

PIXE EXTERNO PARA ANÁLISES DE OBJETOS DE ARTE E ARQUEOLOGIA

Márcia A. Rizzutto (*), Manfredo H. Tabacniks (*), Nemitala Added (*), M. D. L. Barbosa (*), J. F. Curado (*), Paulo R. Pascholatti (*), G. Neves (*), S. C. Lima (†), H. G. Melo (**); A. C. Neiva (**); (*) Universidade de São Paulo, Instituto de Física, (†) Laboratório de Conservação e Restauração, Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo; (**) Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

Introdução

A preservação e restauração de bens culturais é uma área que vem despertando grande interesse da sociedade mundial [1]. A atuação nessa área é multidisciplinar, e necessita de uma forte interação entre especialistas em objetos de arte e nas mais variadas áreas do conhecimento. Hoje há um aumento da necessidade de investigações utilizando técnicas não destrutivas para obter informações sobre tais objetos, dentre elas pode-se citar: análise por feixe iônico, radiografia, técnicas baseadas em raios X, etc. [2]. A técnica de emissão de raios-X induzida por partículas carregadas (*Particle Induced X-Ray Emission - PIXE*) com feixe prótons, que é uma técnica de análise por feixe iônico, tem se mostrado ideal para o estudo da criação individual de objetos de arte. A análise com feixes iônicos de amostras orgânicas e voláteis, como artefatos arqueológicos, pinturas e mesmo tecidos biológicos (dentes e os ossos) é agora possível através de uma facilidade de feixe externo instalado no Laboratório da Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI-USP). Esta facilidade abre possibilidades de análises não destrutivas em objetos de arte através da técnica PIXE (Emissão Induzida de radiação X por partículas), que é um método altamente sensível e permite a identificação dos componentes principais e secundários das amostras.

Materiais e Métodos

Tem-se utilizado a técnica PIXE não destrutiva para caracterizar diferentes materiais. Na área de arqueometria a técnica PIXE foi utilizada inicialmente na análise de produtos da corrosão de algumas peças metálicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE-USP). Os estudos se iniciaram pela coleção africana [3], com *Edans* da sociedade secreta Ogboni, do grupo étnico Ilobu-Iorubá, e depois prosseguiu com peças da coleção pré-hispânica.

Em particular, a técnica PIXE é adequada também para o exame de pinturas devido ao baixo nível de fundo ("background") produzido pelos componentes orgânicos presentes na tela, chassi, cola, vernizes, etc. Assim, traços de pigmentos depositados nas camadas de preparação podem ser identificados por esta técnica. Além disso, ela pode fornecer a composição de elementos químicos presentes na tinta utilizada, a qual é um dado importante para a identificação de época ou autoria da pintura, desde que exista informações na literatura [4]. Deste modo, utilizou-se a técnica PIXE para analisar os pigmentos de uma pintura de cavalete do início do século passado [5,6].

Na instalação externa do feixe PIXE, mostrada na figura 1, o feixe é conduzido para o ar através de um tubo transparente de perspex. A energia do feixe de prótons é da ordem de 1 a 2 MeV com corrente de alguns nA suficientes para realizar a análise e não causar danos nas amostras. A detecção dos raios X característicos de cada elemento químico existente nas amostras é feita por um detector de silício específico para medidas de radiação X.



Fig.1 Vista do arranjo experimental do feixe externo e do detector de raios-X montados no LAMFI.

A figura 2 mostra uma foto geral da Peça A (uma estátua metálica de um *Edan* da Sociedade Secreta Ogboni) e quatro fotos localizadas, obtidas através da lupa estereoscópica. A observação através da lupa revelou que a peça estava parcialmente coberta por produtos de corrosão com diferentes morfologias e colorações.

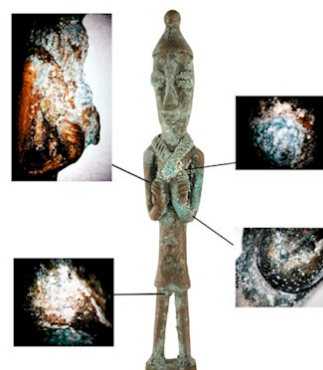


Fig.2 - Foto geral da Peça A e quatro fotos localizadas, obtidas através da lupa estereoscópica.

