

Análises não-destrutivas em de obras de arte com técnicas atômico-nucleares

Márcia A. Rizzutto *

Departamento de Física Nuclear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP)

Laboratórios Pelletron e LAMFI (Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos)

Rua do Matão, travessa R, 187

CEP 05508-900 São Paulo, SP, Brasil, Tel.: +(55) (11) 3091-6765

www.if.br e lamfi@if.usp.br

Resumo

Os métodos de análise para caracterização, datação de objetos de arqueologia, arte e preservação do patrimônio cultural utilizam-se de técnicas de análise estrutural e molecular, como difração de raio-X, espectrometria com infra-vermelho; técnicas de datação, como termoluminescência e espectrometria de massa com aceleradores - ^{14}C ; técnicas de análise elementares, como fluorescência de raio-X, espectrometria de emissão atômica, ativação neutrônica; e técnicas baseadas em feixes iônicos, como Emissão Induzida de Radiação X por partículas (PIXE), Emissão Induzida de Radiação gama por partículas (PIGE) e Espalhamento Rutherford em ângulos traseiros (RBS).

Técnicas não-destrutivas com métodos analíticos atômico-nucleares têm sido utilizadas frequentemente para caracterização de objetos de arte, arqueológicos e do patrimônio cultural, e estão estabelecidas há algumas décadas no cenário internacional. No entanto, no Brasil, estas técnicas são relativamente recentes e os trabalhos nesta área começaram a ser discutidos e apresentados a partir da década de 1990. (1-11).

Os métodos físicos atômico-nucleares podem ser utilizados em diferentes situações, como a caracterização das modificações ocorridas nos processos de corrosão de metais, análise de pigmentos de pinturas, já que os elementos químicos existentes nas camadas de preparação e nos próprios pigmentos podem ser identificados por estas

técnicas, o estudo de materiais cerâmicos, pois é possível a identificação de elementos majoritários e minoritários dos objetos indicando os processos de fabricação do material arqueológico e etnológico de uma dada cultura. Essa pesquisa da composição elementar de objetos de arte e arqueológicos, através da análise de elementos químicos presentes nas amostras vem permitindo a identificação de processos de fabricação, e, em particular, no caso de análise de tintas e pigmentos em objetos de arte, vem permitindo identificar e correlacionar à época histórica, origem, autenticidade, etc.

Palavras chave: Laboratório Peletron IF-USP. Análises não-destrutivas. Patrimônio cultural.

Introdução

Muitos pesquisadores da área de arte, arqueologia e patrimônio cultural questionam como as ciências exatas, como a física e a química, podem ser utilizadas na caracterização, conservação e restauração de objetos arqueológicos e bens do patrimônio cultural. As técnicas analíticas nestas áreas de física e química estão na interface entre a ciência pura e as aplicações diretas para caracterização de bens culturais, permitindo um estudo detalhado dos objetos. A potencialidade de utilização de técnicas físicas e químicas para análise de obras de arte vem crescendo a cada ano e cada vez mais pesquisadores da área de arqueologia, arte e preservação do patrimônio cultural interagem com físicos e químicos. As técnicas analíticas aplicadas, por estarem na interface entre as ciências puras e suas aplicações em diferentes áreas, demandam de um forte intercâmbio dos conhecimentos existentes e uma interação entre os especialistas destas áreas.

Dentre as várias metodologias empregadas para o estudo de objetos arqueológicos e de arte, as que mais se destacam são as não-destrutivas, como a Fluorescência de Raios X (EDXRF), Emissão Induzida de Radiação X por partículas (PIXE) e Emissão

Induzida de Radiação gama por partículas (PIGE), sendo que estas duas últimas técnicas utilizam os feixes iônicos provenientes de aceleradores nucleares.

Os feixes iônicos aplicados à análise elementar de materiais arqueológicos e etnológicos permitem a identificação de elementos químicos presentes nas obras de arte. Na arqueometria se faz necessário a identificação dos materiais, e as técnicas com feixes iônicos permitem identificar os elementos majoritários das obras e podem trazer informações sobre a proveniência dos materiais (fontes de matéria prima e rotas de comércio). Além dos elementos majoritários estas técnicas permitem a determinação de elementos minoritários, que podem indicar as técnicas artísticas ou de fabricação de um objeto, bem como da existência de processos tecnológicos que determinadas civilizações possuíam no passado e/ou ainda possuem no presente. Medidas micrométricas e milimétricas podem fornecer a distribuição espacial e em profundidade dos elementos (12) permitindo diferenciá-los entre as culturas e civilizações.

