

EXEMPLIFICANDO O USO DO MACRO MAPEAMENTO ELEMENTAR POR XRF (MA-XRF) NA INVESTIGAÇÃO FORENSE DE OBRAS DE ARTE

André R. Pimenta^a, Valter S. Felix^a, Daniele M. Silva^a, Marcelo O. Pereira^b, Ana L. Oliveira^a, Douglas S. Ferreira^a, Cristiano S. Carvalho^b, Fabrício L. Silva^b, Elicardo A.S. Gonçalves^a, Rafael S. Dutra^a, Leandro O. Pereira^a, Ronaldo V. Pereira^a e Renato P. Freitas^{a,*}

^aLaboratório de Instrumentação e Simulação Computacional, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 26600-000 Paracambi – RJ, Brasil

^bCentro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 26041-271 Nova Iguaçu – RJ, Brasil

Recebido em 21/04/2021; aceito em 24/08/2021; publicado na web em 29/09/2021

EXEMPLIFYING THE USE OF MACRO ELEMENTAL MAPPING BY XRF (MA-XRF) SCANNING IN FORENSIC INVESTIGATION OF ARTWORKS. This work exemplifies the potential of employing macro elemental mapping by XRF (MA-XRF) scanning in the forensic investigation of artworks. The results of the investigation of two artworks of different styles and periods are presented and discussed. The images provided by MA-XRF scanning have information about the elemental distribution, which is related to pigments used in the artwork. These images bring different information such as: if there are underlying paintings; if a given pigment was used for the purpose of restoration or in the creation. Therefore, through the images, it is possible to obtain information, which refers to the process of creating the artwork and the history of conservation and restoration. Through the results, it was possible to verify that the two artworks are probably false because they present anachronistic pigments with the supposed period of creation. The analyzes were performed using a portable MA-XRF scanning system, and in addition to presenting the utility of the instrument in these investigations, the work also presents possibilities to explore the MA-XRF data through multivariate statistical analysis and image correlation.

Keywords: MA-XRF; forensic investigation of artworks; exploration of MA-XRF data.

INTRODUÇÃO

Através da investigação de obras de arte por técnicas físico-químicas é possível obter informações acerca dos materiais utilizados nos artefatos históricos como pigmentos (orgânicos/inorgânicos), aglutinantes vernizes, etc. A caracterização desses materiais auxilia na compreensão da história e do processo criativo de uma obra de arte.¹⁻¹⁰ Essas investigações além de auxiliar na resolução de problemas ligados a conservação e restauro das obras, possuem grande potencial de contribuir na investigação forense de pinturas.^{11,12}

Além da importância histórica e cultural, uma pintura original de um grande artista também é usada como forma de guardar grandes fortunas em um pequeno volume sem chamar a atenção por investidores ou criminosos. Recentemente no Brasil, atividades criminosas envolvendo obras de arte ganhou uma grande repercussão devido as pinturas apreendidas na operação Lava Jato, com suspeitas de serem adquiridas com propósito de lavagem de dinheiro. Outro tipo de crime, que envolve obras de arte, diz a respeito de falsificações. Um importante trabalho de autenticação de obras de arte por técnicas físico-químicas foi desenvolvido por Faria e Puglieri,¹¹ que investigaram por espectroscopia Raman uma obra de autoria atribuída a pintora brasileira Tarsila do Amaral (1886-1973), cujos resultados indicaram que a datação da obra é anacrônica com os pigmentos identificados. Além disso, os autores neste estudo comentam que em torno de 20% das obras de arte, que circulam em principais centros do país (São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte) são falsas. Outro estudo sobre autenticidade de obras de arte é de Kajjya *et al.*,¹³ que investigaram por fluorescência de raios X e técnicas de imagem uma tela atribuída a Di Cavalcanti.

Diferentes técnicas podem ser empregadas na investigação

forense de obras de artes, entretanto, deve ser dada preferência a métodos que permitem análises não invasivas e *in situ*.¹³⁻¹⁷ As obras de arte, em sua maioria, são amostras únicas que agregam valor artístico e/ou histórico cultural e monetário, portanto nenhum dano expressivo deve ocorrer a materialidade da obra.^{18,19} Por respeitar esses critérios a fluorescência de raios X (XRF) tornou-se uma técnica amplamente empregada na caracterização de pigmentos em obras de arte. A frequente aplicação dessa técnica deve-se especialmente às inovações tecnológicas ocorridas nas últimas décadas, que possibilitaram a construção de sistemas portáteis de XRF permitindo análises elementares não destrutivas e *in situ* de obras de arte com boa precisão e acurácia.²⁰⁻²³ Outra vantagem da XRF é a sua versatilidade de investigar diferentes tipologias de materiais. Logo um equipamento de XRF pode ser empregado na investigação forense de outros tipos de materiais, por exemplo, cédulas de dinheiro²⁴ e esmaltes de unha.²⁵

Por ser uma técnica de análise elementar a composição molecular de pigmentos por XRF é inferida combinando os elementos detectados nos espectros registrados com a tonalidade visível. Essa metodologia pode ser um desafio, quando os elementos-chave de um pigmento são de baixo número atômico e por isso de difícil detecção, como no caso do azul ultramarino ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$). Outra limitação da técnica é quando os pigmentos são orgânicos e por isso não podem ser inferidos por XRF. Em tais casos torna-se necessário o uso de outras técnicas como espectroscopia Raman e no Infravermelho por Transformada de Fourier.