A figura 3 (A e B) são fotografias do arranjo experimental de feixe externo utilizado na análise das peças metálica (*Edans* da sociedade secreta Ogboni).

A figura 4 mostra o quadro utilizado, que foi pintado no início do século XX, e as respectivas posições de análise feita com a técnica PIXE.



Fig.3 Vista do arranjo experimental usado na análise das estatuetas metálicas da coleção africana do MAE(A – cima - e B - baixo).



Fig.4 Quadro do início do século XX, analisado com a técnica PIXE para identificação química dos elementos presente nos pigmentos das tintas.

Resultados

Esta facilidade de análise não destrutiva de objetos de arte permitiu a caracterização e a identificação de alguns elementos existentes nos produtos de corrosão das peças metálicas.

Um exemplo de espectros PIXE obtido na análise destas peças metálicas é mostrado na figura 5 e 6. São observados picos a partir do alumínio. Observa-se também um pico intenso de argônio, sempre observado em análises PIXE feitas ao ar.

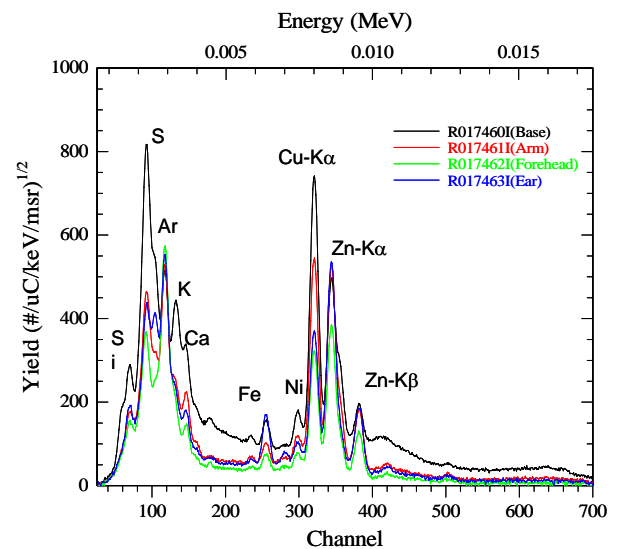


Fig.5 – Espectros PIXE de alguns pontos da peça A evidenciando alguns elementos encontrados nos diferentes pontos de colorações diferentes devido aos produtos de corrosão.

Os elementos principais da estatueta A são Cu e Zn, porém na análise dos produtos da corrosão, em pontos diferentes da estatueta, notou-se a variação do Cu em relação ao Zn. Os espectros de PIXE na base da peça mostram teores elevados de Cu e S, o que sugere a presença de sulfeto ou sulfato de cobre. Esta região não apresentava aspecto ou coloração muito diferenciado daqueles da liga em regiões supostamente não-recobertas com produtos de corrosão (como as costas), o que sugere que esta camada seja fina. Assim, parte dos sinais detectados pode ter provindo da liga-base. É o caso do Sn e do Pb, que apresentam teores mais altos nesta região que nas regiões cobertas com produtos de corrosão verde ou branco.

Nos demais tipos de produtos de corrosão da peça A, o efeito da corrosão seletiva é muito mais intenso. O espectro de PIXE na região da orelha direita, por exemplo, com um produto de corrosão branco, mostrou uma linha de zinco muito mais intensa que a de cobre, podendo-se inclusive supor que este produto não contenha Cu (cujo sinal seria proveniente da liga-base).

A figura 6 mostra um histograma dos elementos observados pela técnica PIXE nas diferentes posições da peça A.

Através da lupa estereoscópica na peça B, observaram-se produtos de corrosão de cor cinza recobertos por uma fina camada branca, e também, em alguns poucos locais, produtos de cor marrom-avermelhada.

Nesta peça, os espectros PIXE (figura 7) em regiões não-recobertas por produtos visíveis de corrosão mostraram Cu, Pb e Zn como componentes principais, e presença adicional de elementos como Fe, S, Si, K, Ca e Ti.

