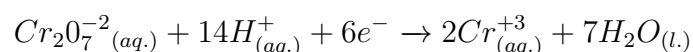
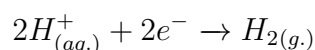
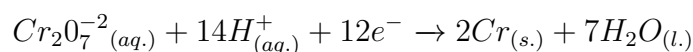
O ácido é então ionizado formando íons cromato e íons de hidrogênio:



Com a adição de ácido crômico, a solução torna-se mais concentrada, e é formado ácido dicrômico ( $H_2Cr_2O_7$ ). Por sua vez, o ácido dicrômico é ionizado, formando íons dicromato e de hidrogênio:



A princípio, três reações ocorrem no cátodo, uma de deposição do cromo metálico e outras duas reações paralelas, de formação de hidrogênio e de redução do cromo hexavalente em cromo trivalente.



O sistema utilizado para a eletrodeposição de cromo é parecido com o que foi citado nas seções anteriores. Aditivos podem ser adicionados ao eletrólito a fim de conferir características específicas ao produto final, de acordo com o desejado. Soluções contendo íons de cromo hexavalente são tóxicas, e causam danos à saúde e ao ambiente. Assim, é obrigatório o uso de exaustores acima da câmara de reação e o uso de EPIs (DENNIS; SUCH, 1993).

## 2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE EM PATRIMÔNIO CULTURAL

Análise de materiais, seja através de técnicas químicas ou físicas, é um ramo da ciência amplamente empregado tanto na indústria quanto na área acadêmica, e fornece uma vasta gama de informações sobre as amostras analisadas. No âmbito do patrimônio cultural, o estudo das obras é fundamental para que tais objetos sejam catalogados e conservados corretamente. A fim de manter a peça original intacta, geralmente opta-se pelo uso de técnicas de análise não-destrutivas. Essas técnicas são baseadas em diferentes metodologias e podem fornecer desde a composição elementar do objeto investigado até mesmo vislumbres do seu processo de criação (RIZZUTTO, 2015). Um exemplo da aplicação de técnicas de análise na investigação de uma obra de arte é o trabalho realizado por Dik et al. em 2008. Os autores utilizaram fluorescência de raios-X baseada em radiação síncrotron na análise de uma pintura chamada "Patch of Grass", de Vincent Van Gogh. A tela foi escaneada com o feixe de raios-X monocromático, e, a partir da distribuição dos elementos detectados, foi possível identificar outra pintura por baixo da original, [Figura 3](#). Vincent Van Gogh tinha o costume de reutilizar suas telas por ter enfrentado dificuldades

financeiras durante sua vida, e dependia quase que exclusivamente de seu irmão para obter materiais de pintura (VAN GOGH; RUPRECHT, 1997).



Figura 3 – Distribuição dos elementos medidos através da técnica de XRF baseada em luz síncrotron. É possível distinguir a figura do rosto de uma mulher através do mapeamento dos elementos característicos presentes na composição das tintas usadas na obra. a) Pb, linha L. b) Hg, linha L. c) Sb, linha K, parte da composição de uma tinta amarela. d) Zn, linha K, parte da composição de uma tinta branca. e) Tela "Patch of Grass", de Vincent Van Gogh. O quadrado vermelho ilustra a área sobre a qual foi realizada esta análise.

Fonte: (DIK et al., 2008)

O estudo e a conservação de objetos metálicos, em particular, se mostram um desafio devido aos processos de degradação aos quais essas peças estão sujeitas. O objetivo principal dos métodos de preservação e restauração é manter a integridade da peça (WHATKINSON, 2010). Para tanto, é essencial o conhecimento da estrutura do objeto, dos materiais que o compõe e de suas características físico-químicas.

Um exemplo de aplicação desse tipo foi o estudo realizado por Sandu et al. sobre artefatos feitos com ligas de cobre datados do século I e III d.C. na região da Moldávia. Os autores utilizaram técnicas como microscopia óptica, XRF (fluorescência de raios-X) e XRD (difração de raios-X) a fim de investigar a microestrutura da liga e os produtos de corrosão presentes nos artefatos com o objetivo de analisar o mecanismo de degradação que sofreram enquanto enterrados no solo.

Outro exemplo é o estudo da cunhagem de moedas brasileiras, datadas de 1830 a 2003, realizado pela Universidade de São Paulo (USP). A fim de caracterizar as moedas e identificar o metal e as ligas utilizadas na sua manufatura, foram empregadas duas técnicas de análise distintas, PIXE (emissão de raios-X induzidos por partículas) e EDXRF (fluorescência de raios-X por dispersão de energia). Ambas as técnicas são não-destrutivas. De acordo com os espectros obtidos, observou-se que no século XIX, as moedas eram compostas majoritariamente por cobre, enquanto que no início do século XX, foi observado uma maior quantidade de prata na sua composição. As moedas atuais, fabricadas a

partir da metade do século XX, são compostas por ligas de ferro, cromo, níquel e zinco (RIZZUTTO, 2015). Em 2018, Bottaini et al. empregou EDXRF para analisar 26 artefatos de cobre da região de Perdigões, em Portugal. A fim de determinar a concentração dos elementos presentes nas peças sem a remoção da camada de pátina, corrosão ou solo, os autores utilizaram simulação Monte Carlo, o que permitiu uma análise quantitativa completamente não-destrutiva, que no futuro poderá ser aplicada em larga-escala.

### 2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Fluorescência de raios-X (XRF) é um método de análise elementar quantitativo baseado na detecção de raios-X característicos dos elementos que compõem o material analisado. Esse método cobre uma faixa de energia de 1,5 keV até 100 keV, aproximadamente, sendo aplicável a quase todos os elementos presentes na tabela periódica (MANTLER; SCHREINER, 2000). O uso da técnica vêm crescendo nos últimos 30 anos (JENKINS, 2005) e hoje, é amplamente empregada na investigação de patrimônio cultural e obras de arte.

O princípio físico da técnica consiste na incidência de radiação com comprimento de onda na faixa de raios-X sobre uma amostra. O feixe incidente, ao interagir com os átomos da amostra, transfere parte de sua energia para os elétrons dos orbitais internos desses átomos. Os elétrons são então ejetados, criando lacunas nesses orbitais, caso a energia da radiação incidente seja maior que a energia de ligação do elétron de caroço. O elétron ejetado é chamado de fotoelétron e essa interação é conhecida como efeito fotoelétrico. O átomo então se encontra instável, e podem ocorrer dois processos pelos quais o átomo volta ao seu estado de menor energia, como ilustrado na Figura 4. Um deles é o efeito Auger, que ocorre pela emissão de outros fotoelétrons, chamados elétrons Auger. O outro processo, conhecido como fluorescência, consiste no decaimento de um elétron de um orbital mais energético a fim de suprir a vacância existente no orbital de menor energia. Esse efeito resulta na emissão de fótons com energia proporcional à da transição eletrônica, característica de cada elemento presente na amostra (CULLITY, 1978). A relação entre o comprimento de onda de um fóton de raio-X característico  $\lambda$  e o número atômico  $Z$  de um elemento é dada pela lei de Moseley, onde  $K$  é uma constante com valor diferente para cada série espectral e  $\sigma$  é conhecida como constante de blindagem:

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma)^2 \quad (9)$$

O comprimento de onda do raio-X característico ( $\lambda$ , medido em angstroms, Å), é inversamente proporcional à energia do fóton  $E$  (medida em keV), de acordo com a relação  $\lambda = \frac{12,4}{E}$ .

Os raios-X característicos são detectados e geram uma corrente elétrica, que é convertida em tensão e registrada. O resultado fornecido pela técnica é um espectro da energia (keV) em função da intensidade dos picos. A intensidade, ou o número de fótons de

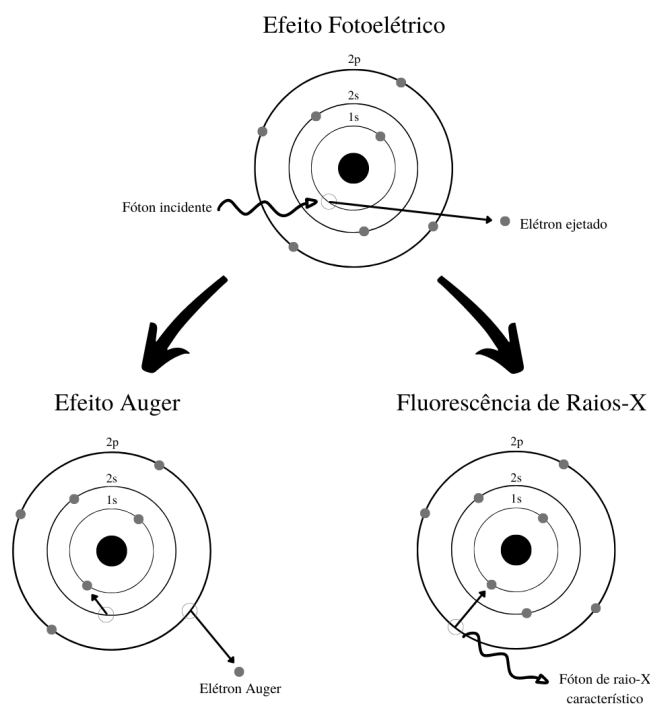


Figura 4 – Figura esquemática ilustrando o efeito fotoelétrico e os dois processos que podem ocorrer para que o átomo retorne ao seu estado de menor energia: o efeito Auger e a fluorescência.

Fonte: (SILVEIRA; FALCADE, 2022)

raios-X característicos observados é função da composição e da espessura da amostra. Por exemplo, o número de fótons da série K (transições da camada L ou M para a camada K) emitidos por um átomo ionizado em função do número de fótons absorvidos é uma razão fixa para um determinado  $Z$ , e essa razão é chamada de rendimento quântico fluorescente. Esse rendimento aproxima-se da unidade para maiores números atômicos. Já os valores de rendimento fluorescente são bem menores para números atômicos baixos. Dessa forma, alguns elementos leves (com número atômico menor ou igual a 13) são difíceis de detectar e requerem instrumentação avançada.

A transição eletrônica que caracteriza o fenômeno de fluorescência obedece à algumas regras de seleção: o momento angular orbital  $l$  deve ser  $+1$  ou  $-1$ , e a variação momento angular total  $\Delta J$  deve ser  $+1$ ,  $-1$  ou  $0$  ( $J = l + s$ , onde  $s$  é o número quântico de spin).

Além da fluorescência, um feixe de raios-X pode sofrer efeitos de absorção e espalhamento. A absorção primária ocorre quando os átomos que compõem a matriz absorvem fótons primários, isto é, radiação com comprimento de onda na faixa de raios-X provenientes do feixe incidente. Já a absorção secundária é caracterizada pela absorção pela matriz dos fótons de raios-X característicos que são emitidos pelos átomos que compõem o material que está sendo investigado. Caso o material seja composto por mais de um

elemento, a absorção total é a soma dos produtos dos coeficientes de atenuação de massa individual e das frações de peso dos elementos presentes. Este produto é conhecido como absorção total da matriz, e influencia a intensidade dos feixes de raios-X característicos que deixam a amostra.

O espalhamento ocorre quando um fóton com energia na faixa de raios-X interage com os elétrons das camadas mais externas dos átomos. Se a interação é elástica, não há transferência de energia na colisão, e o espalhamento é dito coerente (espalhamento Rayleigh). A radiação emitida pelo espalhamento coerente possui o mesmo comprimento de onda do feixe incidente. Quando o efeito é tal que o fóton incidente transfere parte de sua energia durante a colisão, diz-se que o espalhamento é incoerente (espalhamento Compton). O retroespalhamento ocorre quando o feixe incidente é defletido.

Outro efeito que pode-se observar nos espectros de fluorescência são os chamados "picos soma". Esse efeito ocorre quando dois fótons são contabilizados ao mesmo tempo. O detector não consegue diferenciar os fótons, e eles são então registrados como um único fóton com suas energias somadas. Já os chamados picos de escape ocorrem pela interação dos raios-X do elemento absorvedor com o material que compõe o detector, gerando um sinal que "escapa" do detector. Como resultado, um pico de fluorescência com energia  $E = E_a - E_K$  (onde  $E_a$  é a energia característica do átomo absorvedor e  $E_K$  é a energia da linha K do material do qual é feito o detector) aparece no espectro.

Atualmente, existem duas modalidades principais da técnica de fluorescência de raios-X que podem ser utilizadas no estudo de patrimônio cultural: a de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF) e por dispersão em energia (EDXRF). Geralmente, a maioria dos sistemas comerciais incluem uma fonte primária de raios-X, um analisador (digital ou multicanal), um sistema de detecção e um computador para registro dos dados, como esquematizado na [Figura 5](#). A diferença entre as técnicas está no sistema de detecção dos raios-X característicos emitidos da amostra. A instrumentação da técnica de WDXRF inclui um cristal que difrata o feixe em comprimentos de onda individuais de acordo com a lei de Bragg, antes que ele chegue ao detector. Um goniômetro é utilizado para manter a relação  $\theta - 2\theta$  entre o cristal e o detector ([JENKINS, 1974](#)). Já a técnica de EDXRF surgiu posteriormente, e a interação entre os raios-X característicos e o material do qual é feito o detector de estado sólido gera uma corrente elétrica, que é convertida em tensão e registrada. O resultado fornecido pela técnica é um gráfico da energia (keV) em função da intensidade (ou contagem) dos picos. Uma extensa revisão que mostra o estado da arte dos espectrômetros de fluorescência de raios-X foi publicada por [Vanhoof et al. \(2021\)](#).

A produção de raios-X característicos pode ser descrito por uma distribuição gaussiana. O erro (%) associado a um número  $N$  de contagens pode ser estimado por  $100/\sqrt{N}$ . É necessário subtrair o espectro de fundo ao estimar o erro dos cálculos de concentração dos elementos presentes na amostra analisada, bem como levar em consideração

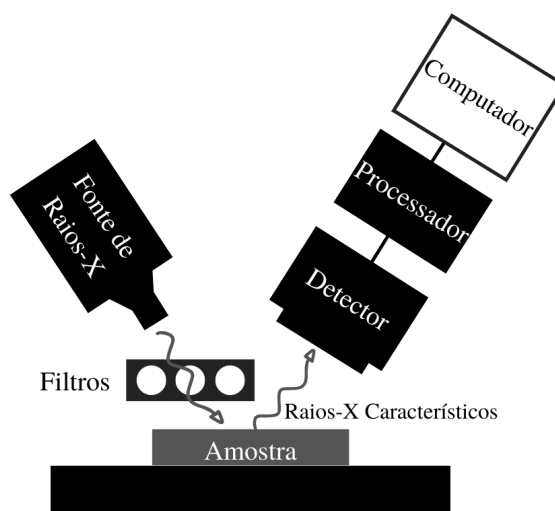


Figura 5 – Figura esquemática ilustrando um equipamento de análise EDXRF.

Fonte: (SILVEIRA; FALCADE, 2022)

as características do detector usado na análise (JENKINS, 2005). O erro experimental de uma medida pode passar de 5% em análises de obras de arte, por exemplo (MANTLER; SCHREINER, 2000).

A técnica de XRF é muito usada para o estudo de elementos em baixa concentração em diversos tipos de amostras (JENKINS, 2005). Um exemplo dessa aplicação foi a detecção de elementos traços (Au e Pb) em ligas de prata americana coloniais em 1970, a fim de diferenciar peças criadas em diferentes épocas (HANSON, 1973). Um modo de aumentar a razão sinal-ruído na detecção de elementos traços é aumentar o tempo de coleta do espectro (BEZUR et al., 2020).

Na maioria das vezes, não é necessária a preparação prévia das amostras a serem analisadas. Além disso, vantagens como o fato da técnica não ser destrutiva e a portabilidade do equipamento permitir análises *in situ* a faz ser muito útil no estudo de patrimônio cultural, objetos arqueológicos e obras de arte (MANTLER; SCHREINER, 2000). Em 1997, Milazzo e Cicardi propuseram diferentes configurações do equipamento portátil de EDXRF para análise quantitativa de artefatos metálicos pequenos, como moedas, por exemplo, e para artefatos maiores, de formato irregular, que apresentam dificuldades em serem transportados do lugar onde se encontram. Os autores também propuseram um método matemático para determinar a concentração dos elementos presentes na amostra correlacionando-os com elementos de amostras padrão.

Apesar do termo "superfície" ser considerado como apenas as primeiras mono-



camadas de um material (faixa de alguns ângstrons de espessura), no contexto proposto nesse trabalho, a superfície de um material pode ser entendida como até alguns microns de profundidade. Isso porque peças artísticas ou arqueológicas podem ser maciças, conter camadas espessas compostas apenas por produtos de corrosão, serem revestidas com pátinas protetoras, pode ter ocorrido segregação dos elementos que compõem a liga metálica, entre outros fatores. Assim, nesse contexto, ainda existe a discussão sobre a técnica de EDXRF ser voltada apenas para análise de superfície, o que limitaria sua aplicação no estudo de obras de patrimônio cultural.

Um exemplo de objeto que pode ser caracterizado pela técnica são estátuas de bronze da época renascentista, cuja superfície é representativa do material que compõe a matriz, isto é, os artistas costumavam usar uma única liga para construir toda a peça, além de óleos e resinas. Entretanto, a microestrutura da liga e a homogeneidade da superfície variavam em uma mesma peça. Um modo encontrado por pesquisadores de minimizar esses efeitos foi o uso de uma maior abertura do feixe incidente. Outra prática necessária foi a calibração do equipamento com padrões específicos, de composição similar a dos artefatos estudados de modo a quantificar os elementos presentes corretamente (SMITH, 2013). Já os autores Mantler e Schreiner (2000) conseguiram realizar uma análise semiquantitativa através de XRF de moedas medievais encontradas na Áustria, compostas por prata na superfície e cobre, na matriz. Além disso, as moedas apresentavam uma pátina, devido ao efeito de oxidação ao qual estavam sujeitas.

As autoras Mass e Matsen também reportaram os desafios da análise de superfícies metálicas em seu estudo sobre ligas de prata americanas históricas provenientes do museu Winterthur, nos Estados Unidos. As ligas de Ag-Cu apresentavam segregação de elementos de liga, limitando o tipo de padrões que podiam ser usados para a análise quantitativa dos objetos com a técnica de XRF. Além disso, a superfície das peças apresentava desgaste, corrosão e manchas. Peças de patrimônio cultural geralmente não são planas e apresentam diferentes microestruturas e densidades devido a diferentes processos de manufatura, o que influencia na reprodutibilidade da análise. Tratamentos com ácido ou polimento podem ser usados para preparar tanto a superfície da peça quanto do padrão para a análise (remover óxidos, manchas e desníveis da peça ou remover superfície do padrão com composição diferente da peça), porém, a escolha da área é crítica. O local deve ser representativo da peça ao mesmo tempo que não danifique sua estrutura. A espessura final da abrasão também deve ser controlada, de acordo com o que se quer analisar: matriz ou superfície. A dificuldade de reprodutibilidade da análise por XRF de peças de prata com diferentes microestruturas, como tamanho e área de contorno de grão, nesse caso, foi minimizada com o uso de maior abertura do feixe incidente. Outro problema relatado é que não havia garantia de que a superfície das peças fosse representativa da liga que compõe a matriz.

Os picos de fluorescência de elementos componentes da matriz ou de camadas internas de amostras (ou peças) multicamadas (como pinturas com várias camadas de

tinta ou esculturas de ligas metálicas com pátinas protetoras na superfície) podem sofrer atenuação em função da presença de camadas superficiais de composição distinta, dificultando a análise dos espectros (BEZUR et al., 2020). Entretanto, é possível estimar a composição e a espessura (desde alguns nanômetros até dezenas de micrômetros) das camadas componentes do material a partir de espectros de XRF através de dois métodos: o de parâmetros fundamentais, ou o método de simulação por Monte Carlo (GIURLANI et al., 2020).

A técnica de EDXRF não apresenta boa resolução na detecção de elementos leves (com energia dos fótons de 2 keV a 5 keV). Nesse caso, não é indicado o uso de filtros, a fim de aprimorar o sinal desses elementos. Quando o contrário ocorre, e o que se quer analisar são elementos cuja energia dos fótons de raios-X característicos são de 5 keV a 35 keV, o uso de filtro é necessário para atenuar sinais de radiação com energias mais baixas, que contribuem para o espectro de fundo. A configuração do equipamento também irá influenciar na detecção dos elementos de interesse. É necessário realizar o ajuste dos parâmetros de acordo com o tipo de amostra estudada, de modo a amplificar a razão sinal/ruído (BEZUR et al., 2020).

Além disso, uma análise quantitativa quando se tem pouca ou nenhuma informação sobre a composição do objeto estudado pode ser complicada. Dessa forma, muitas vezes é necessário o uso de outras técnicas de análise em conjunto a de EDXRF para obter-se as informações desejadas sobre a amostra. Um exemplo foi o emprego da técnica de EDXRF no estudo de uma máscara "Taotie" chinesa, feita a partir de ligas de bronze. O resultado foi uma análise semiquantitativa. Através de uma PCA (*Principal Component Analysis*), foi possível concluir que a peça era composta por pelo menos 13 fragmentos com composições distintas (ligas com muitos elementos), alguns dos quais foram identificados como restaurações (RIDOLFI, 2012). Assim, é recomendado entender a interação entre o feixe de radiação incidente e a amostra e realizar a calibração correta do equipamento a fim de obter-se resultados de acordo com o esperado (SHUGAR; MASS, 2013; JENKINS, 2005).

Atualmente, EDXRF se tornou uma ferramenta amplamente usada não apenas na identificação, mas também na conservação e manutenção de esculturas feitas com metais e ligas modernas mantidas em ambientes externos, isto é, sujeitas aos efeitos do tempo e do clima. Esculturas de aço, como a "Voltri VII", 1962, de David Smith, em exibição na *National Gallery of Art* em Washington DC, nos EUA, por exemplo, sofrem corrosão quando não são recobertas com pátina ou pinturas protetoras. A análise dos efeitos e produtos de degradação é extremamente útil para estipular um cronograma de manutenção regular das obras, de acordo com a ideia original do artista (PULLEN; HEUMAN, 2020). Apesar de todas as limitações citadas, EDXRF ainda é considerada uma das técnicas mais adequadas para análise de peças arqueológicas e obras de arte. Cada peça é única, e, às vezes, uma pequena informação é o suficiente para esclarecer dúvidas sobre sua origem e

para traçar um plano de restauro. Além disso, espectrômetros modernos estão tornando-se cada vez mais eficientes, fornecendo resultados quantitativos cada vez mais precisos.