Uma variante experimental da aplicação da XRF é o mapeamento elementar. Esse método, que pode ser empregado para estudar a distribuição elementar em pequenas regiões, microfluorescência de raios X (μ -XRF), ou grandes áreas, macrofluorescência de raios X (MA-XRF), de uma obra de arte, é especialmente importante na investigação de pigmentos aplicados logo abaixo da camada de pintura

*e-mail: renato.freitas@ifrj.edu.br

visível de uma obra, revelando assim, informações ocultas, como modificações feitas pelo próprio artista, sobreposição de pigmentos e restaurações na superfície. Dessa forma, os resultados obtidos pela distribuição dos pigmentos na camada pictórica fornecem uma perspectiva única sobre o processo criativo do artista e a história da conservação/restauração de uma determinada pintura.^{26–33}

Atualmente existem instrumentos portáteis de MA-XRF, com boa resolução lateral, que permitem realizar análises *in situ* de obras de arte.^{26,27,31,34–36} Esses instrumentos permitem escanear largas dimensões de obras de artes, possibilitando obter imagens que trazem informações úteis na investigação forense da obra. Através das imagens geradas pelo mapeamento elementar é possível verificar se um determinado pigmento é anacrônico com o suposto período de criação da obra, se foi empregado de forma pontual para fins de restauro ou no processo de criação da obra, indicando que a pintura não é autêntica.^{12,37} Outro auxílio que essas imagens trazem na investigação forense de obras de arte é a possibilidade de investigar pinturas subjacentes, que podem ser esboços, assinaturas ou marcas deixadas pelo autor, que não estão visíveis na obra.^{38,39}

Exemplos do uso forense dos resultados de MA-XRF em obras de arte, pode ser visto no trabalho de Pereira *et al.*,³⁷ que realizaram mapeamentos elementares no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), em uma tela suspeita de falsificação e que tinha uma assinatura rasurada. Foram obtidas imagens da região da assinatura, que remeteram a autoria ao pintor Espanhol Diego Velázquez (1599–1660), entretanto, os resultados das distribuições elementares de outras regiões da tela indicaram que a obra foi produzida com pigmentos modernos. Outro exemplo pode ser visto no trabalho de Saverwyns *et al.*,⁴⁰ que ao investigarem uma pintura atribuída a escola de Pieter Paul Rubens (1577–1640), obtiveram mapas elementares que indicaram uso de pigmentos modernos e evidenciou uma marca, que remetia a oficina de produção da tela suporte da pintura. Através da marca verificou-se que o suporte da

tela teve manufatura posterior ao século de XVI. Além do seu uso em pinturas, Langstraat *et al.*⁴¹ demonstraram a possibilidade de empregar MA-XRF para detectar vestígios de materiais biológicos (sangue, saliva e sêmen), em objetos presentes em cenas de crime. Para apresentar e exemplificar o potencial do uso da técnica de MA-XRF na investigação forense de obras de arte.

Neste trabalho serão apresentados os resultados do mapeamento elementar de duas telas, investigadas em um sistema portátil de MA-XRF. A partir dos resultados foi possível verificar que em as telas foram empregados materiais anacrônicos com os períodos de datação. O trabalho também apresenta possibilidades de explorar dados de MA-XRF, como correlação de imagens e análises estatísticas multivariadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Pinturas investigadas

Foram investigadas as seguintes telas: a pintura vista na Figura 1, sendo realizados mapeamentos elementares de uma dimensão 241 mm × 288 mm. Essa pintura, já foi investigada por Pereira *et al.*,³⁷ que identificou na região da assinatura vista no topo da obra, o nome do pintor Espanhol Diego Velázquez (1599–1660). Entretanto, os mapas elementares realizadas na região do rosto, identificaram que pigmentos modernos foram empregados no processo de criação. Um diferencial do presente estudo em relação ao que já foi realizado, é que foi executado o mapeamento elementar de todo quadro neste trabalho. Na segunda tela, vista na Figura 2, foram obtidos mapas elementares de toda a obra que possui dimensões de 269 mm × 281 mm. A tela não possui assinaturas, entretanto o estilo de desenho relembra a Escola Cusquenha.^{42–45} Além disso, a pintura tem uma aparência envelhecida e regiões douradas. As análises relativas a essa tela serão retiradas.

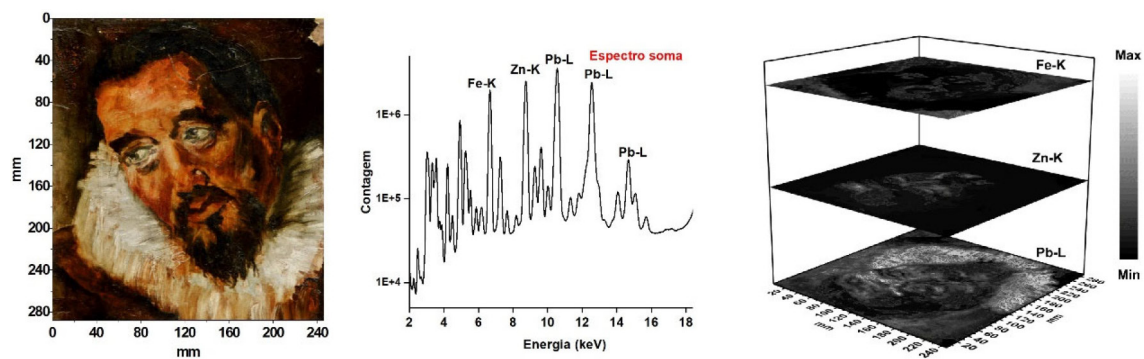


Figura 1. Tela com assinatura rasurada do pintor Espanhol Diego Velázquez (1599–1660). Foram destacados os mapas elementares Fe-K, Zn-K e Pb-L. Tela de coleção privada e autoria desconhecida