Na ciência da conservação as técnicas com feixes iônicos auxiliam na avaliação do estado de conservação dos objetos do museu, tais como: materiais de corrosão presentes nas obras, superfícies protetoras que existem nos objetos. Permitem ainda o estudo de mecanismos de modificações através do uso de materiais experimentais que podem simular o efeito natural e deste modo, muitas vezes, caracterizar o material antes de ser utilizado na conservação.

Encontramos vários trabalhos na literatura internacional com metodologias físicas para caracterização, autenticidade, conservação de objetos e estudos de proveniência de vários tipos de objetos (13-17). Como a variedade de técnicas e metodologias empregadas neste campo de arte e arqueologia é bastante ampla, envolvendo várias áreas do conhecimento e diferentes tipos de aplicações, fica evidente a necessidade de uma interação ampla entre os pesquisadores e a comunidade de restauradores, conservadores e profissionais envolvidos na área de arte e arqueologia, e preservação do patrimônio cultural.

Técnicas com feixes iônicos

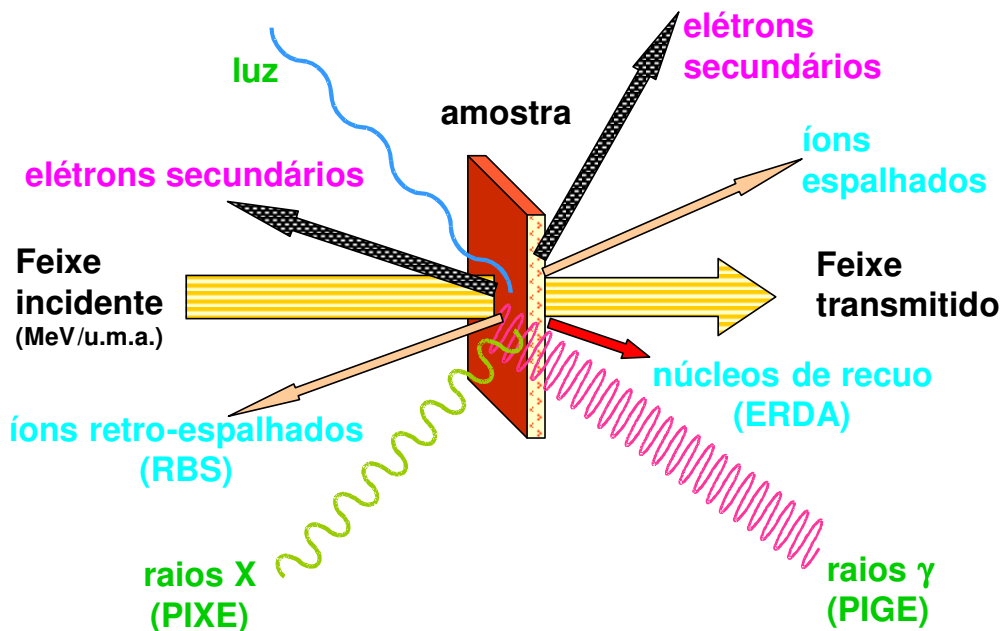
Feixes iônicos são produzidos em aceleradores nucleares onde o íon (próton, alfa, etc.) é acelerado com energia de dezenas de MeV (Milhões de elétrons-Volts) e interage com a matéria. Aceleradores deste tipo são encontrados em vários lugares no mundo, é importante mencionar que no Louvre em Paris há um acelerador de partículas que é utilizado especificamente para análise de obras de arte (18). Um acelerador similar ao do Louvre é encontrado no Instituto de Física da USP no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) - www.if.usp.br/lamfi, e foi projetado especificamente para análise de materiais por feixes iônicos. As técnicas analíticas disponíveis são o espalhamento Rutherford em ângulos traseiros (RBS), PIXE e PIGE.

Para as aplicações na área de arte e arqueologia o laboratório possui um arranjo de feixe externo onde nesta montagem o feixe termina em uma janela fina de kapton[®] de alguns microns e o feixe de íons é extraído para a atmosfera, fazendo com que o feixe atravesse uma faixa de ar antes de atingir o material que será analisado (19).