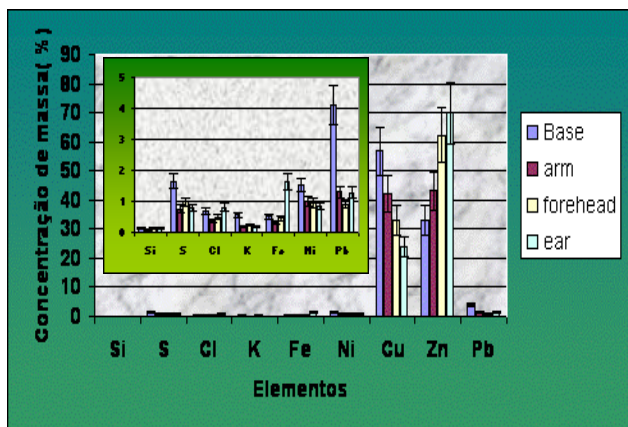


Fig.6 – Histograma de alguns elementos encontrados com a técnica PIXE nos diferentes pontos de colorações diferentes da peça A devido aos produtos de corrosão.

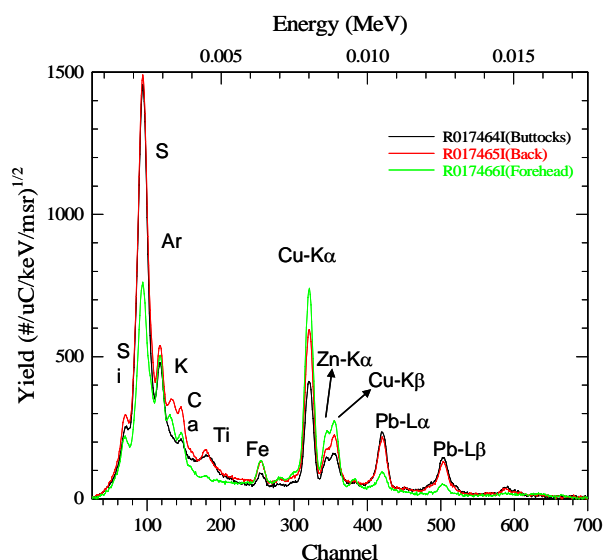


Fig.7 – Espectros PIXE de alguns pontos da peça B evidenciando alguns elementos encontrados nos diferentes pontos de colorações diferentes devido aos produtos de corrosão.

A análise das regiões cobertas com produto de corrosão cinza (recoberto, como mencionado, por uma fina camada branca) mostrou teor de Pb maior do que da liga-base, bem como a presença de S. Em vista da cor cinza encontrada nestes produtos de corrosão, é razoável supor que o Pb se encontre em grande parte na forma de PbO e PbSO₄. A Espectroscopia Raman evidenciaram um pico correspondente a PbCO₃ (de acordo com espectro publicado por McCann et al. [7], a partir de uma amostra-padrão PbCO₃ + 2PbCO₃.Pb(OH)₂), que seria responsável pela camada superficial branca.

Dentre os elementos metálicos, esta análise confirmou a presença de Pb no produto de corrosão, mas não indicou a presença de Cu, Fe, Ni, Co e Mn. No produto de corrosão encontrado nas costas da peça, observou-se por PIXE uma relação Cl:S muito mais elevada que na região das pernas, o que sugere maior presença de cloreto do que de sulfato de chumbo.

A figura 8 mostra um histograma dos elementos observados pela técnica PIXE nas diferentes posições da peça B.

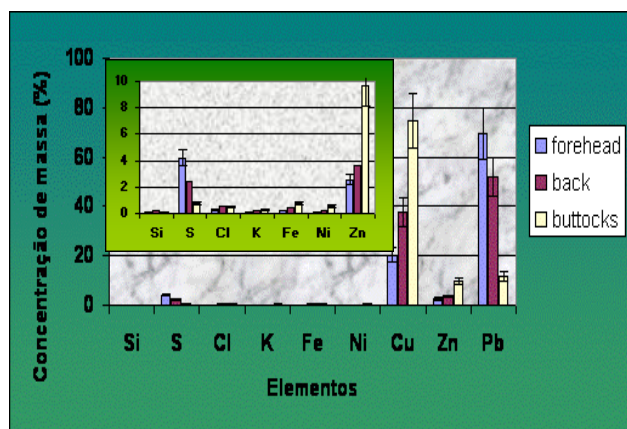


Fig.8 – Histograma de alguns elementos encontrados com a técnica PIXE nos diferentes pontos de colorações diferentes da peça B devido aos produtos de corrosão.