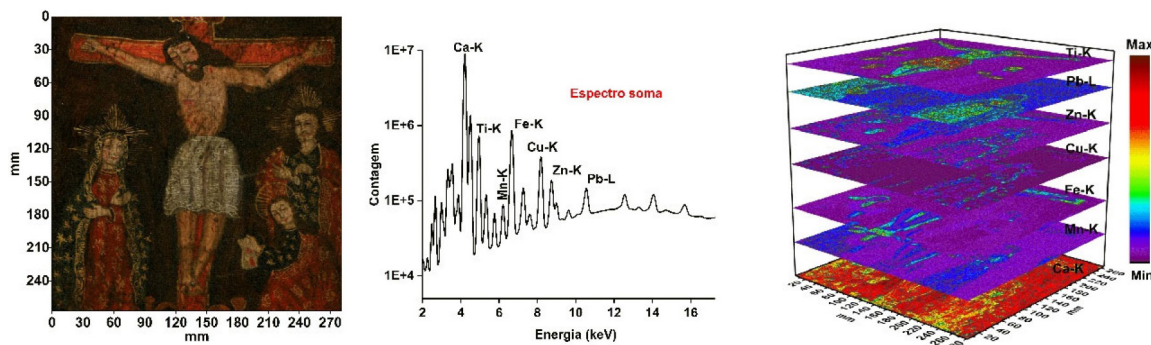


Figura 2. Tela associada a Escola Cusquenha. Foram destacados os mapas elementares Ca-K, Ti-K, Mn-K, Fe-K, Cu-K, Zn-K e Pb-L. Tela de coleção privada e autoria desconhecida

Todas as telas pertencem a coleções privadas e foram investigadas nos laboratórios do Instituto Federal do Rio de Janeiro campus Paracambi, empregando um sistema portátil de MA-XRF.

Nas figuras são destacados os mapas elementares, obtidos em cada tela que serão discutidos na seção de resultados. Os espectros vistos nas imagens são a soma de todos dos espectros coletados em todos os pixels.

Instrumento de MA-XRF

As análises de MA-XRF ocorreram no sistema modelo CRONO³⁴ da Bruker, que permite obter mapas elementares de uma região de 450 mm × 600 mm. Sendo o sistema equipado com uma cabeça que contém um detector derivado de sílcio e um tubo de raios X com ânodo de Rh, que pode operar com potência de 50 kV e corrente de 200 µA. As medidas dos três quadros foram realizadas usando um colimador de 1 mm diâmetro para feixe e a velocidade de translação da cabeça de 20 mm s⁻¹ e tempo de aquisição de 40 ms por espectro. Com esses parâmetros de aquisição o tempo de medida para os dois primeiros quadros foi de aproximadamente 1 hora, enquanto para o quadro atribuído a Guignard foi de 2,5 horas. Além disso, escolhendo esses parâmetros o sistema se movimenta aproximadamente 1 mm durante 40 ms, garantindo o passo de translação semelhante ao tamanho do feixe, logo em cada pintura a quantidade total de pixel registrada é igual o produto das dimensões mapeadas.

Os mapas elementares foram construídos deconvoluindo os dados espectrais. Para isso, um modelo de *fitting* foi construído a partir de cada espectro soma, dos cubos de dados. Em seguida, os modelos de *fitting* foram empregados nos seus respectivos cubos de dados para calcular intensidade dos elementos em cada pixel registrado. Essas rotinas de construção de imagens foram realizadas no software PyMca⁴⁶ e códigos computacionais desenvolvidos em python.⁴⁷

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tela com assinatura rasurada do pintor Espanhol Diego Velázquez (1599–1660)

As imagens dos mapas elementares predominantes nas análises foram do Pb-L, Zn-K e Fe-K, vistos na Figura 3. Através do mapa elemental do Pb-L é possível verificar a extensa utilização de pigmentos a base em de Pb em toda obra. O chumbo é o elemento chave de pigmentos como branco de chumbo (2PbCO₃·Pb(OH)₂) e amarelo massicote (PbO), que foram amplamente mais empregados como base de preparação em pinturas posteriores ao século XIX, devido a suas propriedades secantes e selantes.^{48–52} Já o mapa elemental Fe-K, correspondente a regiões com tonalidades vermelha

(rosto), marrom (roupa), preta (barba) e verde (olhos). A partir das tonalidades e do Fe como elemento chave é possível que nessas regiões tenham sido empregados respectivamente pigmentos como vermelho ocre (Fe₂O₃), siena (α-Fe₂O₃+argila+silica) ou sombra (Fe₂O₃·MnO₂), magnetita (Fe₃O₄) e terra verde (K[(Al,Fe^{III}),(Fe^{II},Mg)](AlSi₃,Si₄)O₁₀(OH)₂).^{18,53} Já o mapa elemental do Zn-K possui maior correspondência com as regiões de intensa tonalidade branca, como abaixo dos olhos. É importante ressaltar, que o zinco neste caso pode ser associado a presença do branco de zinco (ZnO), um pigmento que começou a ser utilizado no século XX. Além disso o mapa elemental do Zn-K permite verificar que o pigmento a base de zinco não foi empregado em pontos específicos com o propósito de restaure na tela, mas durante o processo de criação.

