

APLICAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO PORTÁTIL DE EDXRF NO ACOMPANHAMENTO DOS TRABALHOS DE RESTAURO DE PINTURAS MURAIS NA IGREJA DA PARÓQUIA IMACULADA CONCEIÇÃO (SÃO PAULO, SP)

Carlos Roberto Appoloni (*); Paulo Sérgio Parreria (*); Marcia Rizzo (**);

(*) Universidade Estadual de Londrina (UEL);

(**) MRizzo Restaurações - Laboratório de Conservação e Restauração de Bens Culturais Ltda.

Introdução

Modernamente, a conservação de objetos de arte, arqueológicos e de patrimônio cultural sempre é precedida por sua rigorosa caracterização (física, química, biológica, etc), de forma a orientar e acompanhar os processos, métodos e materiais a serem empregados nos procedimentos de restauro. Dentre as metodologias mais utilizadas para a análise da composição química elementar de materiais, destaca-se a fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF), por ser uma técnica não-destrutiva e multi-elementar, largamente empregada por pesquisadores das áreas de arte, arqueometria e conservação. Recentemente, com o desenvolvimento de detectores não-criogênicos com alta resolução em energia e eletrônica nuclear compacta, sistemas portáteis de EDXRF começaram a ser cada vez mais empregados para medidas *in situ*, antes impossíveis de serem realizadas. O Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da Universidade Estadual de Londrina é pioneiro no país na aplicação desta metodologia nas áreas acima referidas. O presente trabalho apresenta a aplicação do sistema de EDXRF portátil do LFNA/UEL na análise *in situ* dos pigmentos de pinturas murais, assim como no acompanhamento de processos de restauro nas mesmas.

Materiais e Métodos

As medidas foram realizadas em pinturas murais na igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo, SP. O sistema portátil de fluorescência de raios X é constituído por um tubo de raios X com anodo de Ag (operado a 17 kV e 3µA), um detector do tipo Si-PIN (resolução em energia de 221 eV para a linha do ⁵⁵Fe (Mn) de 5,9 keV), cadeia de eletrônica nuclear padrão de espectrometria de raios X, multicanal 8K, palm top HP200LX e um sistema mecânico especialmente projetado para o posicionamento do detector e do tubo de raios X, que permite movimentos com três graus de liberdade (linear, rotacional e angular) do sistema de excitação-deteção. Foram realizadas doze medidas, além daquelas para verificação e calibração do sistema de medidas. O tempo de excitação-deteção de cada medida foi de 500 s. A Figura 1 mostra o arranjo experimental. Uma análise qualitativa prévia dos espectros de raios X medidos foi realizada *in loco* durante as medidas, através do software PMCA do sistema de tomada de dados, já permitindo a identificação e acompanhamento de alguns elementos. Posteriormente, os espectros foram analisados no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL através do software AXIL-WinQXAS (1), para a redução final dos dados.

Resultados

Foram realizadas medidas em duas pinturas murais “gêmeas”, localizadas numa mesma capela da igreja. Uma numa parede lateral sem infiltração (Fig. 1) e outra na parede lateral oposta, com infiltração (Fig. 2).



Fig.1 O sistema portátil de EDXRF posicionado para a medida de uma região da pintura mural na parede sem infiltração, montado sobre um andaime no topo de uma das capelas da igreja.



Fig.2 O sistema portátil de EDXRF posicionado para a medida de uma região da pintura mural na parede com infiltração.

Os pontos medidos, nas duas pinturas murais estão indicados na foto da Figura 3, que é da parede com infiltração.



Fig.3 Indicação dos pontos analisados nas pinturas murais.

Na pintura mural da parede sem infiltração, foram medidas seis regiões de cores diferentes, especificadas na Tabela 1, com o objetivo de estudar os pigmentos.

Código da região	Cor
A1	Ocre claro
B1	Azul
C1	Beje
D1	Verde escuro
E1	Amarelo claro ^(*)
F1	Vermelho

(*) Faixa originalmente branca, com ligante de goma arábica, o qual, com o envelhecimento, ficou amarelo claro.

Tab. 1 Regiões medidas na pintura mural da parede sem infiltração.

As Figuras 4 a 6 apresentam os espectros de raios-X medidos nas regiões C1, D1 e F1, respectivamente.