### 2.2.2 EMISSÃO DE RAIOS-X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS

A técnica de emissão de raios-X induzidos por partículas (PIXE) surgiu em 1970, e foi proposta por Sven Johansson, no Instituto de Tecnologia de Lund, na Suécia. A técnica é baseada na emissão de fotoelétrons com comprimentos de onda na faixa de raios-X de camadas eletrônicas internas dos átomos do alvo e fornece informações sobre a composição atômica de uma amostra. É comumente usada em conjunto com as técnicas de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) e de análise por reação nuclear (NRA) no estudo de obras de arte e de patrimônio cultural (DRAN et al., 2004). PIXE, a princípio, não é considerada uma técnica inerentemente destrutiva, desde que a corrente elétrica utilizada seja ajustada de acordo com o tipo de peça analisada. Entretanto, dependendo do equipamento empregado, a peça deve ser posicionada dentro de um porta amostra de formato específico e inserida em uma câmara de vácuo. Assim, tanto a necessidade de amostragem, quanto altos valores de corrente elétrica podem tornar a técnica destrutiva.

O princípio da técnica consiste na interação coulombiana entre os íons incidentes e os elétrons presentes nas camadas eletrônicas internas dos átomos que constituem a amostra. Um feixe de partículas energéticas (é comum o uso de prótons, por perderem pouca energia ao penetrarem a amostra (ISHII, 2019), com energia na faixa de 1 - 4 MeV) é irradiado sobre a amostra a ser analisada. Os elétrons das camadas eletrônicas internas dos átomos presentes na amostra são excitados para níveis de maior energia, criando vacâncias nas camadas K (ou L no caso de átomos com maior número atômico). Uma vez que o átomo se encontra instável, elétrons de camadas externas decaem, suprindo as vacâncias na camada ionizada e emitindo fotoelétrons com energia na faixa de raios-X, como ilustrado na Figura 6. Essa energia é característica de cada transição e particular para cada elemento. Os raios-X característicos são então detectados por um detector de estado sólido e convertidos em um sinal elétrico. A saída é um espectro da energia (eV) em função das contagens.

A probabilidade de emissão de raios-X característicos depende tanto do número total de prótons incidentes (expresso em unidade de corrente iônica, mA) quanto da sua energia. Para que uma análise quantitativa apurada seja realizada, é necessário levar em consideração a transferência de energia cinética durante as colisões entre os prótons e os átomos constituintes da amostra. Conforme os prótons incidentes perdem energia ao penetrarem na amostra, a probabilidade de emissão de raios-X característicos diminui. Os fatores necessários para calcular a correção por perda de energia são funções não-lineares dependentes da energia do próton incidente, e portanto precisam ser calculados por softwares de redução de dados.

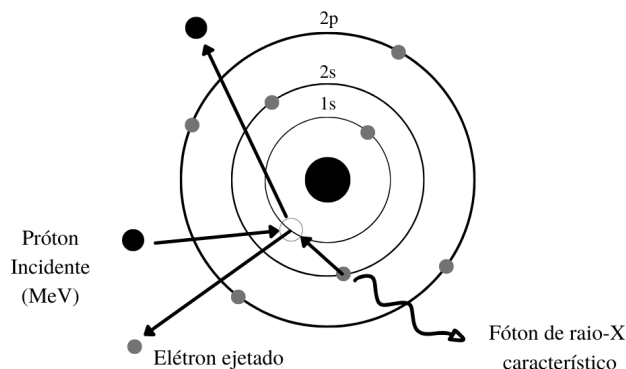


Figura 6 – Figura esquemática representando um átomo irradiado por um feixe de prótons com energia na faixa MeV e a transição eletrônica resultante, cuja energia liberada na forma de um fóton é característica do elemento.

Fonte: A autora

O limite de detecção da técnica é limitado pelo fenômeno chamado "*bremstrahlung*", que é a radiação produzida pela aceleração de uma partícula carregada quando defletida por outra partícula carregada. Nesse caso, o fenômeno ocorre quando um elétron ejetado de um estado ligado é desacelerado por espalhamento coulombiano, gerando um espectro de fundo. Além disso, uma vez que cada elemento possui diferentes linhas de emissão de raios-X, normalmente é usado um filtro absorvedor de radiação (200  $\mu\text{m}$  de alumínio, por exemplo) entre a amostra e o detector, a fim de barrar radiação de baixa energia e permitir a detecção apenas de raios-X com maior energia, evitando a sobreposição dos picos no espectro de saída.

Atualmente, existem diversos softwares para a análise do resultado gerado pela técnica, com diferentes bancos de dados (como GUPIX ou GeoPIXE, por exemplo). No entanto, antes de realizar o ajuste dos picos, é importante descontar o fundo do espectro, e fornecer os parâmetros da medida, como matriz de absorção, transmissão do filtro, energia do feixe incidente, ângulo de incidência do feixe, ângulo sólido e eficiência do detector. A técnica também pode fornecer informação sobre a espessura de um ou mais filmes presentes na amostra, além da concentração elementar, medindo-se a intensidade dos picos do espectro em conjunto com o uso de padrões (WANG, 2009).

### 2.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um tipo de microscopia na qual elétrons de alta energia (2 keV a 1000 keV) varrem a superfície de uma amostra, e ao interagirem com a matéria, geram diferentes sinais que fornecem uma imagem ampliada da amostra. MEV possui uma alta resolução em comparação a microscópios ópticos, na faixa de 1 a 5 nm. Além disso, a técnica é capaz de formar imagens com aparência tridimensional e combinar simultaneamente a análise microestrutural e química de diversos tipos de amostras condutoras. É interessante observar que MEV pode ser utilizada para análise de materiais biológicos, desde que as amostras sejam preparadas corretamente. MEV é considerada uma técnica de análise destrutiva.

O primeiro microscópio de varredura foi construído por Knoll, em 1935, com um limite de resolução de apenas 100  $\mu\text{m}$ . Em 1942, Zworykin mostrou que elétrons secundários forneciam um contraste topográfico, e usando um pré amplificador da corrente proveniente dos elétrons secundários, alcançou uma resolução de 50 nm. Já em 1963, Pease e Nixon, com o uso de 3 lentes magnéticas e um detector Everhart–Thornley (ETD) construíram um protótipo de MEV que foi usado como base para a criação do primeiro microscópio de varredura comercial, o "*Cambridge Scientific Instruments Mark I, Stereoscan*", em 1965 (BOGNER et al., 2007).

O princípio físico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura é baseado na interação entre os elétrons e a matéria em uma câmara de alto vácuo. Um feixe de elétrons é gerado através de uma fonte e incidido continuamente sobre uma amostra, realizando uma "varredura" da sua superfície.

Quando o feixe de elétrons incidentes, ou primários, interage com o material do qual é feita a amostra, podem ocorrer diversos fenômenos, dos quais, dois são os responsáveis pela formação da imagem. O primeiro é a interação com os núcleos dos átomos que compõem o material, que dá origem ao espalhamento elástico, isto é, os elétrons primários são defletidos sem perda de energia. Já no segundo, a interação se dá entre os elétrons primários e os elétrons orbitais dos átomos que compõem a amostra, e ocorrem espalhamentos inelásticos, ou seja, os elétrons incidentes transferem parte de sua energia e momento na colisão, excitando os elétrons orbitais e gerando elétrons secundários, que por sua vez, também irão interagir com o material. Os elétrons incidentes perdem energia ao penetrar na amostra e interagirem com o material. O volume no qual ocorrem esses fenômenos é chamado de "volume de interação" e tem um formato de gota (Figura 7), que varia de acordo com a energia do feixe incidente, densidade da amostra e número atômico dos átomos que compõem a amostra. Tanto os elétrons secundários (menor energia) gerados quanto os elétrons retroespalhados (maior energia) retornam à superfície da amostra e são detectados por diferentes detectores.

São considerados elétrons secundários aqueles que têm energias menores que 50 eV. Eles produzem imagens com alta resolução espacial por escaparem majoritariamente

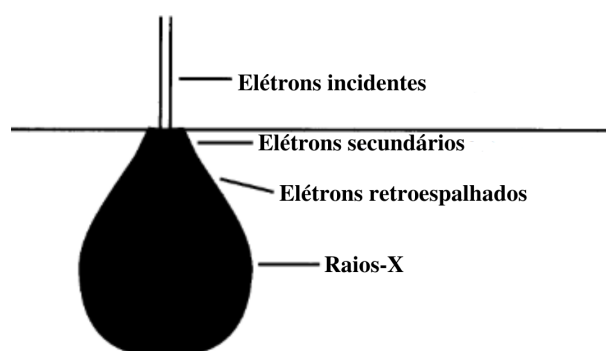


Figura 7 – Representação esquemática do volume de interação e das regiões de onde são emitidos os elétrons secundários e retroespalhados.

Fonte: (GOLDSTEIN et al., 2017)

da superfície da amostra, e fornecem informações topográficas. Os elétrons retroespalhados detectados não são tão numerosos quanto os secundários, mas possuem maior energia. As imagens formadas a partir desses elétrons possuem uma resolução menor por serem provenientes de uma área mais profunda da amostra e fornecem informações sobre a sua composição química. De modo geral, elementos com maior número atômico geram um maior contraste. Os elétrons retroespalhados também podem fornecer informações cristalográficas sobre a amostra, uma vez que é possível ocorrer canalização (elétrons passam por canais da amostra, aumentando a razão sinal-ruído).

Além disso, durante a interação entre o feixe incidente e a amostra pode ocorrer a emissão de raios-X característicos de todo o volume de interação e de elétrons Auger, de regiões próximas a superfície. Ambos os sinais podem fornecer informações sobre a composição química da amostra (GOLDSTEIN et al., 2017).

#### 2.2.4 ESPETROSCOPIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, ou EDX, é uma técnica de análise quantitativa que fornece a composição de diferentes materiais, usualmente utilizada em conjunto com a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Com essa técnica, é possível a detecção de elementos traços (com concentração entre 0,01 e 0,001) e elementos com baixo número atômico (B, C, O, N e F) com boa resolução espacial. Sistemas modernos também permitem a realização de um mapeamento quantitativo da composição elementar de uma amostra (NEWBURY; RITCHIE, 2019). O único pré-requisito é que a amostra

seja condutora. Em casos de análise de materiais orgânicos, por exemplo, é necessário recobrir a amostra com algum elemento metálico (geralmente Au).

O princípio físico da técnica consiste em um feixe de elétrons monoenergéticos incidindo em uma amostra e excitando elétrons de camadas eletrônicas internas dos átomos que compõem o material. Esses elétrons são ejetados, criando lacunas, e o átomo então se encontra instável. Para retornar ao estado de mais baixa energia, elétrons de camadas eletrônicas mais externas decaem a fim de suprir a lacuna, liberando energia. Essa energia está na faixa de comprimentos de onda de raios-X do espectro eletromagnético, e é característica de cada elemento e de cada transição, sendo conhecida como energia característica, ou raios-X característicos.

Os principais componentes de um sistema EDX são a fonte de elétrons (onde o feixe de elétrons, com tensão variando entre 5 kV e 30 kV, é colimado por um sistema de lentes eletromagnéticas), um detector de raios-X (geralmente são usados detectores de estado sólido, que convertem o sinal em uma corrente elétrica), um processador e um analisador. O resultado da análise é um espectro de contagens em função da energia. A fim de realizar uma medida quantitativa, é necessário comparar a intensidade dos picos de raios-X característicos com os picos de diferentes elementos em padrões certificados, considerando efeitos de matriz (LLOVET et al., 2021).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram usados como substratos um total de 13 amostras circulares de aço API 5CT Q125, cuja composição, de acordo com a norma API (American Petroleum Institute) 5CT, está apresentada na [Tabela 3](#). As amostras foram usinadas no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e têm 2,5 cm de diâmetro e 1 mm de espessura. A fim de confirmar os dados descritos na norma, a composição e microestrutura das amostras foram investigadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX).

Tabela 3 – Composição em fração mássica (máxima) das amostras de aço de acordo com a norma API 5CT.

Elemento	Quantidade (%mm)
C	0,35
Mn	1,35
Mo	0,85
Cr	1,50
Ni	0,99
P	0,02
S	0,01

Fonte: ([AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2010](#))

Todas as amostras foram lixadas em uma das faces com lixas d'água de carbetto de silício com granulações 80, 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, da marca Klingspore. Pouco antes da eletrodeposição, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulação de 4  $\mu\text{m}$  e em seguida, com pasta de diamante com granulação de 1  $\mu\text{m}$ , ambas da marca Fortel. Para tal, foi utilizada uma politriz DP-10 da marca Struers, adquirida da empresa Panambra. Por fim, as amostras foram limpas com álcool etílico 70%. Todo o processo de preparação das amostras foi realizado no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LABECORR), parte do Departamento de Físico-Química da UFRGS.

Após o processo de limpeza, as amostras foram devidamente guardadas em porta amostras e identificadas, prontas para passarem pelos processos de eletrodeposição. É importante salientar que uma das amostras não passou por nenhum processo de eletrodeposição, sendo considerada um "controle", isto é, uma amostra padrão do substrato de aço carbono que foi analisada e usada para comparação de resultados.



### 3.2 DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Um total de 6 amostras, previamente preparadas como descrito na seção 3.1, passaram por um processo de niquelação.

A primeira etapa foi a preparação da solução usada como eletrólito. Todos os reagentes descritos na Tabela 4 foram pesados em uma balança de alta precisão (Sartorius, modelo BL 210 S, capacidade de leitura de 0,0001 g). Foi necessário usar uma chapa de aquecimento e um agitador durante 2 horas para que todos os sais fossem dissolvidos no solvente (1L d'água). EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) foi adicionado diretamente no béquer, previamente a niquelação, com o objetivo de tornar o sistema mais estável. A solução foi então armazenada em um balão volumétrico.

Tabela 4 – Composição e características físicas da solução utilizada no processo de niquelação.

Componente	Quantidade
Sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	280 g/L
Cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	30 g/L
Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	35 g/L
Sulfato de sódio ( $\text{NaSO}_4$ )	50 g/L
EDTA	0,1 g/L
Temperatura	50 °C
pH	5
Densidade de corrente no cátodo	2 A/dm <sup>2</sup>

Fonte: A autora

O circuito foi montado no LABECORR, e consiste em um béquer contendo o eletrólito, posicionado sobre uma chapa de aquecimento, um termômetro para o controle da temperatura do sistema, uma fonte de corrente, um eletrodo de níquel com 99,9% de pureza, a amostra e fios de cobre para as conexões. A amostra foi inserida em um porta-eletrodo com diâmetro de 1,2 cm, resultando em uma área circular de 1,13 cm<sup>2</sup> para deposição de Ni.

Um esquema do sistema eletrolítico pode ser observado na Figura 8. De acordo com a imagem, o terminal positivo da fonte de corrente foi conectado com o eletrodo de níquel, que atua como o ânodo do sistema. Já o terminal negativo da fonte foi conectado com a amostra, que atua como o cátodo do sistema. A corrente no circuito foi de aproximadamente 22,60 mA, e o sistema foi aquecido a 50°C.

As amostras foram submetidas ao processo de eletrodeposição por períodos variando de 5 a 60 minutos a fim de obter revestimentos com diferentes espessuras, estimadas através da equação abaixo:

$$t = \frac{MIT}{n\rho AF} \quad (10)$$

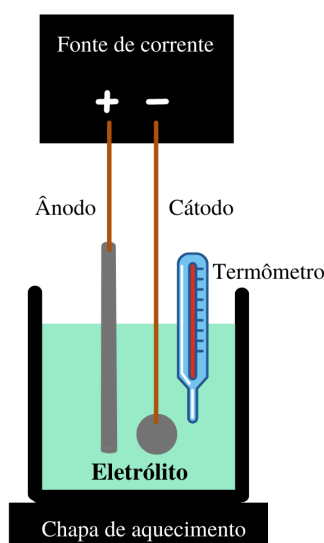


Figura 8 – Desenho esquemático do sistema eletrolítico utilizado para realizar o processo de eletrodeposição de Ni.

Fonte: A autora.

Onde  $t$  é a espessura ( $\mu\text{m}$ ),  $M$  é a massa molar do níquel ( $58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $I$  é a corrente que passa pelo circuito ( $0,0226 \text{ A}$ ),  $T$  é o tempo de deposição de cada amostra (s),  $n$  é o número de elétrons,  $\rho$  é a densidade volumétrica do níquel ( $8,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $A$  é a área sobre a qual o metal será depositado ( $\text{dm}^2$ ) e  $F$  é a constante de Faraday ( $26,799 \text{ A}\cdot\text{h}$  ou  $96485,34 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A Tabela 5 mostra as espessuras estimadas para cada intervalo de tempo.

Tabela 5 – Espessura estimada do revestimento de níquel de acordo com o tempo de deposição.

Amostra	Tempo (minutos)	Espessura estimada ( $\mu\text{m}$ )
1Ni	5	$2,04 \pm 0,44$
2Ni	10	$4,08 \pm 0,88$
3Ni	20	$8,18 \pm 1,77$
4Ni	30	$12,29 \pm 2,65$
5Ni	45	$18,44 \pm 3,98$
6Ni	60	$24,58 \pm 5,31$

Fonte: A autora

### 3.3 DEPOSIÇÃO DE CROMO

6 amostras previamente preparadas como descrito anteriormente na seção 3.1 passaram por um processo de cromação no Laboratório LABECORR da UFRGS, de

acordo com as orientações da professora Jane Zoppas Ferreira (Escola de Engenharia, UFRGS).

A composição da solução utilizada como eletrólito está descrita na [Tabela 6](#). Foram preparados apenas 400 ml de solução, seguindo composição do banho Sargent.

Tabela 6 – Composição e características físicas da solução utilizada no processo de cromação.

Componente	Quantidade
Óxido de cromo VI ( $\text{CrO}_3$ )	250 g/L
Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	2,5g/L
Água destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ )	400 mL
Temperatura	25 °C
pH	1
Densidade de corrente no cátodo	4,38 A/dm <sup>2</sup>

Fonte: A autora

O circuito usado na eletrodeposição é bastante similar ao empregado para a eletrodeposição de níquel, como descrito na seção anterior, e o processo de cromação também foi realizado no LABECORR. Foi utilizado um eletrodo inerte de platina com 99,9% de pureza. A amostra foi inserida em um porta-eletrodo com diâmetro de 1,2 cm, resultando em uma área circular de 1,13 cm<sup>2</sup> para deposição de Cr. As deposições foram feitas à temperatura ambiente (cerca de 25°C) e não foi necessário manter a agitação.

A [Figura 9](#) ilustra o sistema eletrolítico descrito. De acordo com a imagem, o terminal positivo da fonte de corrente foi conectado com o eletrodo de Pt, que atua como o ânodo do sistema. O terminal negativo da fonte foi conectado com a amostra, que atua como o cátodo do sistema. A corrente no circuito foi de aproximadamente 49,53 mA.

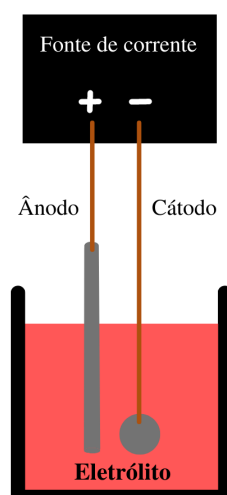


Figura 9 – Desenho esquemático do sistema eletrolítico utilizado para realizar o processo de eletrodeposição de Cr.

Fonte: A autora.

As amostras foram submetidas ao processo cromação pelos tempos de 5 a 60 minutos a fim de obter revestimentos com diferentes espessuras, também estimadas pela Equação (10) e listadas na Tabela 7. Os valores usados no cálculo foram a massa molar do cromo, 51,9 g/mol, e a densidade volumétrica do cromo, 7,1 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 7 – Espessura estimada do revestimento de cromo de acordo com o tempo de deposição.

Amostra	Tempo (minutos)	Espessura estimada ( $\mu\text{m}$ )
1Cr	5	$3,28 \pm 0,30$
2Cr	10	$6,57 \pm 0,60$
3Cr	20	$13,15 \pm 1,31$
4Cr	30	$19,72 \pm 2,02$
5Cr	45	$29,58 \pm 2,92$
6Cr	60	$39,45 \pm 3,93$

Fonte: A autora

### 3.4 ANÁLISE POR EDXRF

Foram analisadas pela técnica de EDXRF um total de 13 amostras. 6 foram revestidas com níquel em uma das faces, e outras 6 com cromo, também em uma das faces, pelos tempos 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos. A outra amostra analisada foi considerada o "padrão", isto é, não recebeu nenhum revestimento. Para tanto, foi utilizado o espectrômetro Niton XL3t GOLDD+ da Thermo Fisher Scientific (Figura 10). O sistema engloba um

tubo de raios-X que opera com voltagem variando entre 6 kV e 50 kV e até 200  $\mu$ A de corrente, e contem um ânodo de Ag; um detector do tipo GOLDD<sup>TM</sup> (Geometrically Optimized Large Area Drift Detector, que pode detectar o sinal de elementos entre Mg e U, com resolução de até 185 eV e limite de detecção de 10 ppm); uma câmera CCD e três filtros (um chamado faixa principal, usado para a análise de elementos como Fe e Ni, um chamado faixa baixa, usado para análise de materiais que contenham Cr, e o último, chamado faixa leve).

Foram realizadas três medidas simultâneas de cada amostra, pelo tempo de 50 s cada, com o uso do filtro faixa principal tanto para as amostras revestidas com Ni quanto com Cr, denominadas A, B e C. As amostras foram limpas com álcool etílico 70% logo antes das medidas e não foi necessário qualquer outro processo de preparação. Uma vez que esse espectrômetro não permite a seleção de voltagem e corrente independentemente, foi selecionado o modo "Metais em Geral" para a análise das amostras. O feixe de raios-X incidente possui um diâmetro de 8 mm. A calibração do equipamento é feita periodicamente usando materiais certificados<sup>1</sup>, desse modo, não foi necessária uma calibração prévia às medidas. As amostras foram posicionadas no equipamento manualmente, com o auxílio de uma câmera. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da UFRGS. Como resultado, foi obtido o espectro e a análise composicional quantitativa de cada amostra.



Figura 10 – Foto representativa do espectrômetro utilizado.