Apesar da presença de pigmentos antigos a base de chumbo, o uso do branco de zinco na criação da obra é um indicativo, de que se trata de uma tela falsificada. Essa hipótese também é reforçada, comparado os resultados obtidos na obra, com os apresentando por Gutiérrez-Neira *et al.*,⁵⁴ que estudaram obras autênticas de Diego Velázquez. Sendo a maior parte dos pigmentos indicados na tela do presente trabalho, não foram detectados em obras autênticas do pintor. Os resultados completos do estudo dessa tela, inclusive da assinatura, que consta na obra podem ser vistos no trabalho de Pereira *et al.*⁵⁷

Tela com pintura da Escola Cusqueha

Os mapas elementares Ca-K, Ti-K, Zn-K, Cu-K, Fe-K, Mn-K e Pb-L, que estão associados aos materiais empregados na tela são vistos na Figura 4. A pintura, que foi realizada sobre madeira, possui como base de preparação materiais a base de cálcio, pois o mapa elemental Ca-K, revela esse elemento distribuído em toda a tela e em alta intensidade. Materiais a base de Ca, como gesso (CaSO₄·2H₂O) e carbonato de cálcio (CaCO₃), são utilizados em pinturas desde o século XV.⁵⁵ O mapa Pb-L confirma que pigmentos a base de chumbo não foram empregados como camada de preparação, mas sim em regiões localizadas da pintura. Já os mapas do Ti-K e Zn-K estão associados as tonalidades brancas vistas na tela e por isso podem ser associados respectivamente aos pigmentos branco de titânio (TiO₂) e zinco (ZnO).

A importância dos mapas de Ca-K, Ti-K e Zn-K, são confirmadas por análises estatísticas multivariadas no conjunto de dados registrados no mapeamento elemental. Entre as possibilidades de estudo estatístico, que pode ser realizado a Fatoração de Matrizes Não-Negativas (NMF - *Non-negative Matrix Factorization*), destaca-se pela possibilidade de decompor a matriz de dados adquiridos, em duas matrizes.^{56–58} Sendo uma chamada base, que irão conter informações dos elementos mais relevantes, para aquele grupo. A outra matriz contém informações das intensidades e dos pixels para



Figura 3. Principais mapas elementares obtidos na tela. Pb-L; Fe-K; Zn-K

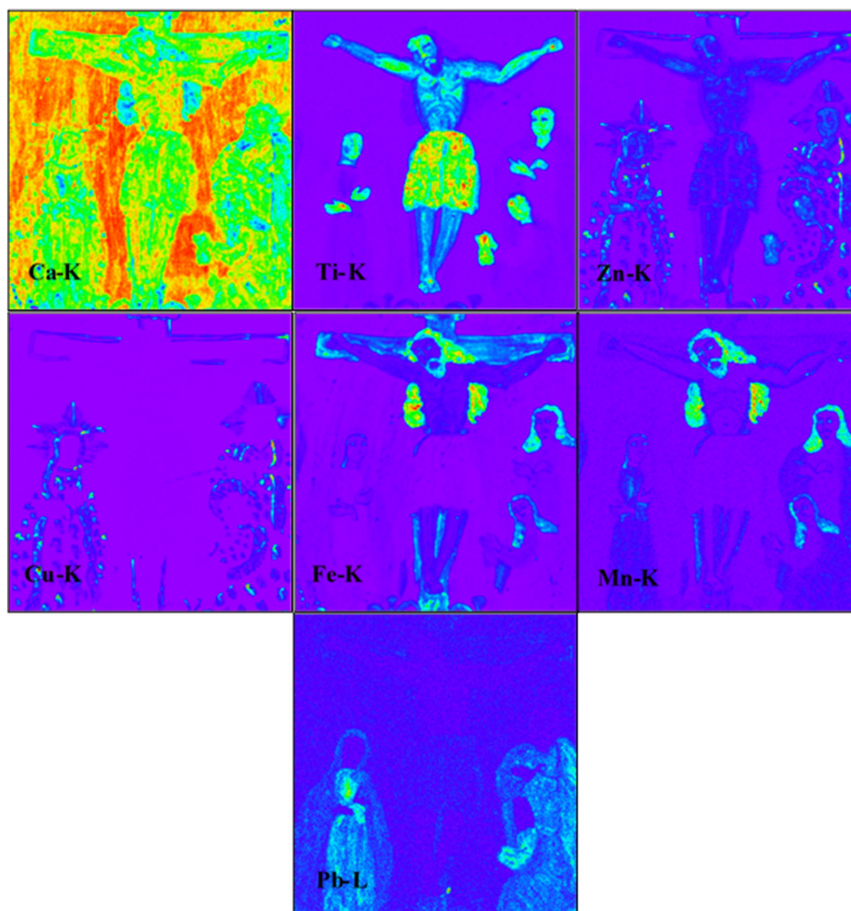


Figura 4. Principais mapas elementares obtidos na tela. Ca-K; Ti-K; Zn-K; Cu-K; Fe-K; Mn-K; Pb-L