As vantagens do uso do arranjo de feixe externo estão nas medidas imediatas, pois não há necessidade de preparação das amostras, bem como de medidas de objetos de diferentes tamanhos e formas complexas, fácil manuseio para mover e deste modo analisar as amostras. Como as medidas são realizadas em ar não há problemas térmicos ou de ressecamento da amostra que causariam danos nas amostras, e há ainda a possibilidade de medidas de pequenas áreas da ordem de 3-4 mm².

Na interação de um feixe iônico com uma amostra (figura 1), vários processos podem acontecer desde a transmissão do feixe no caso da mostra fina, até emissão de partículas do feixe e da amostra como: elétrons secundários, núcleos do alvo em recuo, o próprio íon retro-espalhado e a emissão de radiação eletromagnética como luz, radiação X ou gama (γ).

Interação de feixe de íons com a matéria - MeV



Manfredo Harri Tabacniks

FIGURA 1- Desenho esquemático dos possíveis processos de interação de feixes iônicos com a matéria.

As radiações eletromagnéticas X (PIXE) e gama (PIGE) são de grande interesse na caracterização de materiais, inclusive as obras de arte, pois permitem a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras, e são técnicas usuais no LAMFI.

Os métodos PIXE e PIGE (20-21) destacam-se pela sua alta sensibilidade e especificidade e é um método físico de análise quantitativa multielementar, não destrutivo. Consiste em irradiar por feixe de íons leves (H^+ , He^+ , etc) a amostra a ser analisada, visando induzir-lhe a emissão do espectro de raios-X ou raios- γ característicos, cuja detecção de energia é feita com detectores específicos. Os métodos são complementares e permitem deste modo detectar e quantificar elementos de toda a tabela periódica com limites de detecção da ordem de ppm (10^{-6} g/g).

Em particular, a técnica PIXE é adequada para o exame pigmentos 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 existam informações na literatura. A técnica PIGE é bastante eficiente para elementos leves como Li, B, F, Na, Mg, Al, Si, P que são facilmente identificados.

As técnicas de feixes iônicos, como PIXE e PIGE, levam vantagem sobre as técnicas de análises químicas por serem técnicas não destrutivas, sem necessidade de preparação ou manuseio das amostras. Se acopladas ao uso de feixe externo de íons permitem uma identificação completa de elementos presentes nas obras de arte.

O uso do arranjo de feixe externo tem sido utilizado em diferentes aplicações; entre elas podemos citar a análise de materiais de corrosão de estatuetas metálicas da coleção do MAE/USP (Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo) (19); análise da composição de elementos químicos de uma pintura de cavalete do início do século passado (22); análise de dentes e ossos (23), etc.

As análises das peças metálicas do MAE/USP visam à identificação dos elementos químicos presentes nos materiais de corrosão existentes nas peças para uma futura identificação dos elementos responsáveis pela corrosão, e deste modo possibilitar aos restauradores o melhor procedimento para a conservação e restauração das peças em estudo.

Nas figuras abaixo temos algumas fotos do arranjo experimental de feixe externo do LAMFI utilizado para análise de diferentes materiais.



FIGURA 2 - Foto à esquerda mostra o arranjo de feixe externo com os detectores de raios-X. Na figura à direita temos o arranjo de feixe externo em uma análise de uma pintura; e em detalhe o feixe sobre pó de SZn que o torna visível.

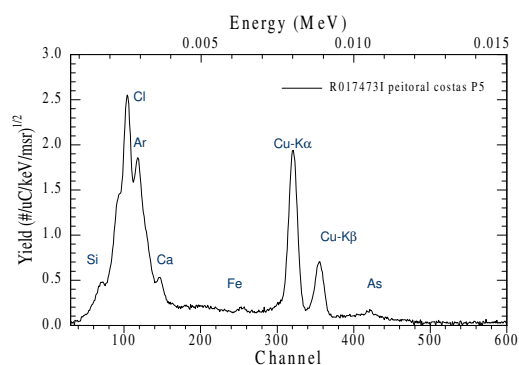


FIGURA 3 - Foto à esquerda mostra o arranjo de feixe externo na análise de uma peça metálica do MAE/USP. Na figura à direita temos um espectro típico PIXE.