Fonte: (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2022)

O ajuste dos dados e a deconvolução dos espectros foram realizados pelo software PyMca v. 5.6.7 (SOLÉ et al., 2007). A fim de realizar o ajuste dos dados, através do método de "parâmetros fundamentais" (Anexo A), é necessário fornecer algumas informações sobre o

<sup>1</sup>Materiais certificados utilizados para calibração periódica do equipamento: TIN CHECK SAMPLE (MBH Analytical Ltd), Al Alloy Sample (Al 6061 195-020C ThermoScientific), SS-CRM N<sup>o</sup> 483/1 HIGH SPEED TOOL STEEL, SS-CRM N<sup>o</sup> 485/1 HIGH SPEED TOOL STEEL, SS-CRM N<sup>o</sup> 486/1 HIGH SPEED TOOL STEEL, SS-CRM N<sup>o</sup> 487/1 HIGH SPEED TOOL STEEL, BCS/SS-CRM N<sup>o</sup> 421 LOW TUNGSTEN STEEL, BCS/SS-CRM N<sup>o</sup> 422 LOW TUNGSTEN STEEL, BCS/SS-CRM N<sup>o</sup> 423 LOW TUNGSTEN STEEL, BCS/SS-CRM N<sup>o</sup> 424 LOW TUNGSTEN STEEL e BCS/SS-CRM N<sup>o</sup> 474 STAINLESS STEEL.

sistema. Uma vez que os fabricantes não divulgam muitas informações sobre o equipamento, as suas características foram definidas com base em características gerais de espectrômetros descritos na literatura (BEZUR et al., 2020; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2001). Considerou-se que os raios-X característicos provenientes das amostras foram atenuados por um filtro Mylar de 0,0004 cm de espessura (utilizado pelo laboratório LACOR), 1 cm de ar, uma janela de Be com 0,002 cm de espessura e pelo próprio detector de Si com espessura de 0,5 cm, de acordo com os valores *default* fornecido pelo software. A amostra foi definida como sendo multicamada. Os ângulos do feixe incidente e de saída dos raios-X característicos foram definidos como 45° e 30°, respectivamente, de acordo com o desenho esquemático presente na descrição da patente do equipamento. A área ativa do detector, como informada pelo fabricante, é de 0,25 cm<sup>2</sup>.

Apesar de o substrato ser composto por uma liga de Fe, C, e quantidades traço de elementos como Cr, Nb e Mo, a matriz foi definida como contendo apenas Fe. Assim, todas as contagens dos sinais de Ni ou Cr são consideradas proveniente dos filmes metálicos depositados sobre o substrato e as contagens dos elementos restantes, como parte da composição da matriz. A calibração dos espectros foi feita a partir das energias dos picos K $\alpha$  de Fe, Ni, Cr e Mo. A função "SNIP" foi usada para modelar e descontar o background. Também foi necessário levar em consideração no ajuste o efeito de excitação secundária.

### 3.5 ANÁLISE POR MEV E EDX

Foi realizada a análise de superfície por MEV de 6 amostras (2Ni, 4Ni, 2Cr, 4Cr, padrão e ânodo de Ni) e análise por EDX de 5 amostras (2Ni, 2Cr, 4Cr, padrão e ânodo de Ni) a fim de avaliar a deposição de níquel e de cromo nas amostras, bem como os processos de preparação de amostra, e obter uma análise composicional tanto dos revestimentos quanto do eletrodo usado no processo de niquelação. As medidas foram realizadas no LAMEF (Laboratório de Metalurgia Física) da UFRGS, com o microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVOM 10, operando a 20 kV e 2,709 A, em alto vácuo (aproximadamente 10<sup>-6</sup> torr) e detecção de elétrons secundários. Para a análise elementar por EDX, foi empregado um detector do tipo SDD (Silicon Drift Detector) para detecção de raios-X característicos. A distância entre o detector e a amostra (ou *working distance*) foi de 9,5 mm. Como resultado, foram obtidas imagens da superfície e análise elementar quantitativa das amostras citadas.

Também foram analisadas pela técnica, as seções transversais de 4 amostras (1Ni, 4Ni, 1Cr e 6Cr) a fim de determinar-se a espessura real dos depósitos. Cada amostra contendo filme de níquel foi recoberta por uma camada de resina (Araldite) a fim de aprisionar o filme metálico ao substrato e evitar que ele descole ou se quebre durante o corte. As amostras de cromo foram cobertas com a resina e coladas a uma amostra padrão, formando uma interface aço - filme de cromo - resina - aço, antes de serem cortadas. A diferença no processo de preparo das amostras se deve ao fato de os filmes de cromo serem

mais quebradiços que os de níquel. Após 24 horas de secagem em condições de pressão e temperatura ambiente, cada amostra foi encaixada em uma morsa e cortada ao meio com uma serra de ourivesaria tamanho 1. A região do corte transversal foi lixada com lixas de SiC com granulação 600 e 1200, e, após, polidas com pasta de diamante com granulação de 4  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente, a fim de obter-se uma imagem clara das interfaces substrato/filme metálico e filme metálico/resina. As amostras de cromo foram as últimas a passarem pelo processo de preparação da seção transversal e foram analisadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL, UFRGS), com um equipamento MEV/EDX Phenom - ProX.

### 3.6 ANÁLISE POR PIXE

Neste trabalho, foram investigadas as camadas de níquel e cromo depositadas sobre os substratos de aço-carbono. Foram analisadas pela técnica de PIXE um total de 6 amostras: uma delas, chamada "padrão", de aço carbono que não contém nenhum revestimento, as amostras chamadas 1Cr, 4Cr, 1Ni e 4Ni. A última amostra analisada foi um padrão certificado NIST de aço (BCS/SS-CRM 387/1 NIMONIC 901 ALLOY). Para tanto, foi utilizado feixe de prótons com 2 MeV de energia. O feixe incidente tem uma abertura de 1,5 mm<sup>2</sup>. A corrente e a tensão do sistema eram de 0,1 A e 7,4 kV, respectivamente. O detector do equipamento (SDD SiLi) possui resolução de 162,5 eV na linha de energia de 5,9 keV. A aquisição de cada espectro foi realizado por 300 s. Essas medidas foram realizadas com o acelerador HVEE Tandetron 3MV, disponibilizado pelo laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS e sob supervisão do professor Johnny Dias.

O software GUPIXWIN v. 2.2.0 foi utilizado para a análise dos dados. Para tanto, as amostras foram definidas como contendo uma matriz composta por Fe e outros elementos em baixa quantidade (a partir das concentrações elementares obtidas com a medida EDXRF da amostra chamada "padrão", composta apenas por uma liga de aço-carbono sem nenhum revestimento) e um revestimento contendo apenas Ni ou Cr. A calibração canal versus energia do software foi feita a partir da análise de uma amostra de aço padrão certificado NIST (aqui identificada como CRM, *certified reference material*), fornecido pelo Laboratório de Implantação Iônica.

#### 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na imagem MEV abaixo, pode-se observar a superfície da amostra padrão. A superfície da amostra ilustrada na [Figura 11](#) não possui nenhum tipo de revestimento, e pode-se notar pequenos defeitos, resultado do polimento com pasta de diamante. Esses orifícios podem dar origem à bolhas durante a eletrodeposição, influenciando na qualidade dos revestimentos metálicos. Referente a análise qualitativa por EDX da superfície da amostra padrão, foi realizada uma comparação entre a composição elementar da liga e as informações que constam na norma do aço API 5CT Q125. Foram observados sinais correspondentes a Fe e C, com maior intensidade, e Ni, Cr, Nb e Mo, com menor intensidade, indicando pouca quantidade desses elementos na liga. A composição elementar do aço difere em parte com o listado na norma.

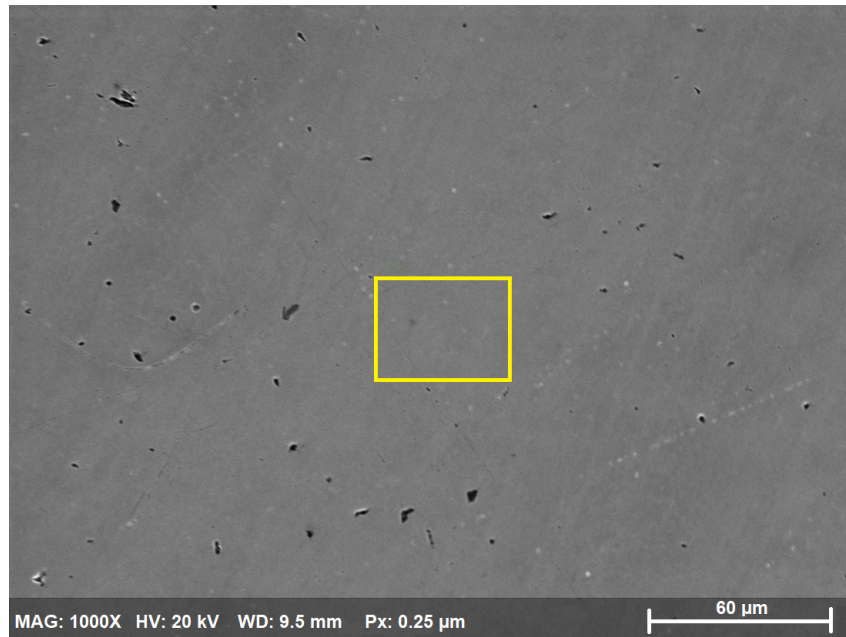


Figura 11 – Imagem obtida através da técnica de MEV da amostra chamada de "padrão", isto é, amostra de aço API 5CT Q125, que passou pelos processos de preparação metalográfica (abrasão e polimento) e não recebeu nenhum revestimento. A imagem mostra a superfície da amostra com uma ampliação de 1000x. A área em destaque representa o local onde foi feita a varredura por EDX.

Foram realizadas medidas MEV/EDX na superfície das amostras 2Ni e 2Cr. Em relação ao revestimento metálico da amostra 2Ni, [Figura 12 a\)](#), pode-se observar um recobrimento não-homogêneo, contendo alguns defeitos. A [Figura 12 b\)](#) mostra a ampliação de uma região com foco no defeito, decorrente da provável formação de bolhas durante a eletrodeposição. A fim de avaliar a deposição de Ni nas bordas dos defeitos e em áreas homogêneas, foram analisadas algumas regiões na superfície com EDX, numeradas de 1 a 5 ([Figura 13](#)). Os valores obtidos de porcentagem em massa dos elementos Fe e Ni



estão listados na [Tabela 8](#). A partir dos dados apresentados na tabela, pode-se concluir que a região fora do defeito é composta, basicamente, por níquel, indicando um depósito bastante homogêneo. Observando os pontos 2 e 3, dentro do defeito, percebe-se que apenas o sinal do ferro é detectado. A princípio pode-se supor que, de fato, uma bolha tenha se formado nessa região, impedindo que átomos de Ni fossem depositados na superfície do substrato. Os pontos 4 e 5 indicam uma região interfacial entre a bolha e a solução eletrolítica, pois a deposição de níquel não é homogênea.

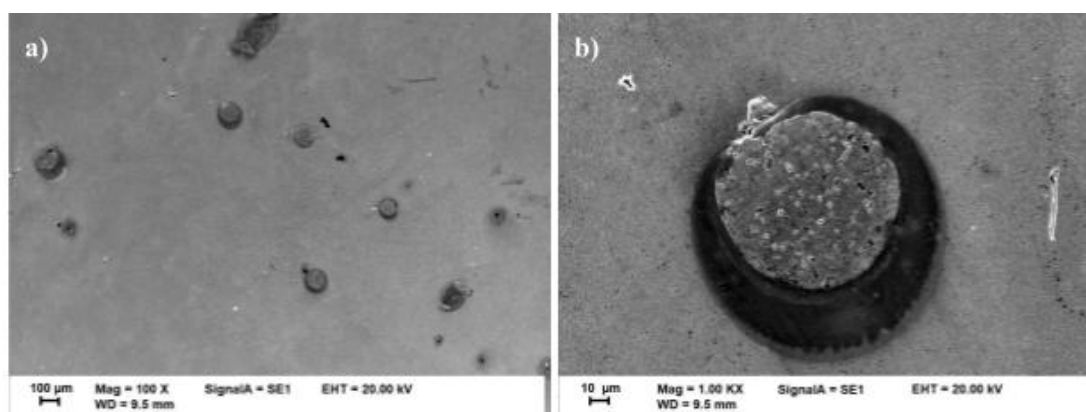


Figura 12 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 2Ni após a deposição de níquel. A imagem a) mostra uma ampliação de 100x da superfície, e pode-se observar a presença de defeitos no depósito. A imagem b) foca no defeito com uma ampliação de 1000x.

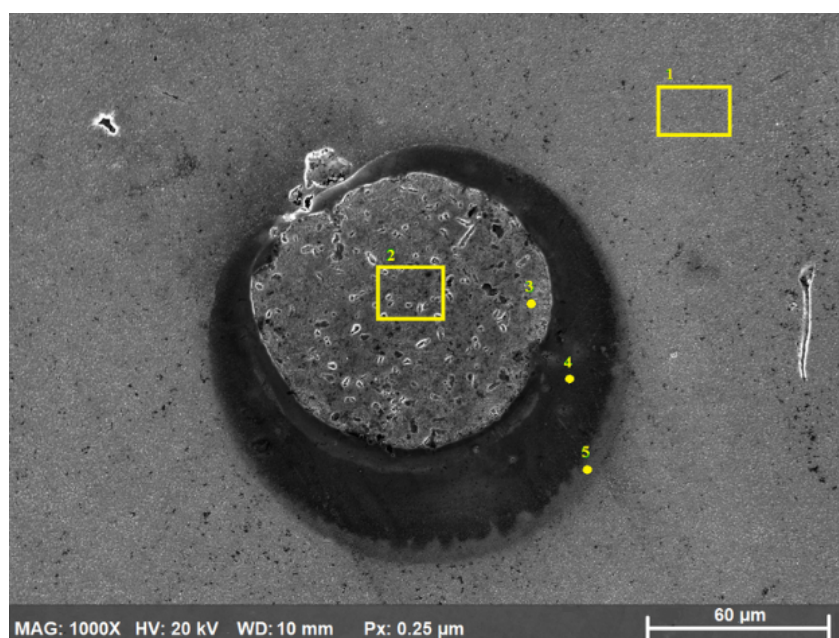


Figura 13 – Imagem das regiões da superfície da amostra 2Ni onde foram realizadas as análises de EDX, numeradas de 1 a 5.

Já nas figuras referentes a amostra 2Cr, na [Figura 14](#) é possível perceber um revestimento não-uniforme, poroso e rugoso. A superfície da amostra foi varrida com o uso

Tabela 8 – Composição da superfície recoberta com níquel da amostra 2Ni obtida a partir da técnica de EDX.

Ponto/Área	% em massa Fe	% em massa Ni
1	4,09	95,01
2	99,84	0,16
3	99,89	0,11
4	7,88	92,12
5	5,40	94,85

Fonte: A autora

da técnica EDX a fim de determinar-se locais onde o revestimento exhibe falhas. Os pontos em azul indicam a presença de cromo, isto é, onde o revestimento é espesso o suficiente para que não seja detectado sinal do substrato. Já os pontos em vermelho são referentes ao sinal do ferro (maior parte da composição do substrato), evidenciando áreas em que não há depósito de cromo. Assim, é possível inferir que o revestimento é bastante heterogêneo e pouco denso.

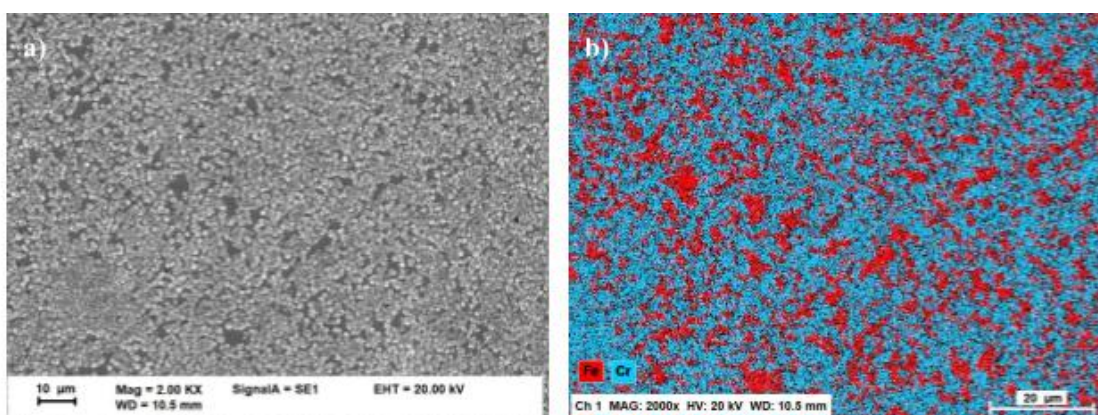


Figura 14 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 2Cr após a deposição de cromo. A imagem a) mostra uma ampliação de 2000x da superfície, e pode-se observar um depósito heterogêneo e pouco denso. A imagem b) mostra o resultado da varredura feita com a técnica de EDX da superfície da amostra. Os pontos em azul representam o Cr e os pontos em vermelho representam o Fe.

Na [Figura 15](#) e [Figura 16](#), pode-se perceber uma cobertura mais homogênea de ambos os filmes, como o esperado, uma vez que o tempo de deposição das amostras 4Ni e 4Cr foi maior (30 minutos), e o revestimento é mais espesso.

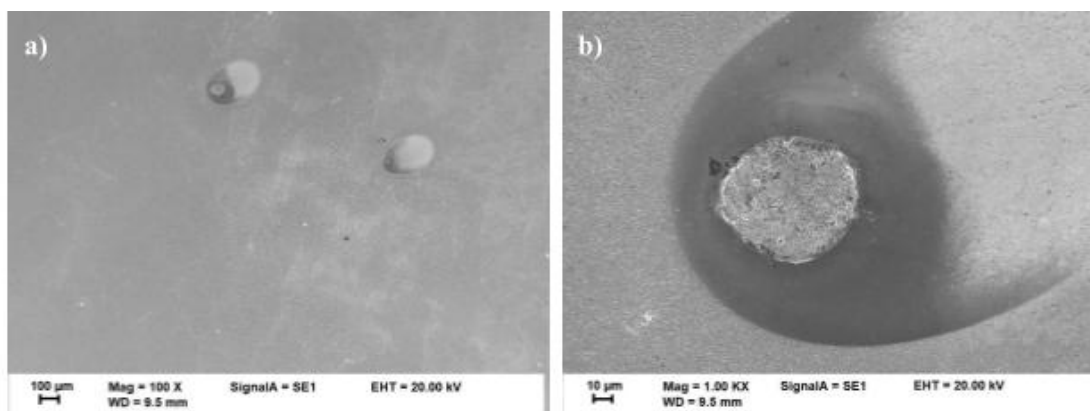


Figura 15 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 4Ni após a deposição de níquel. A imagem a) mostra uma ampliação de 100x da superfície, e pode-se observar a presença de defeitos no depósito. A imagem b) foca no defeito com uma ampliação de 1000x.

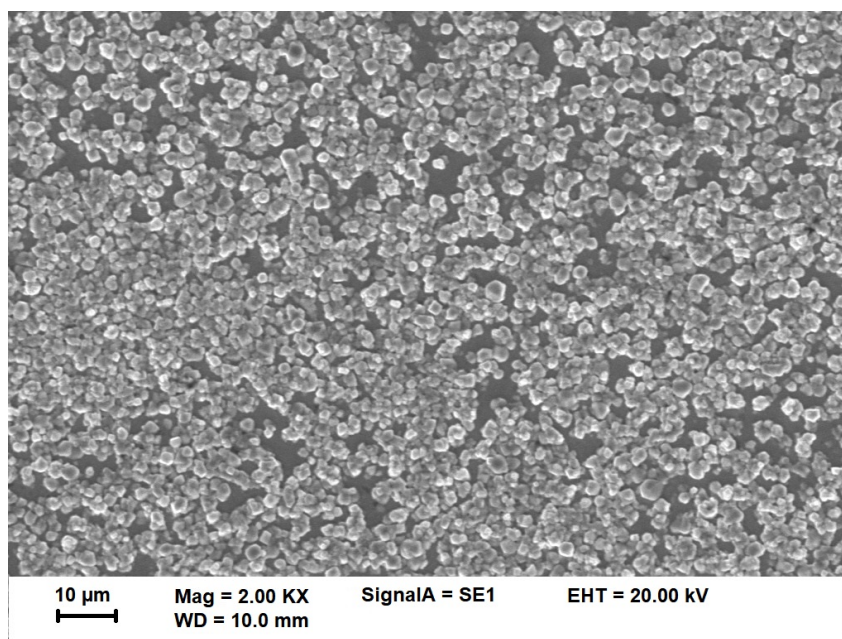


Figura 16 – Imagens obtidas através da técnica de MEV da superfície da amostra 4Cr após a deposição de cromo. A imagem mostra uma ampliação de 2000x da superfície, e pode-se observar um depósito heterogêneo.

No contexto proposto, a não-homogeneidade dos filmes metálicos não é considerada um ponto necessariamente negativo. Obras de arte e de patrimônio cultural geralmente não possuem revestimentos homogêneos ou completamente livre de defeitos, uma vez que a maioria das deposições são conduzidas de forma caseira ou industrial. Assim, as amostras utilizadas nos experimentos conduzidos nesse trabalho tem maior chance de retratar uma peça real.

Todas as amostras mencionadas nesse trabalho foram analisadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. Foram feitas 3

medidas simultâneas de cada amostra, incluindo a padrão, aqui chamadas A, B e C. A técnica fornece como saída um espectro da energia dos raios-X característicos em função da intensidade dos picos. Os dados obtidos com a técnica foram analisados quantitativamente pelo software PyMca (SOLE *et al.*, 2007). Conforme mencionado na seção 3.4, o substrato foi definido como contendo apenas Fe. Assim, todas as contagens dos sinais de Ni ou Cr são consideradas proveniente dos filmes metálicos e as contagens dos elementos restantes, como parte da composição do substrato. Também foi considerado no ajuste o efeito de excitação secundária. Isso ocorre quando raios-X característicos emitidos de algum elemento são absorvidos por outros elétrons de caroço dos átomos presentes no material analisado durante sua trajetória e acabam não sendo contabilizados, induzindo um erro nas contagens relativas ao sinal desse elemento. O resultado dos ajustes dos picos podem ser observados no [Apêndice B](#). Todos os gráficos foram feitos com o software OriginLab.

A partir do ajuste dos picos, o programa PyMca fornece a composição e concentração elementar da amostra analisada através do método de parâmetros fundamentais. Na [Tabela 15](#) e [Tabela 16](#), é possível analisar a média simples das concentrações elementares das medidas A, B e C para cada amostra analisada e compará-las com os valores fornecidos pelo espectrômetro, apresentados na [Tabela 17](#) e [Tabela 18](#) ([Apêndice C](#)).

Os elementos Sb, Sn, W e Si detectados em baixa quantidade pelo espectrômetro não foram identificados pelo software. A energia dos raios-X característicos da linha  $K\alpha$  do Si e da linha  $L\alpha$  do Sb e Sn são muito baixas e o sinal referente a esses elementos acabam sendo considerados como parte das contagens de fundo. Por outro lado, o software identificou o sinal de Ag, ao contrário do espectrômetro. Esses picos podem ser referentes ao fenômeno de espalhamento Rayleigh (espalhamento coerente), onde fótons do feixe incidente (fonte de raios-X do espectrômetro possui ânodo de Ag) interagem com elétrons de orbitais externos dos átomos que compõem a amostra e são espalhados sem perda de energia. Sinais de espalhamento com baixa intensidade são esperados de amostras cuja matriz seja composta por elementos com números atômicos mais altos (como Fe, por exemplo). Em relação aos elementos Fe e Ni ou Cr, as concentrações calculadas por ambos os métodos são similares. Quanto às concentrações dos demais elementos presentes na liga que compõe o substrato, existem pequenas diferenças entre os valores calculados pelo espectrômetro e pelo software PyMca.