cada base. O NMF assim como a análise de componentes principais (PCA),^{59,60} indicam grupos similares no conjunto de dados. No caso das imagens, as bases constituem grupos de combinação de elementos, que ocorrem com maior frequência na formação das imagens. Entretanto, o NMF se difere do PCA pelo fato das informações das bases não possuírem dados negativos, sendo isto fundamental no caso de imagens, cuja intensidade dos pixels são representados por números reais positivos. Os resultados por NMF, vistos na Figura 5, indicam que as bases mais relevantes, ou seja a combinação de elementos mais recorrente nos pixels, possuem Ca, Ti e Zn majoritariamente, corroborando o uso extensivo dos pigmentos a base desses elementos na tela.

O mapa Zn-K, além de apresentar em parte semelhanças com o mapa Ti-K, também se correlaciona com a imagem do Cu-K. Sendo as imagens Zn-K e Cu-K, coincidem nas regiões douradas vista na tela

(Figura 2). Uma forma de explorar se existe correlação intencional ou não entre esses mapas é através de gráficos correlacionando as intensidades dos pixels das imagens. Esses gráficos de correlação vem sendo explorados frequentemente na investigação de mapas elementares,^{9,23,28,61} pois além de verificar tendências na correlação entre mapas é possível plotar imagens de correlação desses gráficos, que permitem verificar onde determinado ponto do gráfico está na imagem. Para construir esses gráficos de correlação e as imagens, foram utilizados códigos desenvolvidos na linguagem Python, sendo que maiores informações do método de correlação de imagens, descrito no trabalho de Freitas *et al.*⁹

O gráfico de correlação entre os mapas Zn-K×Cu-K é apresentando na Figura 6, na qual também consta a imagem de correlação. O gráfico indica, que Zn-K e Cu-K, apresentam uma tendência linear, sendo que os pontos, que formam essa tendência estão localizados, na região

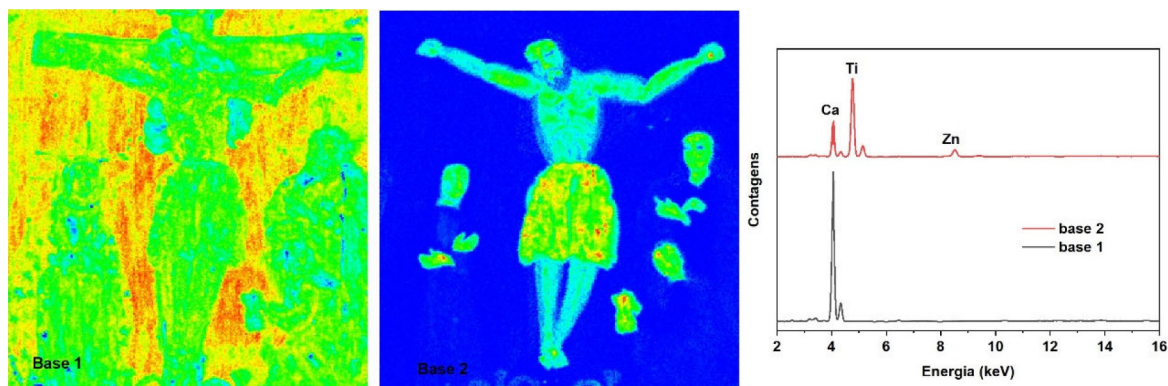


Figura 5. Representação das duas primeiras bases, obtidos nas análises por NMF

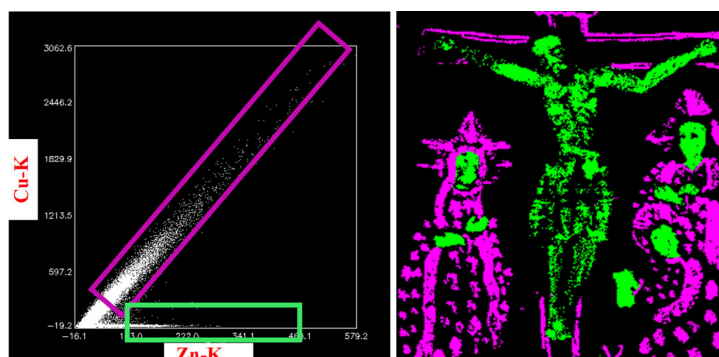


Figura 6. Gráfico de correlação entre os mapas Zn-K e Cu-K e imagem de correlação