Uma análise qualitativa de uma pintura de cavalete do início do século passado permitiu a identificação em alguns elementos nos diferentes pigmentos. Por exemplo, foram identificados elementos como Pb, Fe, Ti, Cr, Cu e Zn com intensidades relativas diferentes para várias cores da pintura. Em particular, os tons claros apresentam características do branco de Pb.

A figura 9 mostra o espectro PIXE para os diferentes tons de marrom observados no quadro analisado.

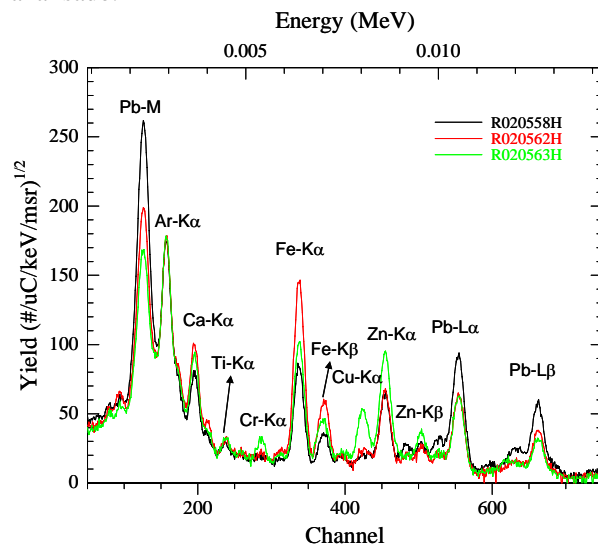


Fig.9 – Espectros PIXE de alguns pontos de coloração marrom do quadro analisado. RO20558, RO20562, RO20563 correspondem, respectivamente, a tons de marrom claro, intermediário e escuro.

Estas variações de tons mostram a presença de elementos como Fe e Ca no marrom intermediário enquanto que no marrom claro há presença de maior quantidade de Pb, indicando a mistura de branco de chumbo para produzir o tom mais claro. No marrom escuro observa-se uma pequena quantidade de Cr, Zn e Cu maior que nos outros tons.

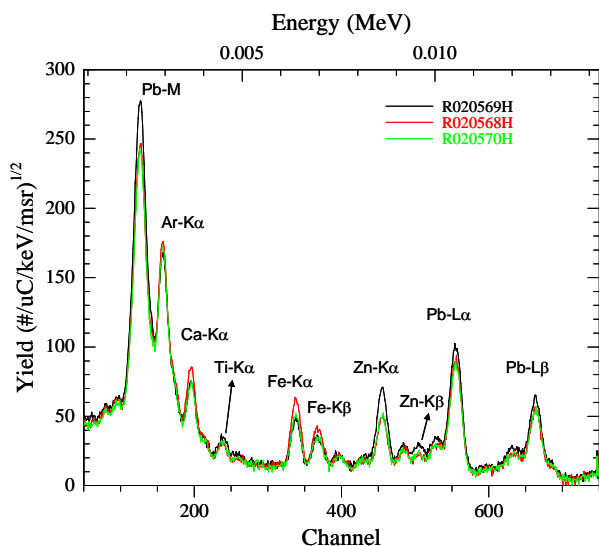


Fig.10 – Espectros PIXE de alguns pontos de coloração azul do quadro analisado. RO20569, RO20568, RO20570 corresponde, respectivamente, a tons de azul claro, escuro e um tom de azul presente no morro (ponto 76 da figura 4).

Observa-se através da figura 10 que não há grandes variações de elementos nos diferentes tons de azul analisados. Os elementos Ca e Fe estão mais presentes no pigmento azul escuro. E novamente uma maior quantidade de Zn e Pb no tom mais claro de azul (possível mistura do branco de Pb).