A [Figura 17](#) e a [Figura 18](#) ilustram a relação entre a concentração de Fe, e de Ni e Cr, respectivamente, incorporados em cada amostra. É possível observar que a concentração de cromo e níquel aumenta e a concentração de ferro diminui de acordo com o tempo de deposição, como o esperado. Isso ocorre porque conforme mais níquel e cromo são depositados na superfície, mais espesso se torna o filme metálico. Como EDXRF é uma técnica de superfície, conforme a camada superior fica mais espessa, menos raios-X característicos do ferro (ou de qualquer elemento que compõe a matriz) chegam ao detector e são contabilizados. Assim, as contagens relativas ao sinal do ferro diminuem.

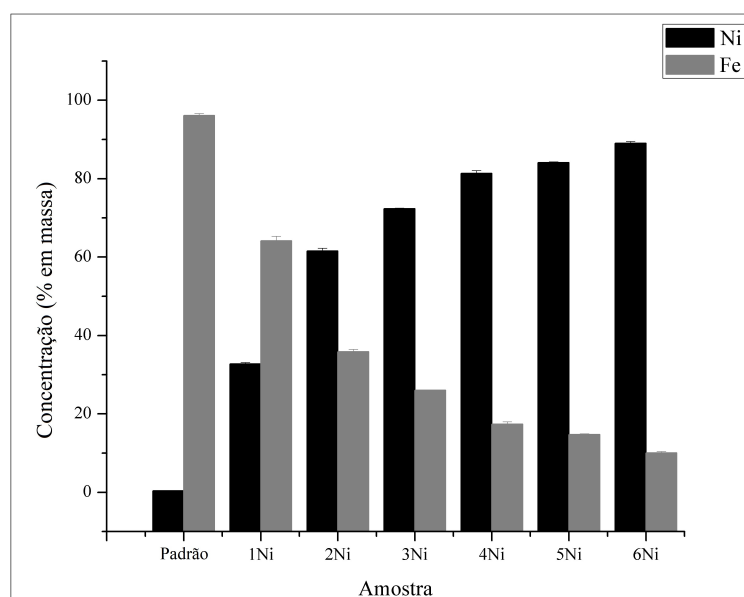


Figura 17 – Gráfico da comparação entre a concentração de Fe e Ni calculados pelo software PyMca após o ajuste dos espectros. Conforme o tempo de deposição aumenta, a concentração de Ni também aumenta, indicando um filme mais espesso.

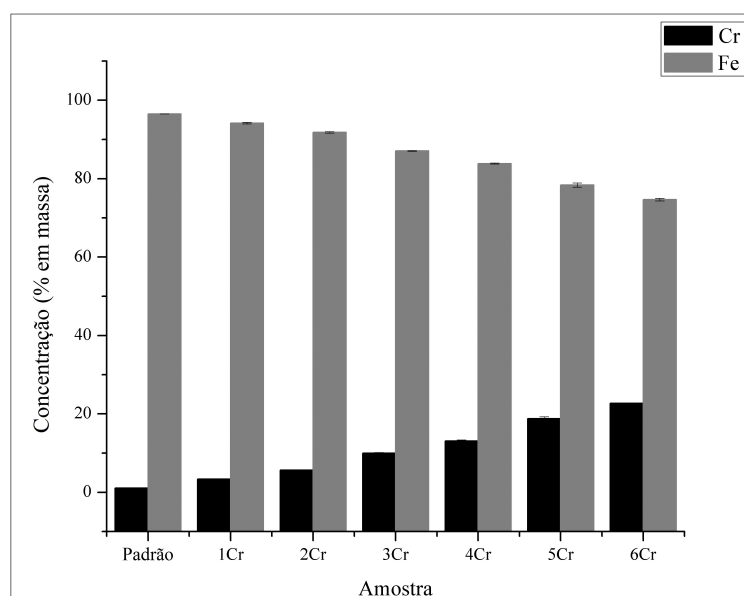


Figura 18 – Gráfico da comparação entre a concentração de Fe e Cr calculados pelo software PyMca após o ajuste dos espectros. Conforme o tempo de deposição aumenta, a concentração de Cr também aumenta, indicando um filme mais espesso.

Foi possível estimar a espessura das camadas de cromo e níquel depositadas sobre o substrato de aço carbono a partir da atenuação sofrida pelos seus raios-X característicos durante o trajeto até o detector. De acordo com [Cesareo et al. \(2013\)](#), é possível inferir a estrutura e a espessura de materiais bicamada ou multicamada a partir da razão entre a

intensidade dos sinais  $K\alpha/K\beta$  ou  $L\alpha/L\beta$  de elementos presentes no material. Esses valores são tabelados, e facilmente calculados para amostras infinitamente finas, mas, em filmes espessos, os valores tendem a variar de acordo com a espessura do filme.

Nesse trabalho, a intensidade relativa dos picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  dos elementos Cr, Fe e Ni foram obtidas através do software PyMca e a razão entre as intensidades dos picos foi calculada. A fim de calcular a espessura das camadas metálicas depositadas foram utilizadas as seguintes equações:

$$\frac{K\alpha}{K\beta} = \left( \frac{K\alpha}{K\beta} \right)_{thin} \cdot \left( \frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_0 + \mu_1} \right) \cdot \frac{1 - e^{(\mu_0 + \mu_1)t}}{1 - e^{(\mu_0 + \mu_2)t}} \quad (11)$$

$$\mu = \mu_m \cdot \rho \quad (12)$$

Onde  $\left( \frac{K\alpha}{K\beta} \right)_{thin}$  representa a razão entre a intensidade dos sinais  $K\alpha$  e  $K\beta$  para amostras infinitamente finas (SCOFIELD, 1974),  $\mu_0$  é o coeficiente de atenuação linear do elemento analisado na energia do feixe incidente (aqui definida em 40 keV, considerando o filtro passa alta utilizado nas análises EDXRF),  $\mu_1$  e  $\mu_2$  são os coeficientes de atenuação linear do elemento analisado na energia do sinal  $K\alpha$  e  $K\beta$  (DESLATTES et al., 2003; DESLATTES et al., 2005), respectivamente, e foram calculados a partir dos coeficientes de atenuação mássica ( $\mu_{m1}$  e  $\mu_{m2}$ ) (HUBBELL; SELTZER, 2004), de acordo com a Equação (12), onde  $\rho$  representa a densidade volumétrica.  $e$  é o número de Euler, e  $t$  representa a espessura da camada metálica. O software usado para a resolução da Equação (11) foi o Wolfram Alpha. Os valores utilizados no cálculo estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores utilizados nos cálculos referentes à Equação (11) e à Equação (12).

Símbolo	Valor [Unidade SI]
$E_0$	40 [keV]
$E_{K_\alpha Cr}$	5,413 [keV]
$E_{K_\beta Cr}$	5,947 [keV]
$E_{K_\alpha Ni}$	7,477 [keV]
$E_{K_\beta Ni}$	8,267 [keV]
$\rho_{Cr}$	7,180 [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{Ni}$	8,902 [g/cm <sup>3</sup> ]
$\mu_{m0}$ (Cr, 40 keV)	2,856 [cm <sup>2</sup> /g]
$\mu_{m1}$ (Cr, K $_\alpha$ )	77,937 [cm <sup>2</sup> /g]
$\mu_{m2}$ (Cr, K $_\beta$ )	61,707 [cm <sup>2</sup> /g]
$\mu_{m0}$ (Ni, 40 keV)	4,600 [cm <sup>2</sup> /g]
$\mu_{m1}$ (Ni, K $_\alpha$ )	59,700 $\pm$ 0,3 [cm <sup>2</sup> /g]
$\mu_{m2}$ (Ni, K $_\beta$ )	46,400 $\pm$ 0,4 [cm <sup>2</sup> /g]
$\mu_0$ (Cr, 40 keV)	20,506 [cm <sup>-1</sup> ]
$\mu_1$ (Cr, K $_\alpha$ )	559,591 [cm <sup>-1</sup> ]
$\mu_2$ (Cr, K $_\beta$ )	443,056 [cm <sup>-1</sup> ]
$\mu_0$ (Ni, 40 keV)	40,949 [cm <sup>-1</sup> ]
$\mu_1$ (Ni, K $_\alpha$ )	531,449 [cm <sup>-1</sup> ]
$\mu_2$ (Ni, K $_\beta$ )	413,052 [cm <sup>-1</sup> ]
$\left(\frac{K_\alpha}{K_\beta}\right)_{thin}$ (Cr)	7,189
$\left(\frac{K_\alpha}{K_\beta}\right)_{thin}$ (Ni)	7,137

Fonte: (DESLATTES et al., 2003), (DESLATTES et al., 2005), (HUBBELL; SELTZER, 2004), (SCOFIELD, 1974) e (UNONIUS; SUORTTI, 1989)

A razão  $K\alpha/K\beta$  (ou  $L\alpha/L\beta$ , dependendo do elemento) também pode ser calculada a partir da integração das áreas dos picos. Porém, nesse caso o espectro deve possuir as seguintes características: os sinais referentes aos elementos que compõem o material devem ser bastante separados em energia; sinais de outros elementos não devem estar sobrepostos aos de interesse; a resolução em energia do equipamento deve ser alta; deve haver uma alta razão sinal/ruído. Nesse trabalho, as amostras utilizadas têm um substrato de aço carbono que contém algumas impurezas, como uma baixa quantidade de Mn e Co, por exemplo. A área dos picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  dos elementos Fe, Ni e Cr foram calculadas com o software OriginLab. Porém, os valores obtidos não são confiáveis, uma vez que o sinal referente a linha  $K\beta$  do Mn é sobreposto ao sinal  $K\alpha$  do Fe e o sinal  $K\beta$  do Co é sobreposto ao sinal  $K\alpha$  do Ni. Assim, foi usada a intensidade dos picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  de Ni e Cr ao invés da área dos picos para o cálculo da espessura dos filmes.

Na Figura 19 observa-se a espessura estimada dos depósitos de Ni e Cr em relação ao tempo de deposição de cada amostra, através da técnica de EDXRF. É possível perceber que, em ambos os casos, a quantidade de material depositado aumenta conforme o tempo

de deposição aumenta, como o esperado. As espessuras dos filmes de níquel variam entre 1  $\mu\text{m}$  e 15  $\mu\text{m}$  e dos filmes de cromo, entre 2  $\mu\text{m}$  e 13  $\mu\text{m}$ .

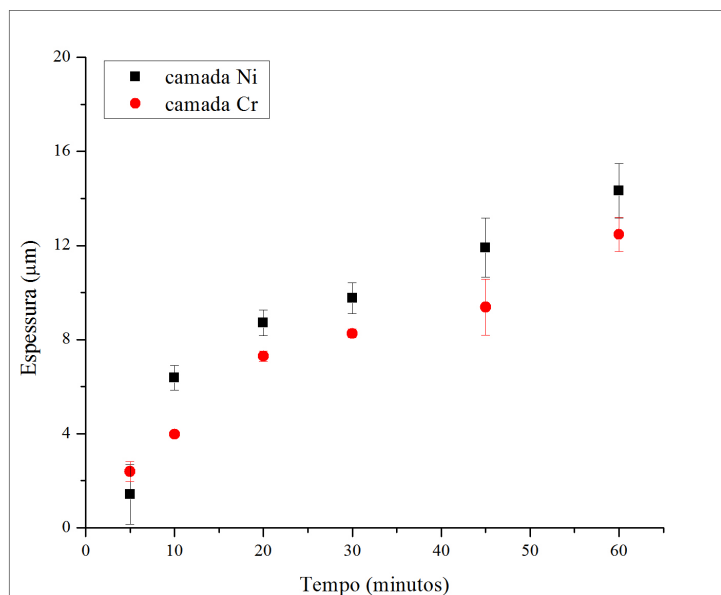


Figura 19 – Gráfico da espessura estimada a partir das medidas de EDXRF dos depósitos de Ni e Cr em relação ao tempo de deposição. Conforme o tempo de deposição aumenta, a espessura dos filmes de Cr e Ni também aumenta.

A eficiência dos processos de eletrodeposição de Cr e Ni foram calculadas através da média das razões entre as espessuras calculadas de acordo com as condições de eletrodeposição [Equação \(8\)](#) e as espessuras estimadas através da [Equação \(11\)](#), a partir das medidas de EDXRF, de todas as amostras analisadas nesse trabalho. A eficiência média da deposição de Ni foi de 89,1% e a de Cr, de 48,9%. A baixa eficiência do processo de cromação se deve ao fato de que a eficiência catódica é muito baixa. A maior parte da energia da reação é consumida na produção de hidrogênio.

Existem duas fontes de erro principais no cálculo teórico das espessuras dos depósitos metálicos, e, conseqüentemente, no rendimento das reações. A primeira, é a incerteza da medida da corrente. A corrente ajustada na fonte pode estar superestimada. A outra, é que foi possível identificar não-homogeneidade e defeitos nos depósitos através das imagens obtidas com MEV, assim, os valores de densidade volumétrica dos filmes de Cr e Ni utilizados no cálculo podem estar superestimados (foram considerados filmes perfeitamente densos). Conseqüentemente, de acordo com a [Equação \(8\)](#), os valores de espessura calculados teoricamente podem ser maiores ou menores que os reais, considerando incerteza na medida de corrente e/ou na densidade volumétrica, respectivamente.

As figuras abaixo ([Figura 20](#) e [Figura 21](#)) mostram a relação entre os sinais dos raios-X característicos provenientes das amostras e a espessura dos filmes metálicos de Ni e Cr estimadas a partir das medidas de EDXRF.



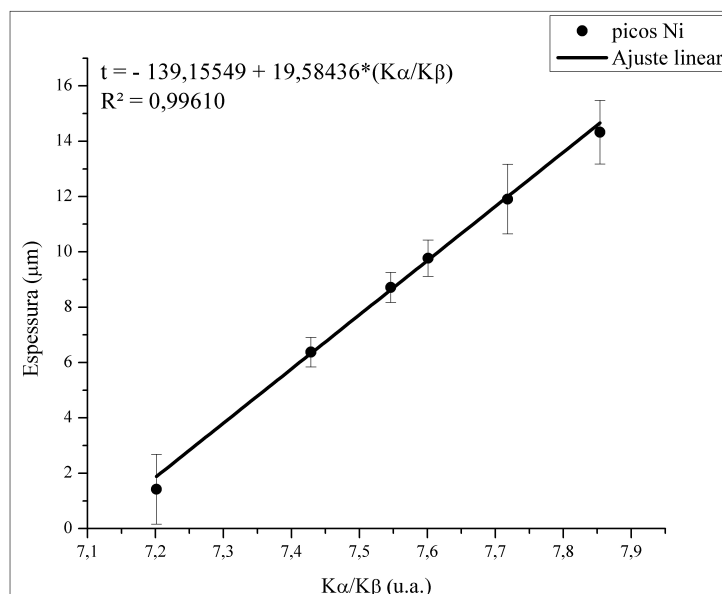


Figura 20 – Gráfico da espessura dos filmes de níquel estimada a partir das medidas de EDXRF em relação à razão entre os sinais  $K\alpha/K\beta$  do níquel.

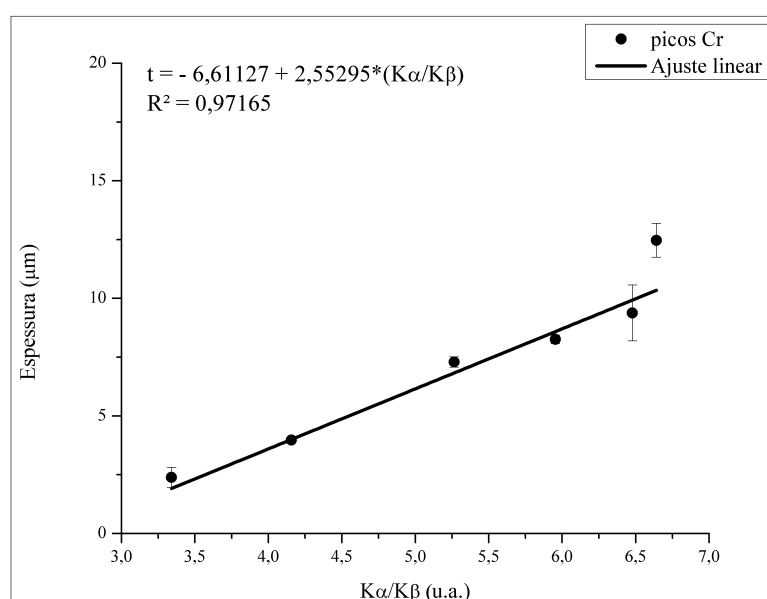


Figura 21 – Gráfico da espessura dos filmes de cromo estimada a partir das medidas de EDXRF em relação à razão entre os sinais  $K\alpha/K\beta$  do cromo.

Foi realizado um ajuste linear dos pontos em ambos os gráficos, evidenciando uma dependência linear com baixa dispersão experimental, da razão  $K\alpha/K\beta$  dos picos de Ni e Cr com a espessura estimada dos filmes metálicos a partir das medidas de EDXRF. A equação da reta obtida para cada um dos casos está apresentada no gráfico. Em ambos

os casos, o valor de  $R^2$  está acima de 95%, o que indica um bom ajuste, uma vez que o coeficiente de determinação explica o quanto o modelo se ajusta à amostra.

No caso das medidas de EDXRF, a influência da densidade volumétrica no cálculo da espessura dos filmes metálicos não é tão clara. Considerando filmes menos densos, seriam registradas mais contagens dos sinais relativos aos elementos Fe, Cr e Ni, pois a atenuação sofrida pelos raios-X característicos desses elementos em seu trajeto ao detector seria menor. Uma vez que os sinais da linha  $K\alpha$  têm energias menores que os sinais da linha  $K\beta$ , pode-se supor que a razão  $K\alpha/K\beta$  seria maior do que se os filmes fossem perfeitamente densos. Assim, as espessuras calculadas a partir dessa razão seriam maiores, visto uma relação linear entre essas grandezas.

Em um artigo publicado em 2009, [Karimi, Amiri e Shabani \(2009\)](#) reportam um experimento similar, onde amostras de Cu foram revestidas com Ni em diferentes espessuras. Os autores observaram uma dependência linear da espessura dos depósitos (em um intervalo de aproximadamente 0,5 - 10  $\mu\text{m}$ ) com a razão  $K\alpha/K\beta$  dos sinais de Ni. Para filmes mais espessos, essa dependência não foi observada, e os valores da razão  $K\alpha/K\beta$  se mantiveram constantes, formando um platô. A mesma relação linear pode ser observada nesse trabalho. Entretanto, os valores da razão  $K\alpha/K\beta$  dos sinais referentes tanto aos filmes de Ni, quanto de Cr, continuam a apresentar uma dependência linear mesmo para espessuras maiores, de até 15  $\mu\text{m}$ .

Essa diferença pode estar atrelada ao fato de que os autores [Karimi, Amiri e Shabani \(2009\)](#) não apresentaram os erros experimentais das medidas de espessura nos gráficos. É possível que as amostras apresentem um comportamento linear, mesmo para espessuras maiores, dentro dos limites de erro experimental. Por outro lado, se considerarmos os limites de erro na estimativa das espessuras nas [Figura 20](#) e [Figura 21](#), principalmente no gráfico que ilustra o comportamento das amostras revestidas com Ni, é possível que o resultado obtido nesse trabalho seja similar ao dos autores. Outro ponto que deve ser levado em consideração é que, uma vez que o artigo ([KARIMI; AMIRI; SHABANI, 2009](#)) foi publicado há mais de uma década, o espectrômetro e as condições experimentais empregadas pelos autores são bastante diferentes do equipamento e das configurações descritos no [Capítulo 3](#), o que pode afetar os resultados. Detectores de estado sólido atuais geralmente possuem uma alta resolução, o que confere maior credibilidade aos resultados obtidos nesse trabalho.

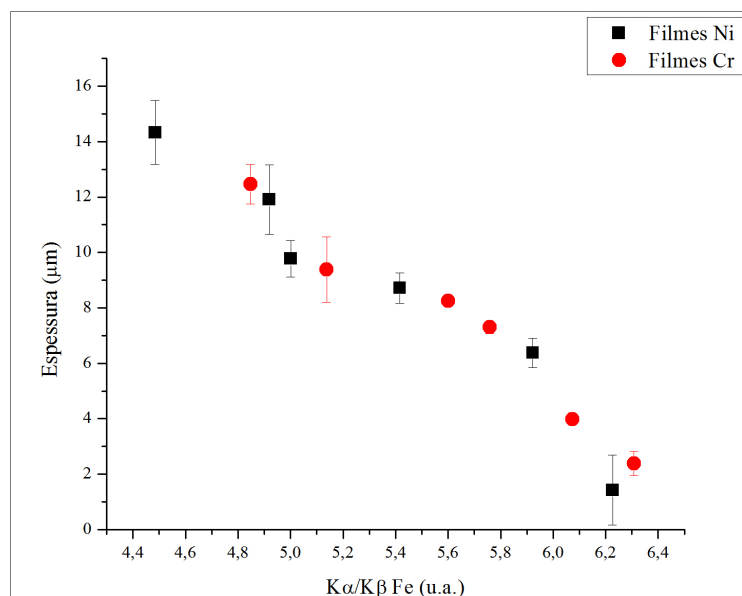


Figura 22 – Gráfico da razão entre os sinais  $K\alpha/K\beta$  do ferro em relação à espessura dos filmes de níquel (quadrados pretos) e cromo (pontos cinza).

A Figura 22 ilustra o efeito de atenuação do sinal referente ao Fe (elemento que compõe a maior parte do substrato) em relação às espessuras dos filmes de Cr e Ni. A borda K de absorção do Cr é de aproximadamente 5,98 keV e a energia dos raios-X característicos  $K\alpha$  do Fe é de 6,40 keV e  $K\beta$  é de 7,06 keV. Dessa forma, é bastante provável que ocorra absorção secundária dos raios-X característicos do Fe pelos elétrons de caroço dos átomos de Cr. Conforme a espessura da camada superficial de Cr aumenta, mais significativo é o efeito de absorção secundária, o que contribui com a diminuição da razão  $K\alpha/K\beta$  do Fe. Já no caso das amostras recobertas com Ni, são os elétrons dos átomos de Fe que podem absorver os raios-X característicos emitidos pelos átomos de Ni, uma vez que estes tem uma energia  $K\alpha$  de aproximadamente 7,48 keV e a borda K de absorção do Fe é de 7,11 keV. Em ambos os casos é observada a diminuição da razão  $K\alpha/K\beta$  do Fe com o aumento da espessura dos revestimentos metálicos. Esse efeito é esperado, uma vez que EDXRF é uma técnica de superfície, e os raios-X característicos de elementos presentes em camadas mais internas são atenuados por efeitos de espalhamento e absorção durante o trajeto até o detector, deixando de serem contabilizados. Assim, quanto mais espessos os filmes, menor é o sinal coletado proveniente do substrato.