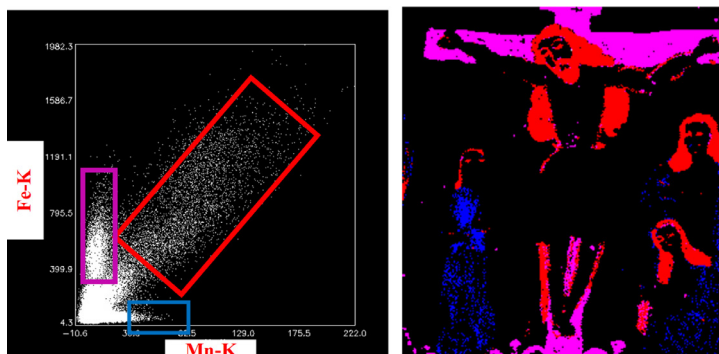


Figura 7. Gráfico de correlação entre os mapas Mn-K e Fe-K e imagem de correlação

dourada da tela. Logo é possível concluir que essa região dourada foi desenvolvida com latão, que é uma liga de Cu e Zn.⁸

As imagens de Fe-K e Mn-K também possuem semelhanças e investigando os mapas pelo gráfico de correlação (Figura 7) é possível visualizar uma região com pontos, que apresentam tendência linear. Sendo que os pixels representando por esses pontos se encontram em regiões de tonalidade marrom, como cabelos, essa tendência linear indica que nessas regiões, marrons, foram empregados possivelmente o pigmento sombra ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$). Entretanto, o gráfico apresenta regiões em que o Fe não se correlaciona com o Mn, sendo esses pontos relativos a regiões com tonalidade vermelha indicando o uso do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3).

A partir das análises é possível concluir que seja improvável, que a obra seja da escola cusquenha, tendo em vista a presença de pigmentos modernos a base de titânio e zinco utilizados no processo de criação da obra. Além desses materiais modernos, para a elaboração das regiões douradas foi empregado latão, sendo que o esperado, caso a obra fosse verdadeira, era que essas regiões fossem de ouro ou auripigmento (As_2S_3).⁶²⁻⁶⁴

CONCLUSÕES

A partir dos resultados foi possível verificar que as telas investigadas são falsas. Essas conclusões são respaldadas especialmente pelos pigmentos encontrados nas telas. Entretanto, as imagens de MA-XRF foram fundamentais para verificar se pigmentos anacrônicos foram empregados no restauro da obra ou no processo de criação, dúvida essa que pode ocorrer ao ser empregado em exames pontuais de XRF.

Além da possibilidade de investigar os pigmentos visíveis, uma outra vantagem da técnica de MA-XRF é a possibilidade de investigar pinturas subjacentes. Elas podem ser rascunhos de obras conhecidas do pintor, portanto, seria útil no processo de autenticação da obra.

É importante ressaltar que as imagens fornecidas por MA-XRF auxiliam a interpretar espectros fornecidos por técnicas analíticas.

Isso aumenta o potencial de uso da técnica na investigação forense de obras de artes, tendo em vista que para interpretar os resultados é necessário conhecimentos básicos de espectroscopia de raios X. Entretanto, a reconstrução das imagens e tratamentos específicos dos dados, como estatístico e correlação de imagens, depende de uma multidisciplinariedade de áreas do saber, como computação, matemática, física, química etc.

Por fim, destaca-se que a melhor metodologia na investigação de obras de arte é o uso de diferentes técnicas de análise. Ainda assim, ressalta-se que através das imagens de MA-XRF seria possível definir uma campanha de análise pontual focada em problemas específicos apontadas pela imagem. Isso economizaria tempo e permitiria empregar as demais análises para responder questões específicas referentes a tela. Além disso, seria interessante complementar os estudos de MA-XRF por outras técnicas de imagem, como ultravioleta e infravermelho, porque além de permitir investigar a materialidade dos componentes orgânicos, como vernizes (imagens UV), permitiriam estudar traços de grafite e carvão que estariam em desenhos subjacentes (infravermelho), bem como na radiografia que permitiria identificar uma outra pintura subjacente.

AGRADECIMENTOS

Os autores à Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Pós-Graduação (PROPP), pelo suporte financeiro via editais N° 05/2020 (PIBIC) e N° 06/2019 (PROGP). À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), auxílios números E-26/290.066/2018, E-26/202.672/2018 e E-26.201.867/2018. Ao Fundo de Defesa de Direitos Difusos (FDD) vinculado ao Ministério da Justiça, processo 08000.012661/2019-16.