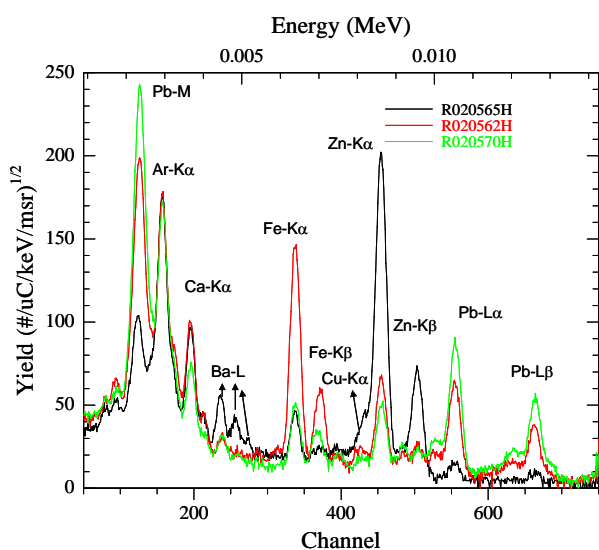


Fig.11 – Espectros PIXE comparando alguns pontos com pigmentos diferentes no quadro RO20565, RO20562, RO20570 correspondem, respectivamente, a uma região danificada (sem pigmento, ponto 178 da figura 4), tom de marrom e tom de azul.

Observa-se através desta figura PIXE que há uma grande variação dos elementos mensuráveis nesta técnica. Na região danificada que se apresenta sem pigmento percebemos que há uma grande quantidade de Zn e há uma quantidade muito pequena de Pb que é bem diferente do que se observa nas outras posições que temos pigmentos. O elemento Fe está presente em maior quantidade no tom de marrom enquanto o Pb está mais presente no pigmento azul.

Conclusões

A análise PIXE feita no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) localizado Instituto de Física, permitiu a identificação dos componentes principais e secundários das ligas e dos produtos da corrosão de algumas estatuetas metálicas do MAE-USP e também diferenciar os elementos químicos presentes em diferentes pigmentos de uma pintura de cavalete do início do século XX.

Os constituintes principais da Peça A são Cu e Zn. Os diversos tipos de produtos de corrosão da Peça A apresentaram uma relação Zn:Cu superior à da liga base, evidenciando corrosão seletiva.

Os constituintes principais da Peça B são Cu, Pb e Zn. Os produtos de corrosão da Peça B apresentam majoritariamente compostos de Pb, evidenciando corrosão seletiva. Além dos compostos de Zn e de Pb e, minoritariamente, de Cu e de Fe, que são produtos de corrosão das ligas, observou-se a presença de compostos de Ti e Ca que podem ser provenientes de contaminações externas.

Em particular, a técnica PIXE é adequada para o exame de pinturas devido ao baixo nível de fundo produzido pelos componentes orgânicos presentes na obra (cola, vernizes, etc). Além disso, esta técnica pode fornecer a composição de elementos químicos presentes nas tintas utilizadas, a qual é um dado importante para a identificação de época ou autoria da pintura, desde que exista informações na literatura

Referências

- (1) Flottard, E., et al., *Analyse et arts, Dossier Technique – Axe Procédes*, <http://www.cnam.fr>; e *Science et Vie*, 1998, número spécial « La vie révélée des oeuvres d'art ».
- (2) Adriaens, A., *Proposal for a new cost action: Non-destructive analysis and testing of museum objects*, <http://srs.dl.ac.uk/arch/cost-g8/REPORTS/cost-g8-proposal.html>, 23 páginas, acessado em 16/10/2002.
- (3) Salum, M.H.L e Ceravollo, S. M., “Considerações sobre o perfil da coleção africana e afro-brasileira no MAE-USP”, *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, 167-185, 1993.
- (4) Schramm, H.P., e Henig, B., *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung*, ADVA, Berlin, 1989; e *J.Plester, Stud. Conserv.* 2 (1956) 110.
- (5) Rizzutto, Marcia A.; et al; *Nuclear Instr. and Meth.* B240 (2005) 539.
- (6) Pascholati, Paulo R., Rizzutto, Márcia. A, et al., *International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brasil, 28/08 a 02/09 de 2005. ISBN: 85-99141-01.
- (7) McCann, L. I., Trentelman, K., Possley, T., and Golding, B., “Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Trees Studied by Raman Microscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, 121-132, 1999.

E-Mail do Autor

rizzutto@if.usp.br