Tabela 10 – Energia da borda de absorção da banda K e energia dos raios-X característicos referente as linhas  $K_\alpha$  e  $K_\beta$ , em keV.

Elemento	Borda de abs K	Raios-X característicos $K_\alpha$	Raios-X característicos $K_\beta$
Cr	5,989	5,413	5,947
Fe	7,112	6,403	7,059
Ni	8,332	7,477	8,267

Fonte: (HUBBELL; SELTZER, 2004) e (DESLATTES et al., 2005)

Os espectros obtidos com a técnica de PIXE são apresentados no [Apêndice D](#). A espessura ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) das amostras 1Ni, 4Ni, 1Cr e 4Cr estimada pelo programa a partir das medidas PIXE estão em evidência na [Tabela 11](#).

Tabela 11 – Espessura das amostras analisadas pela técnica de PIXE fornecida pelo software GUPIXWIN.

Amostra	Espessura ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Erro RMS (%)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1Ni	$1,415\cdot 10^3$	12,180	1,158
4Ni	$6,707\cdot 10^3$	20,390	7,534
1Cr	$2,058\cdot 10^2$	8,688	0,286
4Cr	$3,884\cdot 10^3$	10,760	5,409

Fonte: A autora

Pode-se observar que os valores de espessura dos filmes calculados pelo software GUPIXWIN relativos as amostras 4Ni e 4Cr são um pouco menores (cerca de 2  $\mu\text{m}$ ) do que os estimados através das medidas de EDXRF. Os valores de espessura da amostra 1Ni estimado por ambas as técnicas são muito próximos. Já em relação a amostra 1Cr, o revestimento analisado pela técnica de PIXE apresenta uma espessura cerca de 10 vezes menor do que o esperado. A causa dessa discrepância provavelmente é devida a um filme pouco homogêneo, isto é, cuja espessura varia ao longo da área depositada, como pode ser observado nas imagens da superfície dos depósitos obtidas com microscopia eletrônica. O ponto onde foi feita a medida PIXE pode ter espessura menor que a área ao redor. O mesmo efeito não é observado em nenhuma das amostras quando analisadas por EDXRF, pois a área do feixe incidente é de 8  $\text{mm}^2$ , ou seja, o sinal é coletado de uma área maior, o que minimiza o efeito de heterogeneidade. Também é importante observar que os valores de espessura (em  $\mu\text{m}$ ) obtidos a partir das medidas de PIXE podem ser menores que os valores reais, considerando que valores de densidade volumétrica de Ni e Cr podem ser superestimados.

Em relação à composição e concentração elementar das amostras, a maioria dos resultados obtidos com as técnicas de PIXE e EDXRF são bastante similares. A maior diferença está no fato de que os resultados obtidos com PIXE tendem a superestimar a

concentração de cobalto presente no substrato. O fato de o pico do Co estar sobreposto ao de Ni no espectro pode ter induzido erros. As demais diferenças entre os valores de concentração obtidos pelas duas técnicas podem ser explicados pelo fato de que os prótons incidentes (PIXE) têm menor alcance do que os fótons (EDXRF), ou seja, quanto mais espesso o filme metálico eletrodepositado, menos confiáveis são as informações sobre o substrato obtidas pela técnica de PIXE. Entretanto, vale ressaltar que, de modo geral, a técnica de PIXE é mais indicada para o estudo de elementos leves, não apenas pela medida ser feita em vácuo, mas também pelas limitações associadas à técnica de EDXRF (MALMQVIST, 1986).

Foram realizadas medidas MEV/EDX das amostras 2Ni, 4Ni, 1Cr e 6Cr, com o intuito de medir-se a real espessura dos depósitos de Ni e Cr. As imagens obtidas podem ser observadas abaixo.

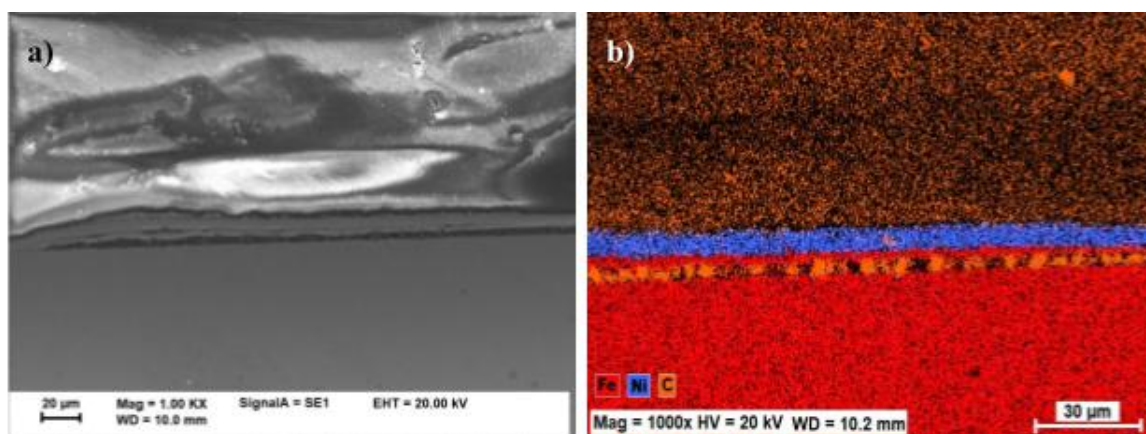


Figura 23 – a) Imagem MEV da seção transversal da amostra 2Ni com ampliação de 1000x. b) Imagem obtida com EDX da amostra 2Ni com ampliação de 1000x. O elemento C está identificado na cor laranja, o Fe na cor vermelha, e o Ni, na cor azul.

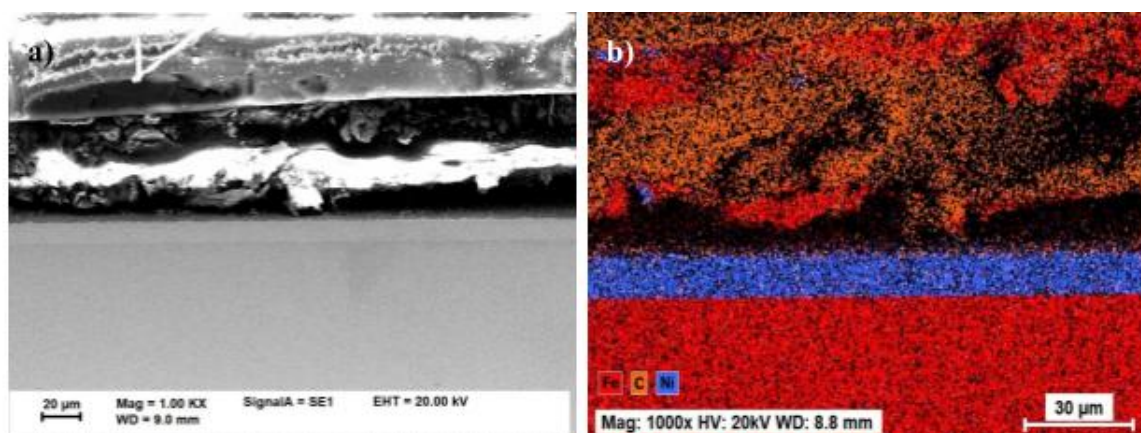


Figura 24 – a) Imagem MEV da seção transversal da amostra 4Ni com ampliação de 1000x. b) Imagem obtida com EDX da amostra 4Ni com ampliação de 1000x. O elemento C está identificado na cor laranja, o Fe na cor vermelha, e o Ni, na cor azul.

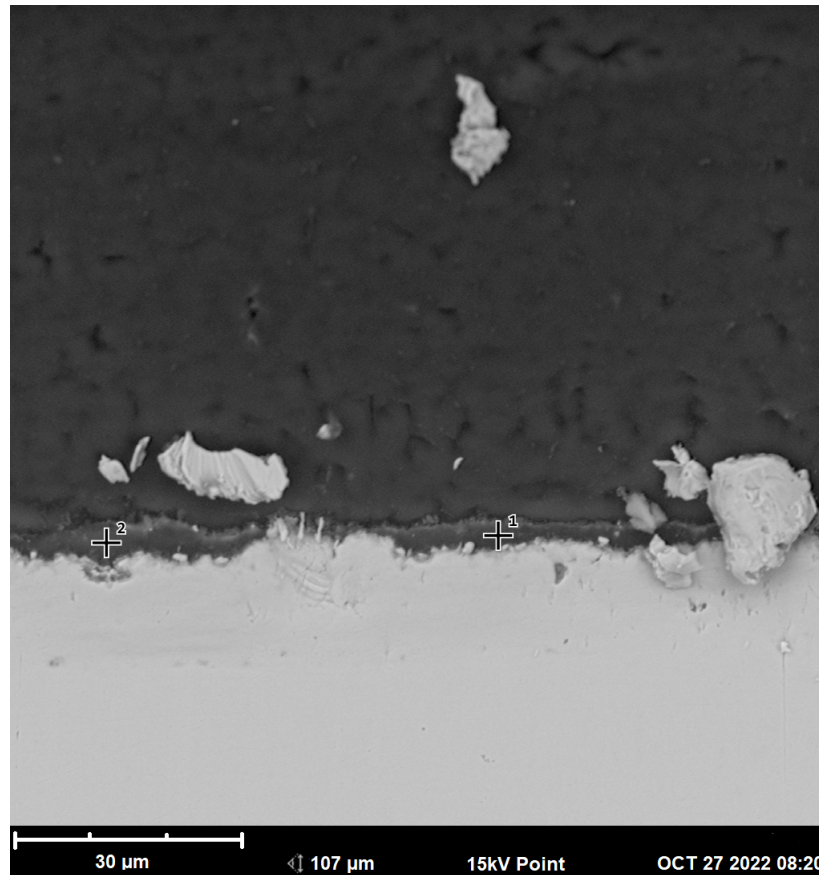


Figura 25 – Imagem MEV/EDX da seção transversal da amostra 1Cr com ampliação de 2500x. Os pontos 1 e 2 indicam os locais onde foram feitas medidas com EDS a fim de identificar o filme de Cr.



Figura 26 – Imagem MEV/EDS da seção transversal da amostra 6Cr com ampliação de 2500x. Os pontos 1, 2 e 3 indicam os locais onde foram feitas medidas com EDX a fim de identificar o filme de Cr, o substrato, e a resina.

A partir das figuras obtidas com microscopia eletrônica, é possível medir a espessura real de cada filme metálico depositado sobre o substrato. A amostra 2Ni possui uma camada de níquel com espessura de aproximadamente  $6 \mu\text{m}$  e a amostra 4Ni,  $12 \mu\text{m}$ . Já as amostras 1Cr e 6Cr, possuem camadas de cromo com aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  e  $6 \mu\text{m}$  de espessura, respectivamente.

A seguir, as [Tabela 12](#) e [Tabela 13](#) mostram os valores aproximados de espessura ( $t$ , em  $\mu\text{m}$ )<sup>1</sup> dos filmes metálicos de Ni e Cr calculados a partir das condições de eletrodeposição, estimados a partir dos resultados obtidos com as técnicas de EDXRF e PIXE e medidos a partir das imagens de microscopia eletrônica da seção transversal das amostras, a fim de facilitar a comparação.

As espessuras das coberturas de níquel obtidas através das imagens de microscopia estão muito próximas das calculadas teoricamente a partir das condições de eletrodeposição. Já as espessuras dos depósitos de cromo são notavelmente menores do que as teóricas, para tempos de deposição maiores que 5 minutos, confirmando a baixa eficiência da reação de cromação. Além disso, é possível observar uma camada subsuperficial, composta por

---

<sup>1</sup>Incertezas das medidas de espessura (teóricas e PIXE) encontram-se em outras tabelas: [Tabela 5](#), [Tabela 7](#) e [Tabela 11](#)

Tabela 12 – Comparação dos valores de espessura ( $t$ , em  $\mu\text{m}$ ) dos revestimentos de níquel calculados e medidos pelas diferentes técnicas empregadas no trabalho.

Amostra	$t$ Teórica	$t$ estimada EDXRF	$t$ estimada PIXE	$t$ medida MEV
1Ni	2	$1,4 \pm 1,2$	1,15	-
2Ni	4	$6,3 \pm 0,5$	-	6
3Ni	8	$8,7 \pm 0,5$	-	-
4Ni	12	$9,7 \pm 0,6$	7,53	12
5Ni	18	$11,9 \pm 1,2$	-	-
6Ni	24	$14,3 \pm 1,1$	-	-

Fonte: A autora

Tabela 13 – Comparação dos valores de espessura ( $t$ , em  $\mu\text{m}$ ) dos revestimentos de cromo calculados e medidos pelas diferentes técnicas empregadas no trabalho.

Amostra	$t$ Teórica	$t$ estimada EDXRF	$t$ estimada PIXE	$t$ medida MEV
1Cr	3	$2,4 \pm 0,4$	0,28	2
2Cr	6	$3,9 \pm 0,06$	-	-
3Cr	13	$7,3 \pm 0,2$	-	-
4Cr	20	$8,2 \pm 0,1$	5,40	-
5Cr	29	$9,4 \pm 1,2$	-	-
6Cr	39	$12,4 \pm 0,7$	-	6

Fonte: A autora

ferro, provavelmente formando hidretos de ferro, condizente com a absorção de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição (FALCADE, 2015).

Ao comparar-se a espessura de cada depósito medida através da técnica de microscopia com as obtidas pela técnica de PIXE, nota-se que as últimas sugerem depósitos menos espessos no caso das amostras 4Ni e da amostra 1Cr, mas, a partir do valor de espessura obtido para a amostra 4Cr e 1Ni, sugere estimativas de espessura mais próximas dos valores reais. Uma vez que os depósitos metálicos não tem a superfície perfeitamente homogênea (principalmente os de cromo), é possível que a medida PIXE tenha sido realizada em áreas das amostras onde os filmes fossem mais ou menos finos, ou apresentassem defeitos. Entretanto, essa discrepância entre os resultados sugere que a técnica de PIXE não é a mais adequada para estimar a espessura de filmes metálicos pouco homogêneos em amostras bi ou multicamadas.

Por outro lado, percebe-se, no caso das amostras 2Ni e 1Cr, que a espessura estimada a partir das medidas de EDXRF é muito próxima da medida nas imagens de microscopia. Já no caso da amostra 4Ni, a espessura estimada por EDXRF é um pouco menor (cerca de  $3 \mu\text{m}$ ) do que o medido na imagem de microscopia. Esse resultado é esperado para as amostras recobertas com níquel, uma vez que conforme o filme torna-se mais espesso, menos informação do substrato (e, em geral, de regiões mais profundas da



amostra) é obtida através da técnica de fluorescência de raios-X. Para a amostra 6Cr, ocorre o oposto. A espessura estimada a partir das análises de EDXRF é aproximadamente o dobro da real, obtida através de microscopia. Uma possível explicação da diferença entre as duas medidas, é que, nas análises de EDXRF, ocorre a absorção secundária dos raios-X característicos do Fe pelos elétrons de caroco dos átomos de Cr. Assim, o sinal do Cr é superestimado, induzindo um erro nas estimativas de espessura. Apesar desse efeito, o filme de cromo é suficientemente fino para obter-se sinal do substrato de Fe.

De modo geral, os valores de espessura obtidos a partir das medidas de fluorescência de raios-X representam muito bem os valores de espessura reais para filmes mais finos (com tempos de deposição menores, como 5 e 10 minutos). Entretanto, os resultados não são confiáveis no caso de filmes mais espessos (com tempos de deposição maiores, a partir de 30 minutos), onde a técnica se aproxima do limite de profundidade ou os efeitos de matriz se tornam relevantes, dependendo do tipo de amostra.

No contexto proposto, isto é, no estudo de peças de patrimônio cultural, a técnica de fluorescência de raios-X apresenta algumas limitações. Não é possível determinar se a composição elementar obtida a partir da técnica de EDXRF é referente à superfície, à uma determinada camada ou ao substrato sem o uso de padrões com composição similar à da peça sob investigação. A técnica também não detecta a presença de elementos leves, como, no caso desse trabalho, carbono (parte da composição do substrato). No entanto, muitas vezes é possível determinar se a composição da superfície é representativa da matriz através de análises complementares da superfície da peça, como microscopia óptica ou eletrônica, por exemplo. A identificação da presença de produtos de degradação, ou da aparência física da superfície da peça pode ser empregada para sanar dúvidas quanto a sua composição e para traçar um perfil em profundidade. Por exemplo, supondo que um objeto histórico sob investigação tenha um acabamento brilhante e cinzento e, no entanto, a composição e concentração elementar indique que a peça é composta por uma grande quantidade de ferro (ou qualquer outro metal cuja aparência não condiz com a da superfície), além de níquel, é possível supor que o objeto tenha uma camada de revestimento de níquel, e que a matriz seja composta majoritariamente por ferro. Nesse caso, pode-se obter uma estimativa desse possível revestimento através da análise dos espectros de raios-X característicos empregando a metodologia discutida nesse trabalho. Os resultados obtidos devem ser então avaliados e comparados com qualquer informação prévia que se tenha sobre o objeto em estudo. Caso seja necessário, outras técnicas de análise devem ser empregadas a fim de complementar a caracterização do objeto.

## 5 ESTUDO DE CASO

Foi realizado um estudo de caso em parceria com o Acervo Museológico dos Laboratórios de Ensino de Física e com o Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O objetivo do projeto foi aplicar a metodologia discutida no decorrer desse trabalho, e validar os resultados obtidos em laboratório com amostras contendo filmes de Cr e Ni, em peças históricas que possuíssem uma composição similar, a priori, e contribuir para o trabalho de restauradores e museólogos, agregando informações que podem ser úteis para a conservação das mesmas.

O Acervo Museológico dos Laboratórios de Ensino de Física (AMLEF) é parte da Rede de Museus e Acervos Museológicos (REMAM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) desde 2012 e tem como objetivo a preservação de itens de instrumentação física previamente utilizados ou adquiridos pela universidade. O acervo contém mais de 300 peças históricas datando a partir do século XIX até os dias de hoje. As peças estão permanentemente expostas em mostruários no prédio 43125 (H) do Instituto de Física da UFRGS. Atualmente, os objetos encontram-se catalogados e disponíveis na internet a fim de ampliar o acesso ao público (PERRONE *et al.*, 2012). Um total de 5 peças metálicas do acervo foram analisadas pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. Foram obtidas as composições elementares quantitativas de cada peça. Os resultados são o primeiro passo para definição de uma metodologia de restauro e condições de preservação.

### 5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas por EDXRF um total de 5 peças (PERRONE *et al.*, 2012) disponibilizadas pela equipe do AMLEF:



Figura 27 – AMLEF064: Calorímetro Doppel. Fabricado por Ferdinand Ernecke, proveniente da Alemanha.



Figura 28 – AMLEF090: Modelo de turbina hidráulica. Fabricado por Ferdinand Ernecke, proveniente da Alemanha.



Figura 29 – AMLEF142: Objeto de instrumentação física não identificado.



Figura 30 – AMLEF198: Objeto de instrumentação física não identificado. Fabricado por Irmãos Meister, proveniente da América Latina.



Figura 31 – AMLEF211: Campainha elétrica. Instrumento de demonstração e estudo.

Procurou-se realizar a medida das peças em áreas metálicas planas e com o mínimo de sinais de degradação possível (algumas superfícies apresentavam produtos de corrosão e desgaste). A preparação das peças foi mínima, apenas foi passado um pincel de cerdas macias e, após, um algodão embebido em álcool 70% sobre o local escolhido a fim de remover contaminantes como poeira e material orgânico.

O instrumento utilizado para realizar as medidas foi o espectrômetro EDXRF Niton XL3t GOLDD+ da Thermo Fisher Scientific, fornecido pelo LACOR (UFRGS). O sistema engloba um tubo de raios-X que opera com voltagem variando entre 6 kV e 50 kV e até 200  $\mu\text{A}$  de corrente, e contém um ânodo de Ag; um detector do tipo GOLDD<sup>TM</sup> (Geometrically Optimized Large Area Drift Detector, capaz de detectar sinais entre os de Mg e U, com resolução de até 185 eV e limite de detecção de 10 ppm); uma câmera CDD e um conjunto de três filtros (um chamado faixa principal, usado para a análise de elementos como Fe e Ni, um chamado faixa baixa, usado para análise de materiais que contenham Cr, e o último, chamado faixa leve).

Uma única medida de cada peça foi realizada por 40 s com o filtro faixa principal e 20 s com os filtros faixa baixa e faixa leve, a fim de determinar a composição das ligas metálicas. A análise dos dados foi realizada com o uso do software livre PyMca. Os espectros foram plotados com o software Origin. Através da razão entre os picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  dos elementos presentes na superfície é possível estimar espessura de possíveis revestimentos a partir das equações [Equação \(11\)](#) e [Equação \(12\)](#) (valores utilizados foram os listados na

Tabela 9).

## 5.2 RESULTADOS

Abaixo, pode-se observar os espectros obtidos a partir das análises EDXRF. Os valores de concentração elemental obtidos com o software PyMca de cada uma das peças investigadas estão disponíveis na Tabela 14. Vale salientar que o erro ( $\Delta$ ) do valor das concentrações foram calculados a partir da diferença entre o resultado fornecido diretamente pelo espectrômetro e o resultado obtido a partir da análise dos espectros pelo software PyMca (software utiliza o método de parâmetros fundamentais para calcular a concentração dos elementos presentes), pois não foram realizadas replicatas das medidas.

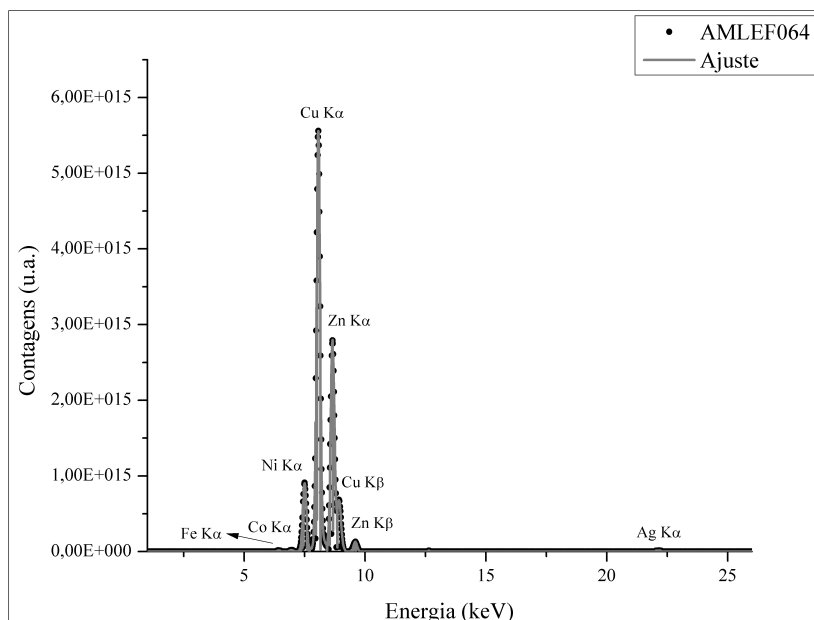


Figura 32 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF064.