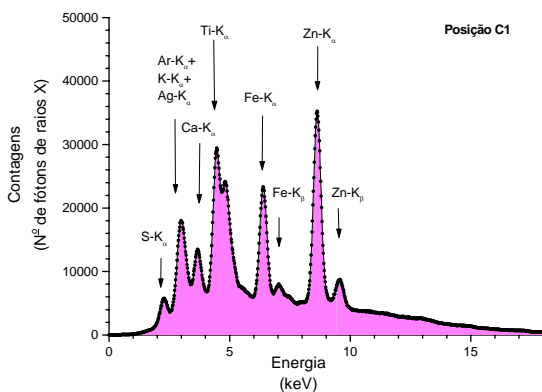


Fig. 4 Espectro de raios X da região C1.

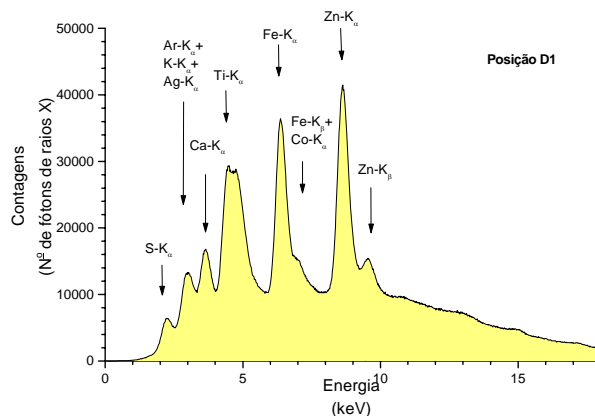


Fig. 5 Espectro de raios X da região D1.

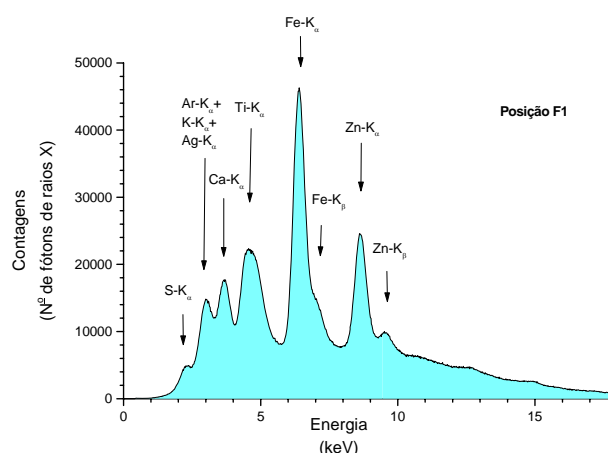


Fig. 6 Espectro de raios X da região F1.

A Tabela 2 apresenta os elementos observados em cada região medida, em ordem decrescente de intensidade de raios X característicos e maiores que 3σ . Em todos os pontos medidos foram observados os elementos Ca e K, devido à argamassa de base, também objeto de uma medida.

Código da região	Cor	Seqüência dos elementos Ordem decrescente de área
A1	Ocre claro	Zn, Fe, Ti, Mn, Cr, e S
B1	Azul	Fe, Zn, Ca, Ti, K, Mn, S e Cr
C1	Beje	Ca, Zn, Ti, Fe, K, Mn, Cr e S
D1	Verde intenso	Ca, Zn, Ti, Fe, Mn, Cr, Co e S
E1	Amarelo claro ^(*)	Zn, Ti, Ca, Mn, Cr, Fe e S
F1	Vermelho	Fe, Zn, Ca, Ti, Mn, S e Cr

(*) Faixa originalmente branca, com ligante de goma arábica, o qual, com o envelhecimento, ficou amarelo claro.

Tab. 2 Elementos medidos nas várias regiões.

A linha de enxofre (S) é provavelmente devida à deposição de produtos de poluição e tem área de, aproximadamente, a mesma ordem de grandeza em todas regiões da pintura.

Com base nos elementos majoritários (elementos chave) medidos em cada região, a indicação de identificação dos pigmentos está apresentada na Tabela 3. Face os espectros medidos e às áreas determinadas em todas as regiões, pigmentos brancos à base de TiO e ZnO devem ter sido misturados aos pigmentos coloridos, para compor a cor final da região considerada.