REFERÊNCIAS

1. Ciomartan, D. A.; Clark, R. J. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 395.

2. de Faria, D. L. A.; Lopes, F. N.; Souza, L. A. C.; Branco, H. D. de O. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1358.
3. Alves, T. L.; Brito, M. A. M. L. de; Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 181.
4. Calza, C.; Pedreira, A.; Lopes, R. T.; *X-Ray Spectrom.* **2009**, *38*, 327.
5. Calza, C.; Oliveira, D. F.; de Souza Rocha, H.; Pedreira, A.; Lopes, R. T.; *Appl. Radiat. Isot.* **2010**, *68*, 861.
6. Freitas, R. P.; Ribeiro, I. M.; Calza, C.; Oliveira, A. L.; Felix, V. S.; Ferreira, D. S.; Pimenta, A. R.; Pereira, R. V.; Pereira, M. O.; Lopes, R. T.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2016**, *154*, 67.
7. Sanches, F. A. C. R. de A.; Nardes, R. C.; Filho, H. S. G.; dos Santos, R. S.; de Araújo, O. M. O.; Machado, A. S.; Calgam, T.; Bueno, R.; Canellas, C.; Gonçalves, E. A. S.; Assis, J. T.; de Freitas, R. P.; de Oliveira, D. F.; Lopes, R. T.; dos Anjos, M. J.; *Radiat. Phys. Chem.* **2020**, *167*, 108266.
8. Felix, V. S.; Mello, U. L.; Pereira, M. O.; Oliveira, A. L.; Ferreira, D. S.; Carvalho, C. S.; Silva, F. L.; Pimenta, A. R.; Diniz, M. G.; Freitas, R. P.; *Radiat. Phys. Chem.* **2018**, *151*, 198.
9. Freitas, R. P.; Felix, V. S.; Pereira, M. O.; Santos, R. S.; Oliveira, A. L.; Gonçalves, E. A. S.; Ferreira, D. S.; Pimenta, A. R.; Pereira, L. O.; Anjos, M. J.; *Microchem. J.* **2019**, *149*, 104020.
10. Molari, R.; Appoloni, C. R.; *Radiat. Phys. Chem.* **2021**, *181*, 109336.
11. Faria, D. L. A. de; Puglieri, T. S.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1323.
12. Van der Snickt, G.; Legrand, S.; Slama, I.; Van Zuien, E.; Gruber, G.; Van der Stighelen, K.; Klaassen, L.; Oberthaler, E.; Janssens, K.; *Microchem. J.* **2018**, *138*, 238.
13. Kajiyi, E. A. M.; Campos, P. H. O. V.; Rizzutto, M. A.; Appoloni, C. R.; Lopes, F.; *Radiat. Phys. Chem.* **2014**, *95*, 392.
14. Miliani, C.; Rosi, F.; Brunetti, B. G.; Sgamellotti, A.; *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 728.
15. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage*; Mazzeo, R., ed.; Springer International Publishing: Cham, 2017.
16. Monico, L.; Cartechini, L.; Rosi, F.; Chieli, A.; Grazia, C.; De Meyer, S.; Nuyts, G.; Vanmeert, F.; Janssens, K.; Cotte, M.; De Nolf, W.; Falkenberg, G.; Sandu, I. C. A.; Tveit, E. S.; Mass, J.; de Freitas, R. P.; Romani, A.; Miliani, C.; *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 1.
17. Vagnini, M.; Gabrieli, F.; Daveri, A.; Sali, D.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2017**, *176*, 174.
18. Freitas, R. P.; Aplicações de Técnicas Nucleares e Espectroscopia Molecular em Arqueometria, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
19. Calza, C.; Desenvolvimento de Sistema Portátil de Fluorescência de Raios-x com Aplicações em Arqueometria, Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear, 2007.
20. Appoloni, C. R.; Blonski, M. S.; Parreira, P. S.; Souza, L. A. C.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2007**, *580*, 710.
21. Klockenkämper, R.; von Bohlen, A.; Moens, L.; *X-Ray Spectrom.* **2000**, *29*, 119.
22. Vanhoof, C.; Bacon, J. R.; Ellis, A. T.; Fittschen, U. E. A.; Vincze, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2019**, *34*, 1750.
23. Felix, V. S.; Pereira, M. O.; Freitas, R. P.; Aranha, P. J. M.; Heringer, P. C. S.; Anjos, M. J.; Lopes, R. T.; *Appl. Radiat. Isot.* **2020**, *166*, 109409.
24. Novais Rodrigues, A. R.; Melquiades, F. L.; Appoloni, C. R.; Marques, E. N.; *Forensic Sci. Int.* **2019**, *302*, 109872.
25. Shimamoto, G. G.; Terra, J.; Bueno, M. I. M. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 731.
26. Alfeld, M.; Broekaert, J. A. C.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2013**, *88*, 211.
27. Alfeld, M.; de Viguerie, L.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2017**, *136*, 81.
28. Van der Snickt, G.; Legrand, S.; Caen, J.; Vanmeert, F.; Alfeld, M.; Janssens, K.; *Microchem. J.* **2016**, *124*, 615.
29. Alfeld, M.; Janssens, K.; Dik, J.; de Nolf, W.; van der Snickt, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, *26*, 899.
30. dos Santos, H. C.; Caliri, C.; Pappalardo, L.; Catalano, R.; Orlando, A.; Rizzo, F.; Romano, F. P.; *Microchem. J.* **2018**, *140*, 96.
31. Romano, F. P.; Caliri, C.; Nicotra, P.; Di Martino, S.; Pappalardo, L.; Rizzo, F.; Santos, H. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2017**, *32*, 773.