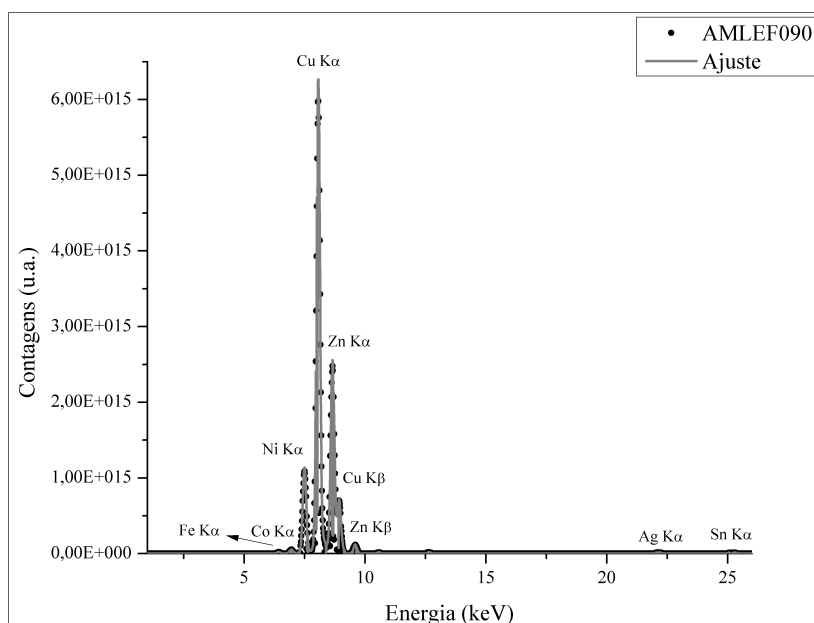


Figura 33 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF090.

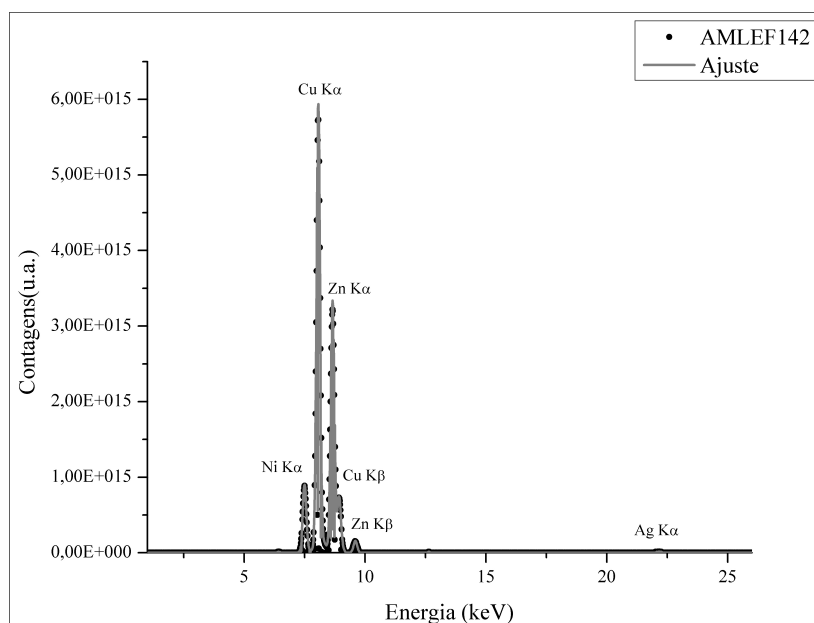


Figura 34 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF142.

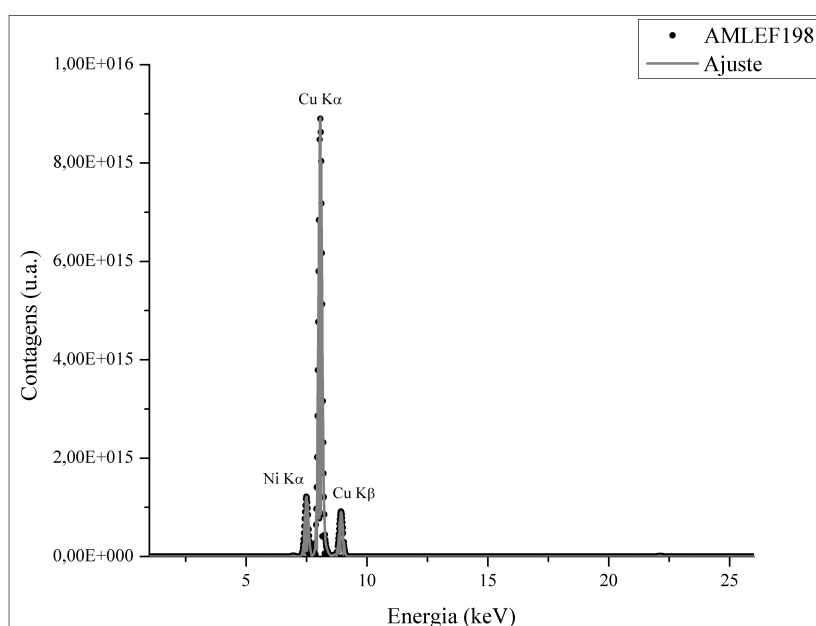


Figura 35 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF198.

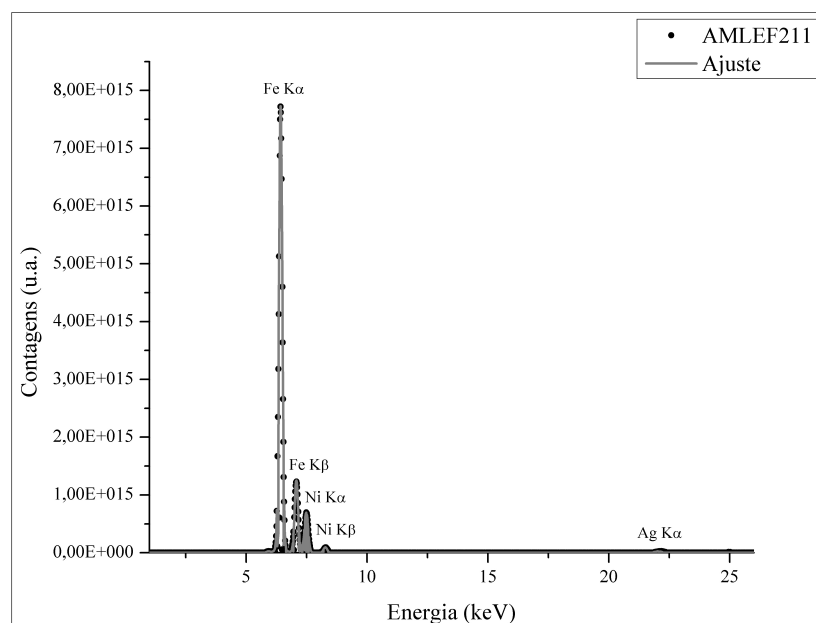


Figura 36 – Espectro EDXRF da peça identificada como AMLEF211.



Tabela 14 – Composição e concentração elementar (fração em massa) obtida para cada peça investigada pela técnica de EDXRF.

Elemento	AMLEF064	AMLEF090	AMLEF142	AMLEF198	AMLEF211
Sn	0,023 $\Delta= 0,009 $	0,006 $\Delta= 0,162 $	0,001 $\Delta= 0,035 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,010 $
Cd	0,002 $\Delta= 0,030 $	0,001 $\Delta= 0,017 $	0,004 $\Delta= 0,025 $	0,001 $\Delta= 0,008 $	0,000 $\Delta= 0,000 $
Nb	0,000 $\Delta= 0,003 $	0,000 $\Delta= 0,003 $	0,000 $\Delta= 0,003 $	0,000 $\Delta= 0,003 $	0,000 $\Delta= 0,003 $
Ni	7,910 $\Delta= 0,084 $	9,509 $\Delta= 0,170 $	7,728 $\Delta= 0,581 $	11,830 $\Delta= 1,890 $	22,865 $\Delta= 2,220 $
Co	0,202 $\Delta= 0,081 $	0,183 $\Delta= 0,175 $	0,028 $\Delta= 0,008 $	0,053 $\Delta= 0,018 $	0,000 $\Delta= 0,000 $
Fe	0,102 $\Delta= 0,007 $	0,134 $\Delta= 0,003 $	0,082 $\Delta= 0,015 $	0,035 $\Delta= 0,035 $	76,668 $\Delta= 2,534 $
Si	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,102 $	0,000 $\Delta= 0,209 $	0,000 $\Delta= 0,144 $	0,000 $\Delta= 0,000 $
V	0,071 $\Delta= 0,047 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,018 $\Delta= 0,004 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,027 $\Delta= 0,019 $
Ti	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,006 $\Delta= 0,001 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,0218 $\Delta= 0,011 $
Pb	0,233 $\Delta= 0,214 $	0,384 $\Delta= 0,301 $	0,226 $\Delta= 0,207 $	0,024 $\Delta= 0,002 $	0,000 $\Delta= 0,000 $
Zn	28,270 $\Delta= 4,379 $	24,800 $\Delta= 3,734 $	33,700 $\Delta= 1,015 $	0,407 $\Delta= 0,407 $	0,074 $\Delta= 0,057 $
Cu	62,976 $\Delta= 3,396 $	64,883 $\Delta= 3,501 $	57,961 $\Delta= 0,326 $	87,277 $\Delta= 0,299 $	0,000 $\Delta= 0,000 $
Cr	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,120 $\Delta= 0,120 $	0,043 $\Delta= 0,043 $
As	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,000 $\Delta= 0,000 $	0,009 $\Delta= 0,009 $
Mn	0,046 $\Delta= 0,046 $	0,085 $\Delta= 0,085 $	0,058 $\Delta= 0,058 $	0,048 $\Delta= 0,048 $	0,208 $\Delta= 0,029 $
Ag	0,164 $\Delta= 0,164 $	0,012 $\Delta= 0,012 $	0,184 $\Delta= 0,184 $	0,201 $\Delta= 0,201 $	0,081 $\Delta= 0,081 $

A partir da tabela acima, é possível inferir a liga da qual são feitas as peças. O objeto AMLEF198 parece ser composto por uma matriz de cobre e o objeto AMLEF211, por uma matriz de ferro, com alguns elementos contaminantes em baixas concentrações. Ambos parecem conter uma camada de níquel na superfície, com espessuras estimadas em 6,03  $\mu\text{m}$  e 14,37  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Além da quantidade considerável de Ni presente na composição dessas peças, ambas apresentam uma superfície metálica de cor cinza e com acabamento brilhante, que não condiz com a cor aparente do Cu e do Fe. Algumas áreas das peças apresentavam produtos de corrosão na cor verde e avermelhada (características dos óxidos formados nos processos de corrosão do cobre, níquel e do ferro, respectivamente).

Apesar de não se ter certeza de quando os objetos foram fabricados, campanhas elétricas costumavam ser bastante utilizadas desde o início do século XIX até a primeira metade do século XX, aproximadamente, quando aparelhos eletrônicos começaram a ser desenvolvidos e comercializados. Visto que a niquelação se tornou uma prática bastante utilizada a partir de 1916 (quando o professor O.P. Watts desenvolveu uma fórmula para eletrodeposição de níquel sobre superfícies metálicas que é empregada até os dias atuais) é bastante provável que o objeto citado nesse estudo seja de fato niquelado. Entretanto, não tem-se informação suficiente sobre a peça AMLEF198 para afirmar-se o mesmo. Outra possibilidade é que a peça AMLEF211 seja composta por aço *Maraging*, um tipo de aço com baixo teor de carbono desenvolvido no final da década de 1950 que possui alta resistência mecânica. Tipicamente, esse tipo de aço pode conter quantidades variando entre 20-25% de níquel na sua composição. A princípio, entre as décadas de 1950 e 1960, o aço *Maraging* desenvolvido nos EUA continha apenas os elementos Fe, Ni e C. Com o passar do tempo, foram introduzidos outros elementos na liga em baixa quantidade, como Al, Co, Mo e Ti. Na peça, nenhum componente secundário foi detectado em quantidade

significativa, fato que corrobora com a suposição da peça ser niquelada. Outras técnicas de análise de materiais, como microscopia óptica ou eletrônica se fazem necessárias para confirmar a hipótese.

Em relação às peças AMLEF064, AMLEF090 e AMLEF142, deduz-se que todas têm uma matriz de latão (liga de cobre e zinco, em diferentes proporções), com algumas impurezas, como traços de chumbo e estanho, por exemplo, bastante comuns nesse tipo de liga. As três peças contêm uma quantidade considerável de níquel, maior do que o esperado em ligas de latão. O objeto AMLEF142 parece ser composto por um tipo de liga diferente dos demais, devido a diferente proporção entre Cu e Zn. Por exemplo, atualmente, ligas de latão com até 60% Cu e 40%Zn são conhecidas como C28000 Muntz Metal, e ligas de latão com composição de até 70%Cu e 30%Zn são conhecidas como C26000 Cartridge Brass.

A superfície das três peças apresentam uma aparência metálica cinzenta e brilhante, o que sugere um processo de recobrimento, uma vez que a cor aparente do latão é amarelada. Mesmo supondo que o níquel esteja incorporado na matriz, a quantidade detectada ainda não seria o suficiente para causar mudanças na coloração da liga de latão. Uma característica em particular chama atenção em uma das peças: parte da superfície do calorímetro Doppel (AMLEF064) aparentava estar "descascando", como se uma camada superficial de revestimento estivesse em processo de degradação. Apesar desses fatos sugerirem que as peças possam ser niqueladas, não é possível obter uma conclusão definitiva. Uma vez que não há informações disponíveis sobre a data de fabricação das peças, não há como supor que elas tenham sido fabricadas durante ou após a década de 1920, quando o processo de eletrodeposição de níquel ganhou maior popularidade na Europa e nas Américas, ou se são compostas por ligas de latão contendo níquel (COLLINI, 2012). Apesar disso, considerando que os objetos sejam niqueladas, as espessuras dos revestimentos das peças AMLEF064, 090 e 142 foram estimadas (pelo software Wolfram Alpha) em 18,51  $\mu\text{m}$ , 22,42  $\mu\text{m}$  e 12,57  $\mu\text{m}$ , respectivamente. É importante ressaltar que essas espessuras calculadas, especialmente a dos objetos AMLEF064 e AMLEF090, parecem ser muito altas para um recobrimento típico de níquel.

### 5.2.1 Conclusão

Foi possível inferir a liga da qual é composta a matriz de cada peça analisado pela técnica de EDXRF, bem como estimar a espessura de possíveis revestimentos de níquel. A metodologia empregada é rápida, simples, e requer mínima preparação da superfície das peças. As análises não causaram danos físicos visíveis às peças, e todas as medidas foram feitas *in situ*. Os resultados obtidos a partir das análises serão utilizado para identificação e catalogação dos objetos no acervo.

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

### 6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizado o preparo metalográfico em um total de 13 amostras de aço carbono. Essas amostras foram divididas em dois grupos, um deles passou pelo processo de niquelação e o outro, pelo processo de cromação, por diferentes intervalos de tempo. Foram empregadas três técnicas distintas de análise de materiais a fim de obter a composição e a concentração elementar, bem como estimar a espessura dos diferentes revestimentos. Os resultados obtidos com a técnica de EDXRF foram comparados com os resultados obtidos pelas técnicas de PIXE e MEV.

Foi possível obter a composição e concentração elementar das amostras pelas técnicas de fluorescência de raios-X e PIXE. Ambas as técnicas apresentaram resultados similares. Foram estimadas as espessuras dos depósitos metálicos a partir das medidas de EDXRF, através de uma metodologia simples e rápida. Foi observado uma clara relação linear entre as razões  $K\alpha/K\beta$  dos sinais de Ni e Cr e a espessura dos depósitos. Valores de espessura também foram obtidos a partir das medidas de PIXE, porém, a técnica não parece ser adequada para medir a espessura de filmes pouco uniformes. Ao comparar as estimativas de espessura obtidas a partir das análises de fluorescência de raios-X com as obtidas a partir da microscopia eletrônica, é possível concluir que os valores são muito próximos para filmes mais finos, mas não representam a realidade no caso de filmes mais espessos. Isso pode estar relacionado com os efeitos de matriz, como absorção secundária, e com o limite de profundidade da técnica, isto é, conforme mais espesso é o filme, menos contagens relativas a regiões mais profundas da amostra são detectadas e contabilizadas.

Técnicas baseadas na detecção de raios-X não são usualmente empregadas para determinar espessura de filmes metálicos, devido às várias fontes de erros nas medidas. Entretanto, na maioria das vezes, o objetivo da análise de objetos de patrimônio cultural é obter informações que auxiliem a escolha do método de restauro e a determinar as melhores condições de conservação da peça. A composição elementar, quali ou quantitativa, e a estimativa da espessura de possíveis revestimentos muitas vezes é suficiente para sanar dúvidas sobre a origem, autenticidade e estado de conservação das peças. Para esse fim, pequenas divergências entre valores reais e estimados não invalidam o uso da técnica de EDXRF, nem da metodologia abordada nesse trabalho. Técnicas de análise com maior precisão e com feixes de radiação incidente com maior intensidade geralmente são realizadas em ambientes de alto vácuo, e exigem amostragem das peças. Uma vez que extrair amostras de peças históricas ou artísticas é um processo complicado, e muitas vezes, não autorizado, a informação proveniente de análises com técnicas não-destrutivas é bastante relevante. Embora o trabalho tenha focado na análise de metais modernos, a

metodologia descrita pode ser empregada para a maioria dos metais de transição (o limite de detecção depende do equipamento utilizado), englobando grande parte dos acervos museológicos. É importante que o princípio físico da técnica seja compreendido pelo usuário, e, a partir de uma análise da composição do material estudado, os possíveis efeitos e interações que podem ocorrer entre os átomos que compõem o material em questão devem ser avaliados a fim de realizar-se a interpretação correta dos sinais obtidos. Dessa forma, desde que os resultados obtidos a partir de medidas de EDXRF sejam devidamente avaliados, levando-se em consideração as possíveis fontes de erro e efeitos de matriz e espalhamento que podem estar presentes nos espectros, a técnica se mostra útil para uma caracterização semi-quantitativa (em termos de espessura de possíveis revestimentos) de peças de patrimônio cultural.

Foi realizado um estudo de caso em colaboração com o museu AMLEF (UFRGS). O objetivo principal foi a validação dos resultados obtidos em laboratório com amostras contendo filmes de Cr e Ni, em peças históricas que possuíssem uma composição similar, a priori, e contribuir para o trabalho de restauradores e museólogos, agregando informações que podem ser úteis para a conservação das mesmas. Foram analisadas 5 peças do acervo com a técnica de EDXRF. Foi identificada a composição elementar quantitativa de todos os objetos, e, conseqüentemente, foi possível inferir a liga que compõe a matriz de cada peça. Dois objetos são provavelmente niquelados, e as espessuras das camadas foram estimadas a partir da razão entre as intensidades dos picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  do níquel nos respectivos espectros. Não é possível afirmar que as três peças de latão sejam niqueladas, por falta de informações complementares. Outras análises como microscopia óptica e eletrônica, seriam necessárias para investigar a estrutura das peças. Infelizmente, essas análises são consideradas destrutivas pela necessidade de amostragem.

Os procedimentos realizados neste trabalho são relativamente fáceis de serem replicados. Os resultados obtidos sobre a relação entre auto atenuação e espessura de revestimentos metálicos podem ser empregados como referência para estudo em peças reais, como exemplificado no estudo de caso realizado. Além disso, esse projeto promoveu a colaboração entre diferentes áreas de estudo, exaltando a ampla aplicação da análise de materiais em meios pouco explorados no país, e inédito na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Os tópicos e conceitos discutidos neste trabalho foram condizentes com a área de especialização escolhida pela aluna no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. De maneira geral, este trabalho relaciona conhecimentos interdisciplinares da área de física, química e engenharia e os resultados obtidos contribuem para um melhor entendimento das aplicações e limitações da técnica de fluorescência de raios-X na caracterização de revestimentos metálicos.

## 6.2 TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros englobam a:

- Preparação de novas amostras bicamadas com espessuras maiores do que as mencionadas nesse trabalho, a fim de investigar o limite do alcance da técnica de EDXRF.
- Preparação de amostras multicamadas (Ni e Cr ou Cu e Cr) através de processos de eletrodeposição. Validação da técnica de EDXRF e estimativa de espessura dos diferentes filmes metálicos a partir da atenuação dos raios-X característicos na caracterização de amostras metálicas multicamadas.
- Obtenção das concentrações elementares e estimativa da espessura de amostras metálicas mono e multicamada através da análise de dados obtidos por EDXRF com simulações Monte Carlo.

## Referências

- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API 5CT Specification, Casing and Tubing**. Washington DC, USA, 2010. Citado na página 22.
- BEZUR, A. et al. **Handheld XRF in cultural heritage: a practical workbook for conservators**. EUA: Getty Conservation Institute and Yale University, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 14, 16 e 28.
- BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-stem” imaging. **Micron**, v. 38, 2007. Citado na página 19.
- BOTTAINI, C. E. et al. Use of Monte Carlo simulation as a tool for the nondestructive energy dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) spectroscopy analysis of archaeological copper-based artifacts from the chalcolithic site of Perdigões, Southern Portugal. **Applied Spectroscopy**, v. 72, p. 17–27, 2018. Citado na página 11.
- CESAREO, R. et al. Multilayered samples reconstructed by measuring  $K\alpha/K\beta$  or  $L\alpha/L\beta$  X-ray intensity ratios by EDXRF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 312, p. 15–22, 2013. Citado na página 35.
- COLLINI, L. **Copper Alloys – Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes**. Croácia: InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0160-4. Citado na página 56.
- CONGRESSO NACIONAL DO BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, Brasil, 1988. 292 p. Citado na página 1.
- CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry, empirical coefficients vs. fundamental parameters. **Anal. Chem.**, v. 40, p. 1080–1086, 1968. Citado na página 79.
- CULLITY, B. D. **Chemical analysis by fluorescence, chapter 15 in: B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction**. EUA: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. ISBN 0201011743. Citado na página 11.
- DENNIS, J.; SUCH, T. **Chromium plating, chapter 8 in: Nickel and Chromium Plating**. Inglaterra: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 1993. v. 3. 205-244 p. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 9.
- DESLATTES, R. et al. X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. **Rev. Mod. Phys.**, v. 75, p. 35–99, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- DESLATTES, R. et al. **X-ray transition energies (version 1.2)**. Gaithersburg, MD: [s.n.], 2005. National Institute of Standards and Technology. Acesso em 15 de junho de 2022. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/XrayTrans>>. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 42.
- DIK, J. et al. Visualization of a lost painting by Vincent van Gogh using synchrotron radiation based X-ray fluorescence elemental mapping. **Anal. Chem.**, v. 80, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.