Código da região	Cor	Indicação dos pigmentos com base nos elementos majoritários do espectro
A1	Ocre claro	Óxido de Fe Hidratado; óxidos de Mn e Cr; brancos de óxidos de Zn e Ti
B1	Azul	Azul da Prússia (*)
C1	Beje	Óxidos de Fe e Cr com mistura de pigmentos brancos de óxidos de Zn e Ti
D1	Verde intenso	Hidróxido de Cr Hidratado ou Óxido de Cr; outras misturas
E1	Amarelo claro(**)	Brancos de Óxidos de Ti e Zn
F1	Vermelho	Óxido de Fe

(*) Medidas no ponto 4 e outras considerações indicam que possa ser o Ultramarino Francês ou o Ftalocianina.

(**) Faixa originalmente branca, com ligante de goma arábica, o qual, com o envelhecimento, ficou amarelo claro.

Tab. 3 Indicação dos pigmentos nas várias regiões.

Na pintura mural da parede com infiltração, foram realizadas seis medidas antes de um tratamento específico de limpeza e outras cinco depois do tratamento, com o objetivo de observar diferenças de interesse para a conservadora como, por exemplo, a alteração sistemática e diferenciada nas quantidades dos elementos químicos presentes na pintura mural.

Nas Figuras 7 e 8 apresentamos, respectivamente, os espectros medidos na região 2A antes e depois do procedimento de limpeza, onde as diferenças são evidentes. Na Tabela 4 estão as diferenças nas áreas dos picos observados entre os dois espectros, com 95% de confiança.

Na Figura 9 está o espectro medido da argamassa, uma região da parede descascada, sem vestígios visuais de pintura.

Na Tabela 5 apresentamos os resultados de todas as áreas medidas antes e depois do tratamento, para os elementos S, K, Ti, Fe e Zn.

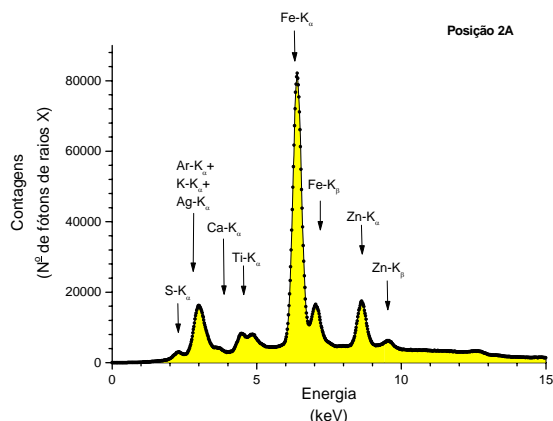


Fig. 7 Espectro de raios X da região 2A antes do procedimento de limpeza.

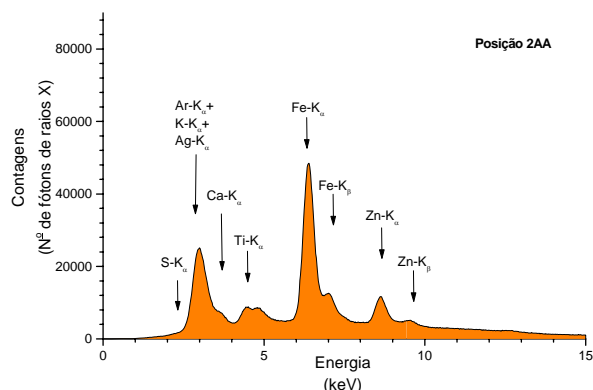


Fig. 8 Espectro de raios X da região 2A depois do procedimento de limpeza.

Linha	Diferença entre áreas	2 x Desv.padrão Propagado
S -Ka	27572	1658
Ar-Ka	26543	71249
K -Ka	-75618	45374
Ca-Ka	-59173	41236
Ti-Ka	-19799	4153
Cr-Ka	-16421	3297
Mn-Ka	-53535	8682
Fe-Ka	631899	21917
*Ni-Ka	-3352	1903
Zn-Ka	88358	2196
*Ag-La	-125644	89504
Pb-La	nd	

(*) - contaminantes do sistema; (nd) - não detectado

Tab. 4 Diferença entre as áreas dos picos dos elementos nos espectros medidos antes e depois do procedimento de limpeza. O sinal positivo indica o quanto o elemento diminuiu em área no espectro (contagens em 500s) após a limpeza. O sinal negativo significa que após o tratamento aumentou a presença do elemento no espectro. O desvio apresentado é duas vezes o desvio propagado da diferença, ou seja, com 95% de confiança.