32. Campos, P. H. O. V.; Appoloni, C. R.; Rizzutto, M. A.; Leite, A. R.; Assis, R. F.; Santos, H. C.; Silva, T. F.; Rodrigues, C. L.; Tabacniks, M. H.; Added, N.; *Appl. Radiat. Isot.* **2019**, *152*, 78.
33. Romano, F. P.; Janssens, K.; *X-Ray Spectrom.* **2019**, *48*, 249.
34. Alberti, R.; Frizzi, T.; Bombelli, L.; Gironda, M.; Aresi, N.; Rosi, F.; Miliani, C.; Tranquilli, G.; Talarico, F.; Cartechini, L.; *X-Ray Spectrom.* **2017**, *46*, 297.
35. Ravaud, E.; Pichon, L.; Laval, E.; Gonzalez, V.; Eveno, M.; Calligaro, T.; *Appl. Phys. A* **2016**, *122*, 17.
36. Alfeld, M.; Pedroso, J. V.; van Eikema Hommes, M.; Van der Snickt, G.; Tauber, G.; Blaas, J.; Haschke, M.; Erler, K.; Dik, J.; Janssens, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, *28*, 760.
37. Pereira, M. O.; Felix, V. S.; Oliveira, A. L.; Ferreira, D. S.; Pimenta, A. R.; Carvalho, C. S.; Silva, F. L.; Perez, C. A.; Galante, D.; Freitas, R. P.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *246*, 118925.
38. Dik, J.; Janssens, K.; Van Der Snickt, G.; van der Loeff, L.; Rickers, K.; Cotte, M.; *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 6436.
39. Thurrowgood, D.; Paterson, D.; de Jonge, M. D.; Kirkham, R.; Thurrowgood, S.; Howard, D. L.; *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 29594.
40. Saverwyns, S.; Currie, C.; Lamas-Delgado, E.; *Microchem. J.* **2018**, *137*, 139.
41. Langstraat, K.; Knijnenberg, A.; Edelman, G.; van de Merwe, L.; van Loon, A.; Dik, J.; van Asten, A.; *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 15056.
42. Pinheiro, S. R.; In *Teatro y fiesta popular y religiosa: BIADIG: Biblioteca áurea digital v. 20*; 2013; pp. 291–300.
43. da Penha, C. T.; *Museu de arte sacra de Pernambuco: seu histórico e seu acervo*, Universidade Católica de Pernambuco, 2019.
44. Trusted, M.; *Bulletin of Spanish Studies* **2016**, *93*, 357.
45. Bailey, G. A.; *Art on the Jesuit missions in Asia and Latin America, 1542-1773*; University of Toronto Press, 2001.
46. Solé, V. A.; Papillon, E.; Cotte, M.; Walter, P.; Susini, J.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 63.
47. Python, <https://www.python.org/about/>, acessada setembro 2020.
48. Calza, C.; Pereira, M. O.; Pedreira, A.; Lopes, R. T.; *Appl. Radiat. Isot.* **2010**, *68*, 866.
49. Franquelo, M. L.; Duran, A.; Herrera, L. K.; Jimenez de Haro, M. C.; Perez-Rodriguez, J. L.; *J. Mol. Struct.* **2009**, *924-926*, 404.
50. Akyuz, S.; Akyuz, T.; Emre, G.; Gulec, A.; Basaran, S.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *74*.
51. Freitas, R. P.; Ribeiro, I. M.; Calza, C.; Oliveira, A. L.; Felix, V. S.; Ferreira, D. S.; Pimenta, A. R.; Pereira, R. V.; Pereira, M. O.; Lopes, R. T.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2016**, *154*, 67.
52. Felix, V. S.; Mello, U. L.; Pereira, M. O.; Oliveira, A. L.; Ferreira, D. S.; Carvalho, C. S.; Silva, F. L.; Pimenta, A. R.; Diniz, M. G.; Freitas, R. P.; *Radiat. Phys. Chem.* **2018**, *151*, 198.
53. Campos, P. H. O. V. de; Caracterização de pinturas da artista Anita Malfatti por meio de técnicas não destrutivas, Universidade de São Paulo: São Paulo, 2015.
54. Gutiérrez-Neira, P. C.; Agulló-Rueda, F.; Climent-Font, A.; Garrido, C.; *Vib. Spectrosc.* **2013**, *69*, 13.
55. Antunes, V.; Candeias, A.; Oliveira, M. J.; Longelin, S.; Serrão, V.; Seruya, A. I.; Coroado, J.; Dias, L.; Mirão, J.; Carvalho, M. L.; *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1026.
56. Alfeld, M.; Wahabzada, M.; Bauckhage, C.; Kersting, K.; van der Snickt, G.; Noble, P.; Janssens, K.; Wellenreuther, G.; Falkenberg, G.; *Microchem. J.* **2017**, *132*, 179.
57. F. Silva, T.; F. Trindade, G.; A. Rizzutto, M.; *X-Ray Spectrom.* **2018**, *47*, 372.
58. Alfeld, M.; Wahabzada, M.; Bauckhage, C.; Kersting, K.; Wellenreuther,

- G.; Falkenberg, G.; *J. Phys.: Conf. Ser.* (2014), doi: 10.1088/1742-6596/499/1/012013.
59. Freitas, R. P.; *Dissertação de Mestrado*, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
60. Freitas, R. P.; Calza, C.; Lima, T. A.; Rabello, A.; Lopes, R. T.; *X-Ray Spectrom.* **2010**, 39, 307.
61. Janssens, K.; Van Der Snickt, G.; Alfeld, M.; Noble, P.; van Loon, A.; Delaney, J.; Conover, D.; Zeibel, J.; Dik, J.; *Microchem. J.* **2016**, 126, 515.
62. Fane, D.; *Converging Cultures: Art & Identity in Spanish America*, Brooklyn Museum: New York, 1996.
63. Pearlstein, E. J.; Kaplan, E.; Howe, E.; Levinson, J.; *Objects Specialty Group Postprints* **2000**, 6, 1999.
64. Vázquez, C.; Custo, G.; Barrio, N.; Burucúa, J.; Boeykens, S.; Marte, F.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2010**, 65, 852.