- DRAN, J. C. et al. Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre. **Nuclear Instruments and Methods in Physics**, Elsevier, n. 3, p. 7–15, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 17.
- DRENNAN, O. J. Faraday's contribution to electrolytic solution theory. **Journal of Chemical Education**, v. 42, n. 12, 1965. Citado na página 7.
- DUBPERNELL, G.; LOWENHEIM, F. A. **Modern chromium electroplating**. EUA: John Wiley and Sons, 1953. v. 1. 80-140 p. Citado na página 8.
- FALCADE, T. **L'électrodeposition de films de carbone sur l'alliage de titane Ti6Al4V : Influence de l'addition s'un liquide ionique protique, le lactate de 2 hydroxyétanolamine, à l'électrolyte de N,N-Diméthylformamide**. Tese (Doutorado) — Université Toulouse III Paul Sabatier, 2015. Citado na página 46.
- GIURLANI, W. et al. Measuring the thickness of metal coatings: a review of the methods. **Coatings**, v. 10, 2020. Citado na página 16.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. EUA: Springer, 2017. Citado na página 20.
- HANSON, V. F. Quantitative elemental analysis of art objects by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. **Appl. Spectrosc.**, OSA, v. 27, n. 5, p. 309–334, Sep 1973. Disponível em: <<http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-27-5-309>>. Citado na página 14.
- HUBBELL, J. H.; SELTZER, S. M. **Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients (version 1.4)**. Gaithersburg, MD: [s.n.], 2004. National Institute of Standards and Technology. Acesso em 15 de junho de 2022. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/xaamdi>>. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 42.
- IPHAN. **Patrimônio Cultural**. Brasil, 2014. Acesso em 17 de fevereiro de 2021. Disponível em: <<http://portal.iphan.gov.br/pagina/detalhes/218>>. Citado na página 1.
- ISHII, K. Pixe and its applications to elemental analysis. **Quantum Beam Sci.**, 2019. Citado na página 17.
- JENKINS, R. **An introduction to X-ray spectrometry**. Londres: Wiley/Heyden, 1974. Citado na página 13.
- JENKINS, R. X-ray fluorescence spectrometry. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.**, v. 675, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 2, 11, 14 e 16.
- KARIMI, M.; AMIRI, N.; SHABANI, A. A. T. Thickness measurement of coated Ni on brass plate using K/K $\beta$  ratio by XRF spectrometry. **X-ray Spectrometry**, v. 38, p. 234–238, 2009. Citado na página 40.
- KAWAI, J.; YAMASAKI, K.; TANAKA, R. Fundamental parameter method in X-ray fluorescence analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, 2019. Citado na página 79.
- LAUSMANN, G. A. **Chromium plating**. Alemanha: Leuze, 2006. v. 1. Citado na página 8.
- LLOVET, X. et al. Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering. **Progress in Materials Science**, v. 116, 2021. Citado na página 21.

- MALMQVIST, K. G. Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 14, p. 86–92, 1986. Citado na página 43.
- MANDICH, N. V. Chemistry theory of chromium deposition: part i - chemistry. **Plating Surface Finishing**, 1997. Citado na página 8.
- MANTLER, M.; SCHREINER, M. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. **X-Ray Spectrom.**, v. 29, p. 3–17, 2000. Citado 4 vezes nas páginas 2, 11, 14 e 15.
- MASS, J.; MATSEN, C. Quantitative non-destructive analysis of historic silver alloys: X-ray fluorescence approaches and challenges. **Leuven University Press**, 2013. Citado na página 15.
- MILAZZO, M.; CICARDI, C. Simple methods for quantitative X-ray fluorescence analysis of ancient metal objects of archaeological interests. **X-ray Spectrometry**, Itália, v. 26, 1997. Citado na página 14.
- NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. Electron-excited X-ray microanalysis by energy dispersive spectrometry at 50: analytical accuracy, precision, trace sensitivity, and quantitative compositional mapping. **Microscopy and Microanalysis**, v. 25, p. 1075–1105, 2019. Citado na página 20.
- PERRONE, G. C. et al. **Acervo Museológico dos Laboratórios de Ensino de Física**. Brasil, 2012. Acesso em 20 de julho de 2022. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/amlef/apresentacao/>>. Citado na página 48.
- PULLEN, D.; HEUMAN, J. **Modern and contemporary outdoor sculpture conservation: challenges and advances**. 2020. The Getty Conservation Institute. Acesso em 09 de junho de 2021. Disponível em: <[https://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/newsletters/22\\_2/feature.html](https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/22_2/feature.html)>. Citado na página 16.
- RIDOLFI, S. Portable X-ray fluorescence spectrometry for the analyses of cultural heritage. **OP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.**, v. 37, 2012. Citado na página 16.
- RIZZUTTO, M. A. Métodos físicos e químicos para estudo de bens culturais. **Arqueometria para Bens Culturais**, Brasil, v. 28, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 11.
- ROSE, I.; WHITTINGTON, C. **Nickel plating handbook**. Bélgica, 2014. Citado na página 7.
- SANDU, I. et al. Non-invasive techniques in the analysis of corrosion crusts formed on archaeological metal objects. **Rev. Chim.**, Romenia, v. 61, 2010. Citado na página 10.
- SARGENT, G. J. Electrolytic chromium. **Trans. Am. Electrochem. Soc.**, v. 37, p. 479, 1920. Citado na página 8.
- SARVE-TARR, M. **Cat. 3, The Serf, 1900-03: Curatorial Entry, in Matisse Paintings, Works on Paper, Sculpture, and Textiles at the Art Institute of Chicago**. 2017. The Art Institute of Chicago. Acesso em 26 de maio de 2022. Disponível em: <<https://publications.artic.edu/matisse/reader/works/section/33/p-33-2>>. Citado na página 1.
- SCOFIELD, J. H. Exchange corrections of K X-ray emission rates. **Physical Review A**, v. 9, p. 1041–1049, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.



SHERMAN, J. The theoretical deviation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 283–306, 1955. Citado na página 79.

SHUGAR, A. N.; MASS, J. L. **Handheld XRF for art and archaeology**. Belgium: Leuven University Press, 2013. ISBN 9789058679345. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 16.

SILVEIRA, P.; FALCADE, T. Applications of energy dispersive X-ray fluorescence technique in metallic cultural heritage studies. **Journal of Cultural Heritage**, v. 57, p. 243–255, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 14.

SMITH, D. Handheld X-ray fluorescence analysis of Renaissance bronzes: practical approaches to quantifications and acquisition. **Leuven University Press**, 2013. Citado na página 15.

SOLÉ, V. A. et al. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 63–68, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 27, 34 e 79.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Niton™ XL3t GOLDD+ XRF Analyzer**. EUA, 2022. Acesso em 24 de novembro de 2022. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/XL3TGOLDDPLUS?SID=srch-srp-XL3TGOLDDPLUS>>. Citado na página 27.

UNONIUS, L.; SUORTTI, P. Mass attenuation coefficients of the elements Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu and Zn for the K emission lines between 4-51 and 10-98 keV. **J. Appl. Cryst.**, v. 22, p. 46–52, 1989. Citado na página 37.

VAN GOGH, V.; RUPRECHT, P. **Cartas a Théo**. Brazil: LPM, 1997. ISBN 978.85.254.0619-4. Citado na página 10.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. EUA: Marcel Dekker, Inc., 2001. Citado na página 28.

VANHOOF, C. et al. Atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 36, p. 1797–1812, 2021. Citado na página 13.

WANG, M. N. Y. **Handbook of modern ion beam material analysis**. EUA: Materials Research Society, 2009. Citado na página 18.

WHATKINSON, D. **Preservation of Metallic Cultural Heritage**. Cardiff, Inglaterra: Elsevier, 2010. Citado na página 10.

## Apêndices

## APÊNDICE A – Artigos publicados em revistas científicas

A seguir, é apresentado o artigo publicado em revista a partir do trabalho realizado.

- P. Silveira and T. Falcade, *Applications of Applications of energy dispersive X-ray fluorescence technique in metallic cultural heritage studies*, *Journal of Cultural Heritage* 57 (2022) 243-255, doi [10.1016/j.culher.2022.09.008](https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.09.008).

### *Abstract*

Cultural heritage is a legacy that allows the expression of values and characteristics of different civilisations over time. Thus, the study of those artworks and their conservation is of paramount importance. In particular, the preservation and restoration of metallic artefacts is a challenge, as these materials are often subjected to corrosion and degradation, originating complex multilayered structures. Characterising materials that compose metallic artworks, as well as possible corrosion products, is extremely useful to understand the composition and evolution of their surface, guiding conservation and restoration procedures that are adapted for each piece. This characterisation must be selective, that is, allow for differentiating all the compounds present in the piece. Ideally, the characterisation technique used for the analysis should be non-destructive and should not modify aesthetic aspects of the artwork's surface. Portable techniques are also a desirable option, as they allow the characterisation of pieces that cannot be moved to a laboratory or sampled. In this context, X-ray fluorescence spectroscopy is a powerful tool that has been used by researchers and conservators in the characterisation of metallic materials and their corrosion products. In this paper, we review the principles, advantages and limitations of energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy applied to metallic cultural heritage studies.

**Keywords:** X-ray fluorescence spectroscopy, metals, cultural heritage

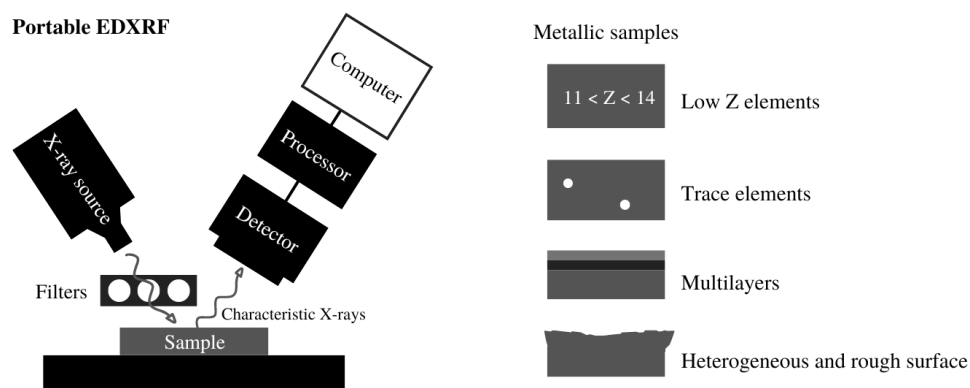


Figura 37 – *Graphic Abstract* do artigo [10.1016/j.culher.2022.09.008](https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.09.008).

## APÊNDICE B – Espectros EDXRF das amostras de aço carbono

Abaixo, é possível observar os espectros obtidos a partir das análises EDXRF das amostras de aço-carbono recobertas com níquel e cromo. Todas as amostras mencionadas nesse trabalho foram analisadas em 3 replicatas, incluindo os padrões (amostras sem deposição). O ajuste dos dados foi obtido com o software PyMca e os gráficos foram feitos com o software Origin. Nota-se que conforme a espessura das deposições torna-se mais espessa, a intensidade relativa dos sinais de raios-X característicos de Ni e Cr aumenta.

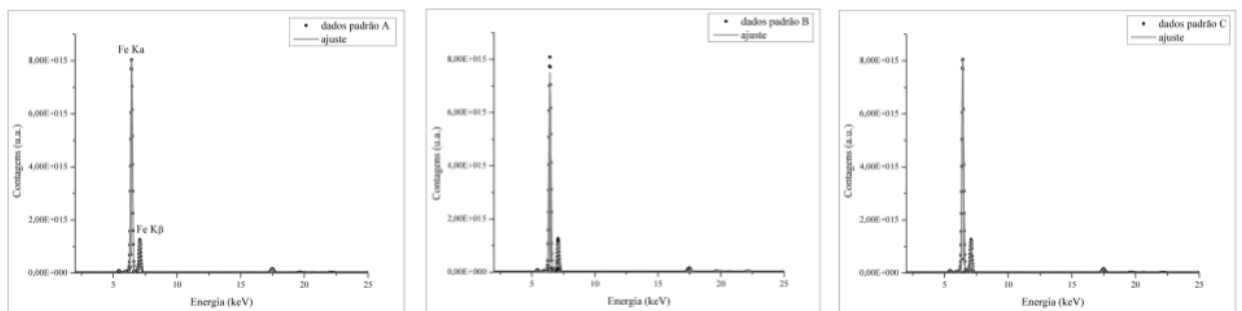


Figura 38 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra chamada Padrão, que não possui nenhum revestimento.

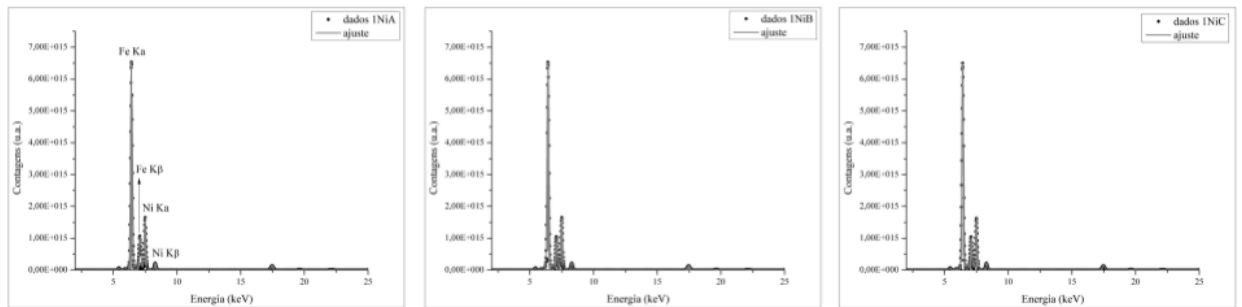


Figura 39 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 1Ni.

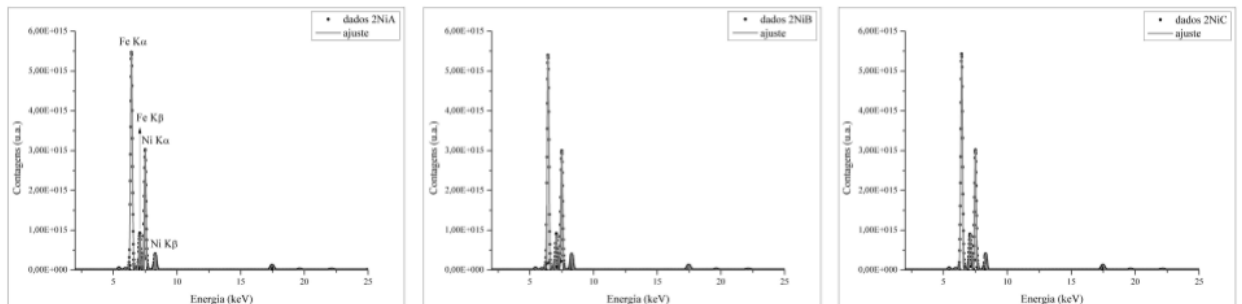


Figura 40 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 2Ni.

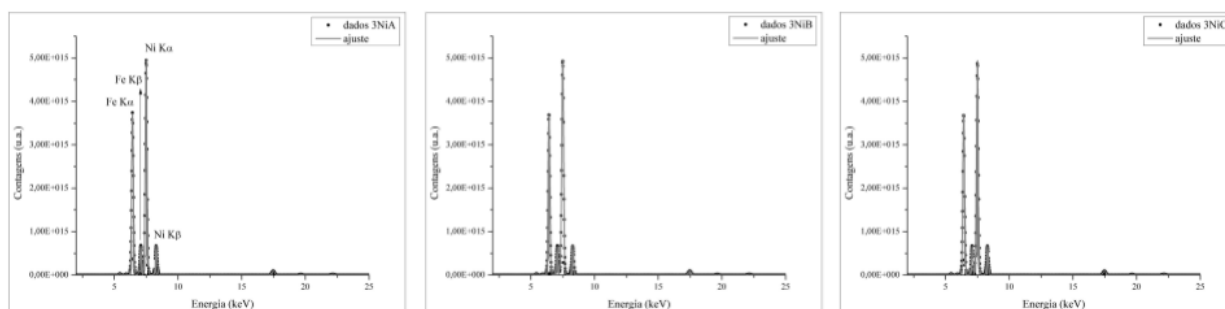


Figura 41 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 3Ni.

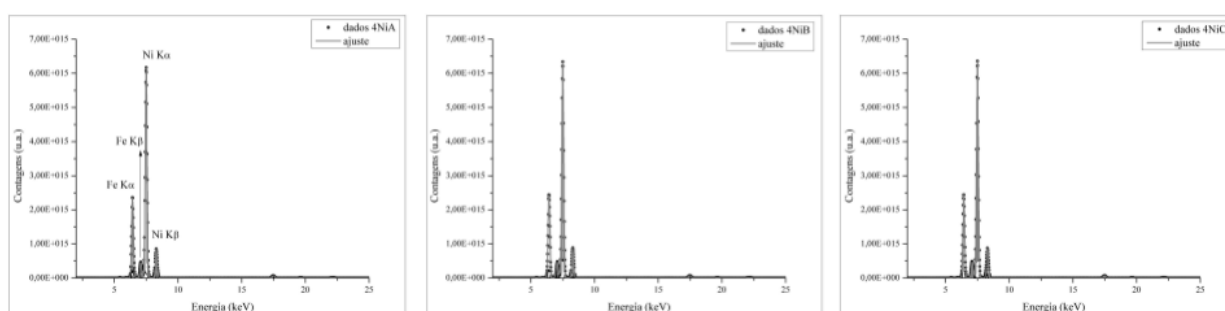


Figura 42 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 4Ni.

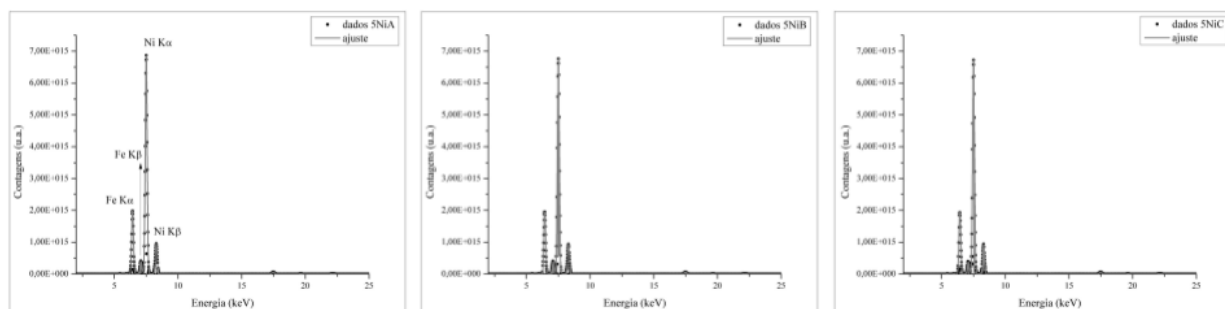


Figura 43 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 5Ni.

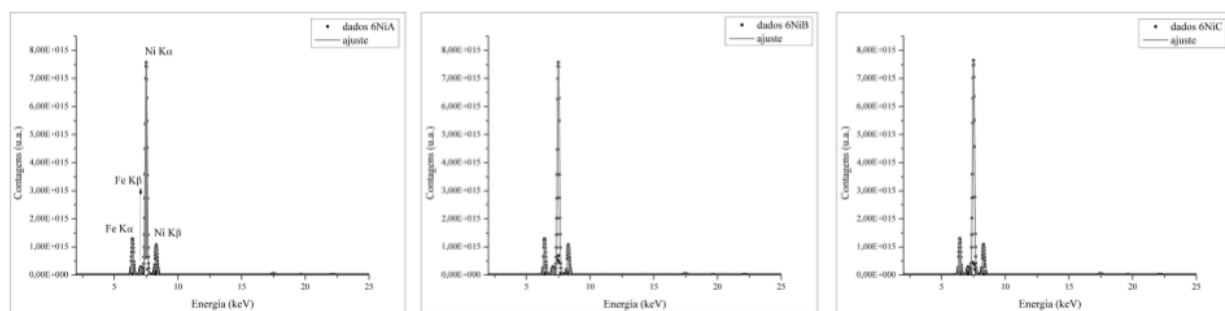


Figura 44 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 6Ni.

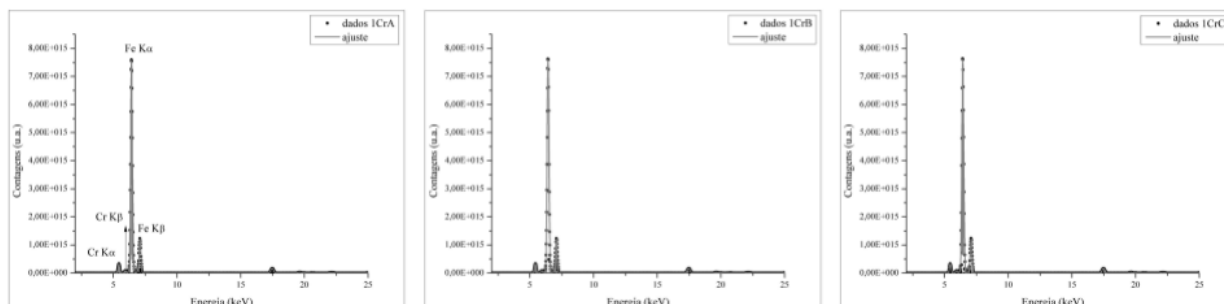


Figura 45 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 1Cr.

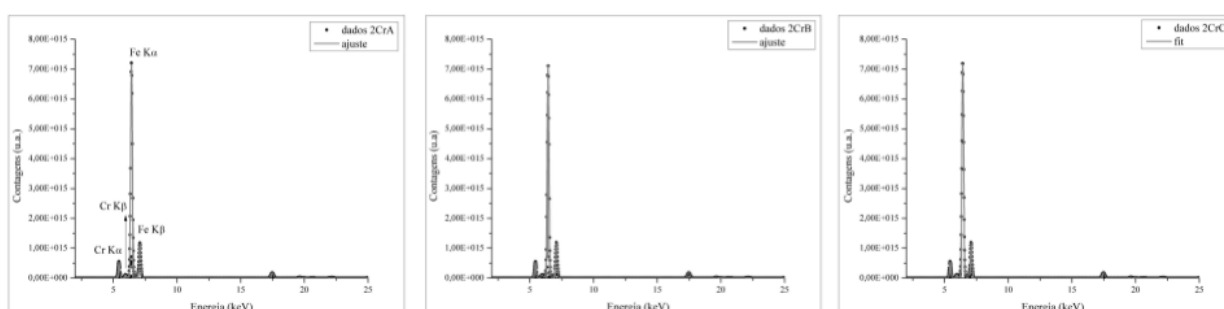


Figura 46 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 2Cr.