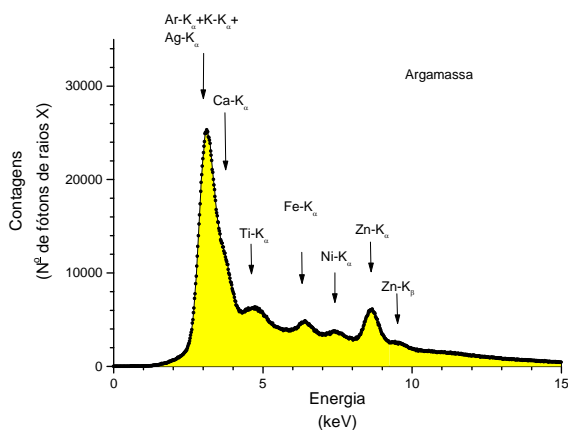


Fig. 9 Espectro de raios X da argamassa.

Elemento	Situação pós-tratamento			
	Ponto 2	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
S	diminuiu 96%	diminuiu 19%	diminuiu 26%	diminuiu 48%
K	aumentou uma ordem de grandeza, ficando depois em 36% do valor da argamassa	nada antes; depois aumentou para o valor da argamassa	diminuiu 92% ficando no valor da argamassa	nada antes; depois aumentou para cerca de metade do valor da argamassa
Ti	ficou ~ igual ao que era, que é cerca de 2 vezes o da argamassa	ficou ~ igual ao que era, que é cerca de 4 vezes o da argamassa	ficou ~ igual ao que era, que é cerca de 6 vezes o da argamassa	diminuiu 26%, ficando em cerca de 4 vezes o da argamassa
Fe	diminuiu 51%, ficando 19 vezes o valor na argamassa	diminuiu 100%	diminuiu 100%	diminuiu 50%, ficando 6 vezes o valor na argamassa
Zn	diminuiu 36%, ficando ainda 46% maior que na argamassa	diminuiu 100%	diminuiu 27%, ficando 4,6 maior que na argamassa	diminuiu 11%, ficando 3 vezes maior que na argamassa

Tab. 5 Variação na área dos picos dos elementos S, K, Ti, Fe e Zn, antes e depois do tratamento, para todas as regiões medidas.

Na Tabela 5 podemos observar os seguintes comportamentos sistemáticos resultantes do tratamento: diminuição do S; diminuição do Fe; diminuição do Zn; com exceção do ponto 5, nos outros três pontos o K aumentou para um valor da ordem daquele na argamassa; o Ca, dentre os três pontos onde apareceu, em dois deles diminuiu de 100% (pontos 5 e 6) e em um deles aumentou de uma ordem de grandeza (ponto 2); Ti ficou igual (ou diminuiu pouco) em relação a antes do tratamento. Os elementos Mn, Cr e Ni não apresentaram comportamento sistemático.

No geral, as medidas nas diversas regiões nas pinturas da parede sem infiltração e da parede com infiltração (antes do tratamento) apresentaram os seguintes elementos, com contagens maiores que o medido para os mesmos na argamassa: K, Ca, Ti, Fe e Zn.

Conclusões

Foi verificada a aplicabilidade do espectrômetro portátil de fluorescência de raios X do LFNA/UDEL para o estudo de pigmentos de pinturas murais, assim como para o acompanhamento *in situ* de processos de conservação. O trabalho realizado também permitiu identificar vários aspectos experimentais e metodológicos, que podem ser otimizados para que as próximas medidas *in situ*, em situações semelhantes, forneçam resultados ainda melhores.

Referência

(1) Van Espen, V.; Nullens, H.; Adams, F.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **1977**, Vol. 142, pg. 243-250.

E-Mails dos Autores

appoloni@uel.br
 parreira@uel.br
 mrizzo@mrizzo.com.br

Agradecimentos

Os autores agradecem à doutoranda Maria Sélia Blonski, pela ajuda na tomada de dados, assim como aos membros da equipe da MRizzo Restaurações pelo apoio logístico durante as medidas na igreja.