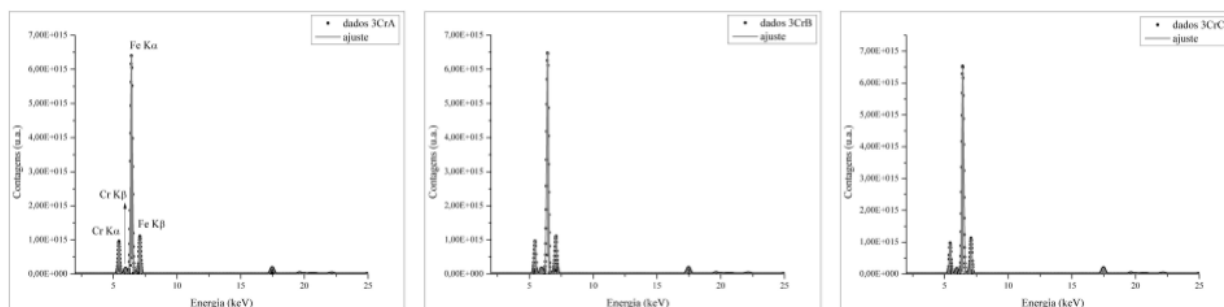


Figura 47 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 3Cr.

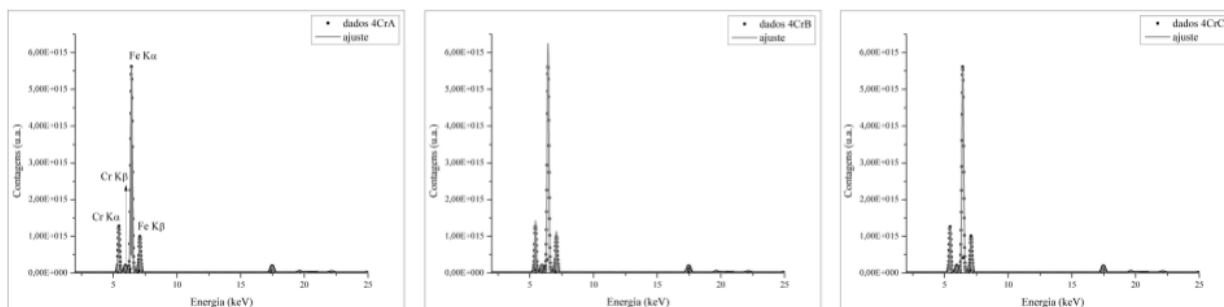


Figura 48 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 4Cr.

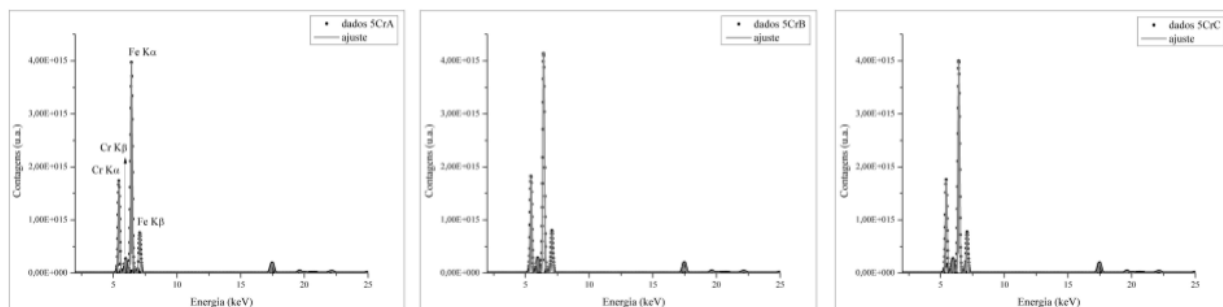


Figura 49 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 5Cr.

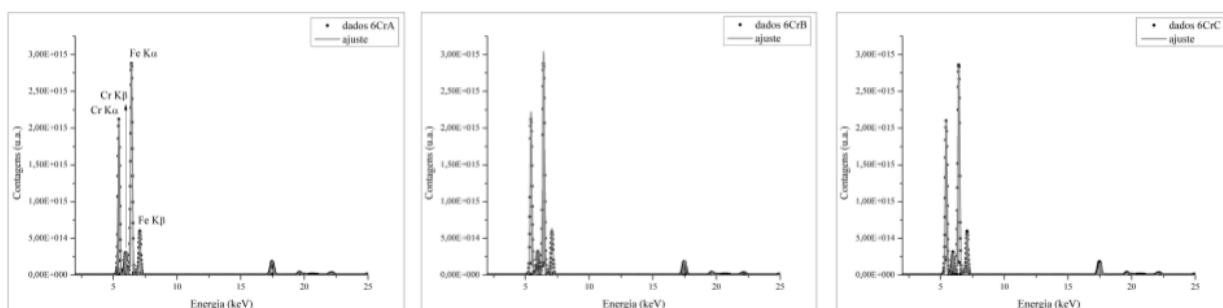


Figura 50 – Espectros EDXRF A, B e C da amostra 6Cr.

## **APÊNDICE C – Tabelas de concentração elementar EDXRF**

Aqui são apresentadas as tabelas que mostram os valores de concentração elementar obtidos a partir das medidas de EDXRF obtidos pelo próprio espectrômetro e após a análise de dados obtidas com o software PyMca.



Tabela 15 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo software PyMca após ajuste dos picos das amostras que passaram por niquelação.

Elemento	Padrão	1Ni	2Ni	3Ni	4Ni	5Ni	6Ni
Fe	96,094±0,538	64,159±1,175	35,875±0,624	26,052±0,095	17,387±0,601	14,725±0,205	10,054±0,353
Mn	0,853±0,285	0,497±0,028	0,413±0,011	0,291±0,088	0,126±0,030	0,084±0,009	0,021±0,009
Mo	0,353±0,056	0,160±0,008	0,147±0,004	0,137±0,017	0,116±0,012	0,093±0,005	0,060±0,021
Cr	0,976±0,272	0,809±0,121	0,683±0,069	0,519±0,209	0,410±0,096	0,421±0,002	0,305±0,022
Ni	0,385±0,066	32,761±0,363	61,541±0,734	72,309±0,173	81,360±0,691	84,113±0,181	89,047±0,456
Nb	0,074±0,057	0,121±0,053	0,144±0,055	0,031±0,022	0,102±0,055	0,092±0,037	0,109±0,032
Ti	0,461 ±0,077	0,316±0,082	0,322±0,027	0,170±0,010	0,107±0,003	0,093±0,016	0,092±0,040
Ag	0,146±0,034	0,146±0,006	0,132±0,004	0,114±0,013	0,116±0,006	0,126±0,020	0,072±0,001
Co	0,539±0,461	0,935±0,760	0,643±0,359	0,294±0,026	0,195±0,045	0,177±0,029	0,140±0,010
Zn	0,116±0,009	0,093±0,006	0,097±0,007	0,079±0,006	0,077±0,011	0,073±0,003	0,072±0,007

Tabela 16 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo software PyMca após ajuste dos picos das amostras que passaram por cromação.

Elemento	Padrão	1Cr	2Cr	3Cr	4Cr	5Cr	6Cr
Mo	0,417±0,082	0,412±0,081	0,346±0,078	0,372±0,041	0,344±0,015	0,262±0,021	0,227±0,038
Nb	0,001±0,001	0,074±0,041	0,061±0,025	0,105±0,069	0,061±0,048	0,025±0,006	0,103±0,029
Fe	96,513±0,006	94,173±0,193	91,822±0,172	87,112±0,117	83,868±0,114	78,390±0,529	74,683±0,343
Mn	0,616±0,044	0,802±0,057	0,871±0,028	1,019±0,046	1,272±0,216	1,150±0,095	1,080±0,178
Cr	1,109±0,079	3,354±0,046	5,643±0,137	9,998±0,153	13,090±0,266	18,837±0,408	22,712±0,085
Ti	0,463±0,043	0,289±0,209	0,351±0,138	0,439±0,011	0,388±0,025	0,429±0,020	0,308±0,271
Co	0,316±0,039	0,276±0,022	0,281±0,006	0,257±0,012	0,243±0,017	0,188±0,019	0,169±0,041
Ni	0,316±0,032	0,335±0,011	0,369±0,016	0,405±0,010	0,443±0,063	0,429±0,019	0,414±0,036
Zn	0,101±0,008	0,139±0,060	0,107±0,013	0,134±0,014	0,133±0,017	0,128±0,007	0,130±0,020
Ag	0,147±0,020	0,146±0,013	0,148±0,004	0,160±0,005	0,159±0,003	0,164±0,014	0,174±0,007

Tabela 17 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo espectrômetro EDXRF das amostras que passaram por niquelação.

Elemento	Padrão	1Ni	2Ni	3Ni	4Ni	5Ni	6Ni
Sb	0,002±0,004	0,004±0,003	0,000±0,005	0,003±0,003	0,002±0,005	0,000±0,006	0,003±0,005
Sn	0,003±0,003	0,000±0,006	0,000±0,005	0,000±0,005	0,000±0,006	0,000±0,006	0,000±0,006
Mo	0,519±0,004	0,426±0,004	0,406±0,003	0,347±0,003	0,295±0,003	0,272±0,003	0,231±0,004
Nb	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001
W	0,000±0,021	0,000±0,016	0,000±0,017	0,000±0,021	0,010±0,020	0,016±0,013	0,017±0,013
Zn	0,000±0,007	0,016±0,005	0,031±0,006	0,037±0,004	0,025±0,003	0,036±0,003	0,042±0,004
Ni	0,000±0,022	38,045±0,136	54,941±0,140	72,437±0,180	82,414±0,182	85,877±0,169	90,827±0,173
Co	0,000±0,070	0,055±0,039	0,223±0,027	0,400±0,023	0,510±0,023	0,531±0,020	0,552±0,018
Fe	97,317±0,266	60,837±0,111	44,267±0,068	27,207±0,043	17,232±0,033	13,887±0,028	9,025±0,022
Mn	0,521±0,015	0,352±0,012	0,270±0,010	0,155±0,007	0,082±0,007	0,056±0,005	0,026±0,004
Cr	0,830±0,008	0,454±0,007	0,233±0,006	0,000±0,009	0,000±0,008	0,000±0,007	0,000±0,006
Ti	0,035±0,003	0,008±0,002	0,000±0,004	0,000±0,004	0,000±0,004	0,000±0,004	0,000±0,004
Si	0,340±0,049	0,000±0,053	0,000±0,071	0,000±0,058	0,068±0,028	0,100±0,028	0,107±0,030

Tabela 18 – Composição e concentração elementar (fração mássica) fornecida pelo espectrômetro EDXRF das amostras que passaram por cromação.

Elemento	Padrão	1Cr	2Cr	3Cr	4Cr	5Cr	6Cr
Sb	0,002±0,006	0,003±0,003	0,002±0,004	0,006±0,002	0,004±0,003	0,007±0,002	0,005±0,002
Sn	0,000±0,005	0,003±0,002	0,001±0,003	0,006±0,002	0,006±0,002	0,008±0,002	0,008±0,002
Mo	0,510±0,004	0,488±0,004	0,481±0,005	0,475±0,005	0,472±0,006	0,463±0,005	0,459±0,006
Nb	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001	0,003±0,001
W	0,000±0,017	0,000±0,016	0,000±0,018	0,000±0,023	0,006±0,001	0,000±0,018	0,006±0,014
Zn	0,000±0,007	0,002±0,005	0,002±0,005	0,002±0,004	0,005±0,003	0,004±0,003	0,007±0,002
Co	0,000±0,072	0,000±0,071	0,025±0,060	0,417±0,037	0,678±0,038	1,250±0,040	1,716±0,043
Fe	96,036±0,289	93,481±0,332	91,409±0,348	87,208±0,348	83,641±0,575	75,082±0,439	66,622±0,447
Mn	0,532±0,016	0,420±0,018	0,313±0,020	0,173±0,023	0,077±0,024	0,000±0,054	0,000±0,060
Cr	0,810±0,005	3,030±0,020	5,218±0,025	9,161±0,030	12,747±0,034	20,491±0,043	28,118±0,062
V	0,001±0,003	0,000±0,004	0,000±0,006	0,000±0,006	0,002±0,005	0,000±0,008	0,004±0,008
Ti	0,036±0,002	0,032±0,002	0,030±0,002	0,030±0,003	0,026±0,003	0,022±0,004	0,020±0,004
Si	1,606±0,084	2,009±0,091	1,921±0,095	1,744±0,099	1,877±0,116	1,864±0,128	1,963±0,129

## APÊNDICE D – Espectros PIXE

Aqui são apresentadas os espectros obtidos com a técnica de PIXE, referentes as amostras 1Ni, 4Ni, 1Cr, 4Cr e CRM. A análise dos dados foi realizada com o software GUPIXWIN e os gráficos foram feitos com o software Origin.

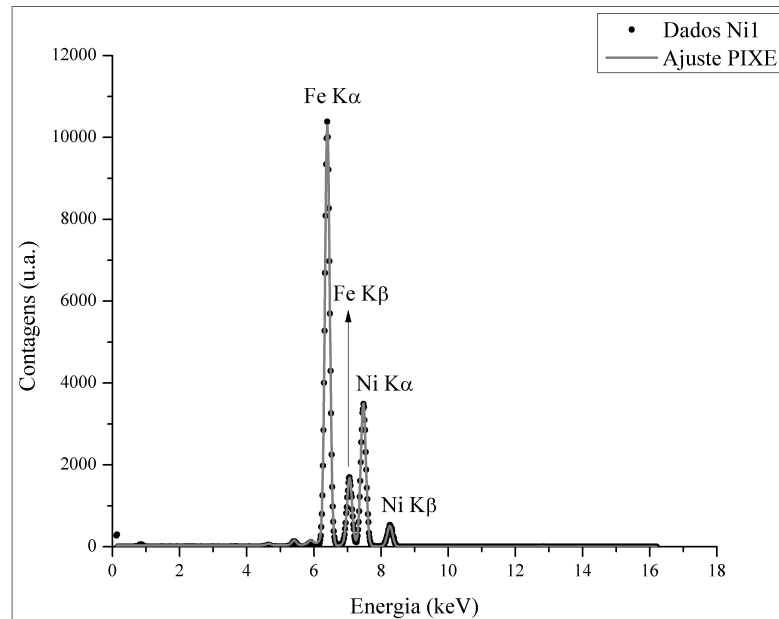


Figura 51 – Espectro PIXE da amostra identificada como 1Ni.

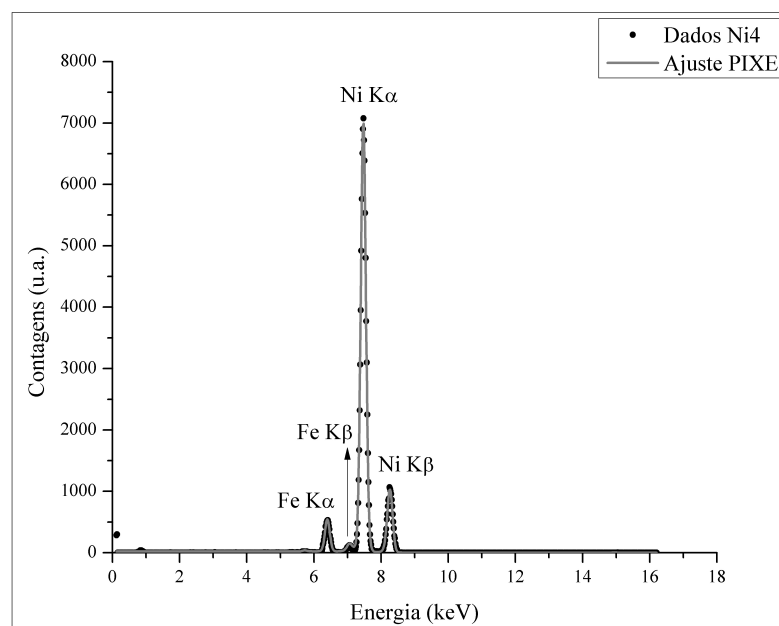


Figura 52 – Espectro PIXE da amostra identificada como 4Ni.

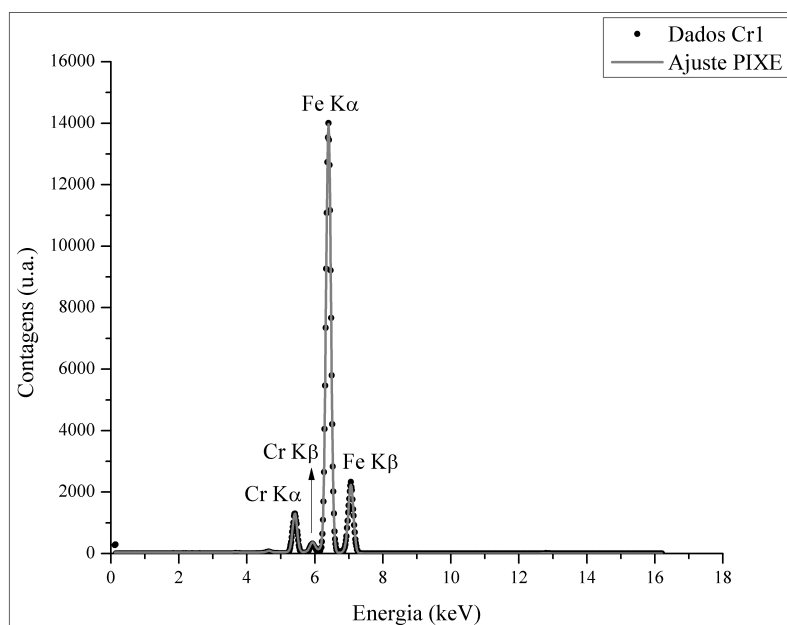


Figura 53 – Espectro PIXE da amostra identificada como 1Cr.

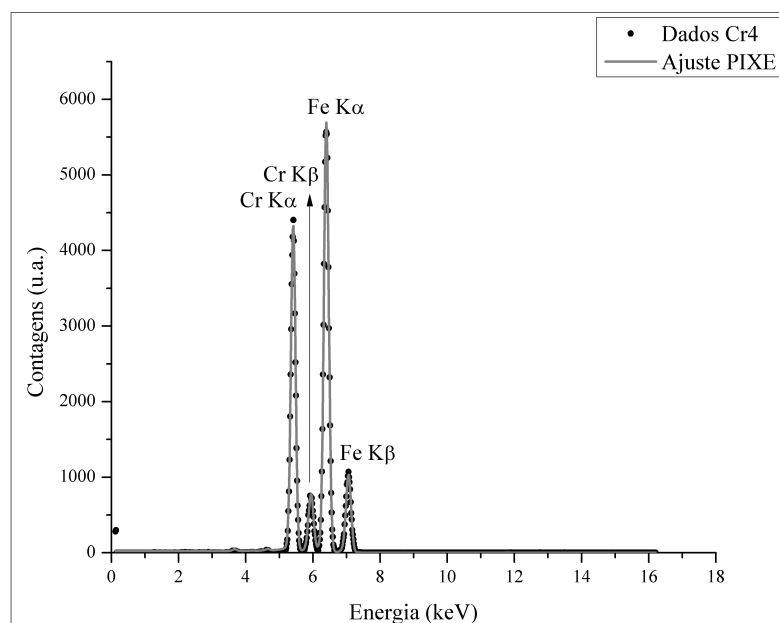


Figura 54 – Espectro PIXE da amostra identificada como 4Cr.

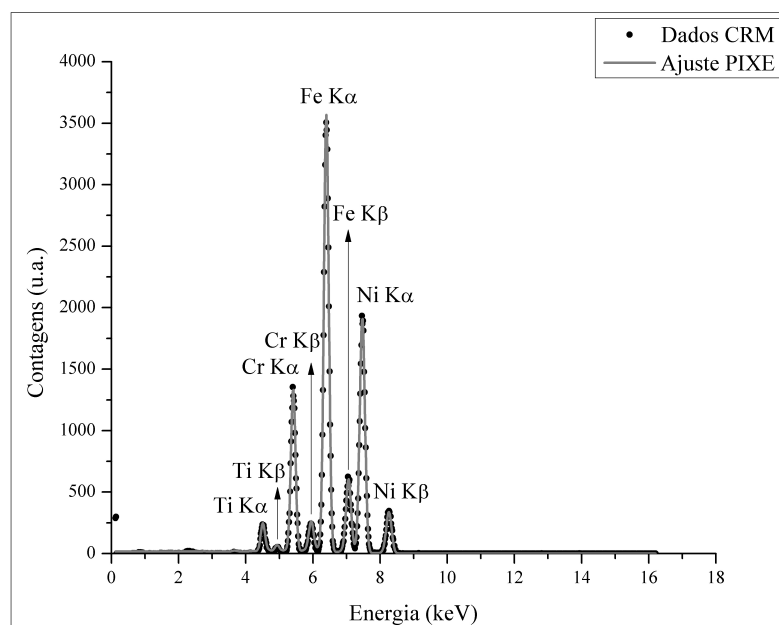


Figura 55 – Espectro PIXE da amostra CRM (padrão de aço NIST).

Anexos



## ANEXO A – Método dos parâmetros fundamentais

O software PyMca (SOLÉ et al., 2007) foi utilizado nesse trabalho para deconvolução dos espectros obtidos com a técnica de EDXRF e cálculo das concentrações dos elementos que compõem as amostras. Para tal, o software utiliza o método dos parâmetros fundamentais (FP, *fundamental parameters*).

FP é um método de análise química quantitativa proposto pela primeira vez por Sherman (SHERMAN, 1955), na década de 1950, e posteriormente, reestruturado por Criss e Birks (CRISS; BIRKS, 1968) na década de 1960. FP é baseado nos parâmetros físicos da medida de XRF (geometria do espectrômetro, coeficiente de absorção, formato do espectro do feixe incidente, fluxo de fótons incidentes e rendimento fluorescente), isto é, não precisa de materiais de referência ou padrões para o cálculo da intensidade dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que compõem a amostra em questão (KAWAI; YAMASAKI; TANAKA, 2019). Além disso, efeitos de matriz também são corrigidos pelo método. As equações envolvidas no modelo são bastante complexas e devem ser resolvidas a partir de métodos numéricos.

Esse método pode ser aplicado na análise de amostras infinitamente espessas e amostras multicamadas.