A figura 3 mostra a análise pela técnica PIXE de uma peça arqueológica do MAE/USP que é de um peitoral da cultura Chimú, Peru, que ocupou a costa norte de 1000 a 1470 d.C. e apresenta uma figura antropomorfa sentada num trono. A análise PIXE permite identificar elementos como Si, Cl, S, Ca, Fe, Cu e As. A análise quantitativa mostra que a amostra é principalmente de Cu e que nas colorações diferentes de corrosões temos variações de Cu como no caso da corrosão escura (preta) temos ~67%Cu, 16%Cl, 6%S e 1% de As. Na corrosão branca temos ~87%Cu, 7%Cl, 1%S e 1%As e na marrom temos ~89%Cu, 4%Cl, 1%S e 1%As, o que indica o processo de corrosão do Cu por Cl.

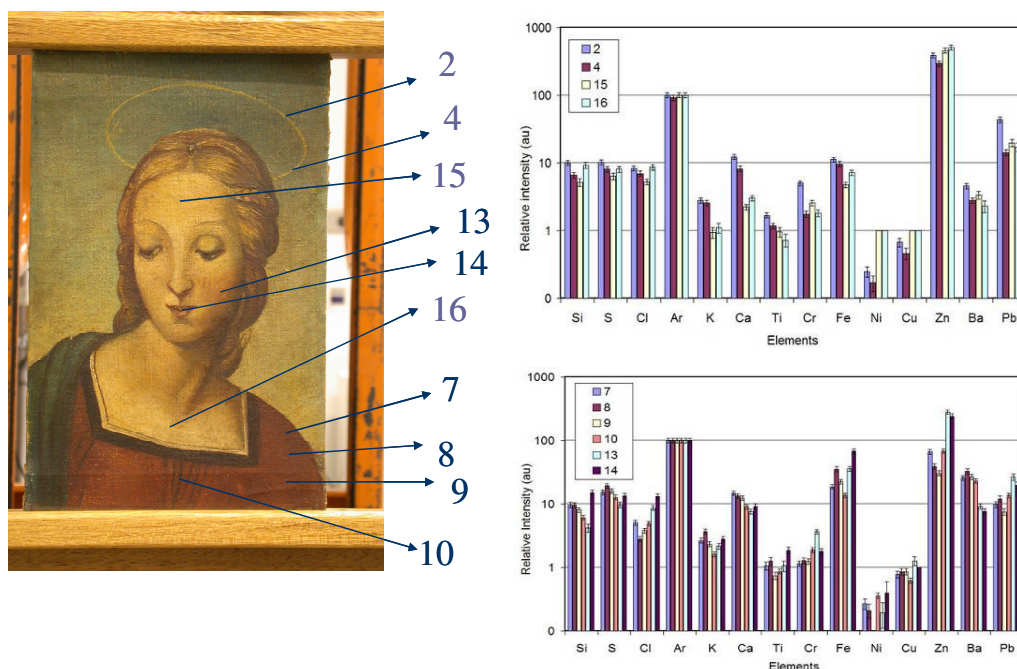


FIGURA 4 – Foto à esquerda mostra uma análise de uma pintura de autor desconhecido e as posições onde foram analisados os pigmentos. Nos histogramas à direita temos os elementos químicos analisados e as relações entre os diferentes pontos medidos.

Na análise de uma pintura a óleo sobre tela de um artista italiano desconhecido do começo do século XX, de dimensões 17 x 24cm, foi possível identificar a presença de Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Ba e Pb com intensidades relativas diferentes para várias cores da pintura. Nos pigmentos amarelos pode-se sugerir que o pigmento utilizado seja de Amarelo de Cr (PbCrO_4) utilizado desde 1818, já as variações de tons de vermelhos podem ser o Vermelho Ocre (Fe_2O_3) misturados com Barite (BaSO_4), com Branco de Pb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e Branco de Zn (ZnO) (24).

Temos também trabalhado em colaboração com a Pinacoteca do Estado de São Paulo na caracterização de elementos químicos presentes na palheta de pintura do artista brasileiro Almeida Júnior (1850-1889), cujo interesse é caracterizar algumas obras de pintores brasileiros buscando elementos químicos que caracterizam os pigmentos dos artistas brasileiros (25-26). Na figura 5 temos o arranjo experimental utilizado nas medidas PIXE da palheta do artista Almeida Júnior, bem como um espectro PIXE típico.

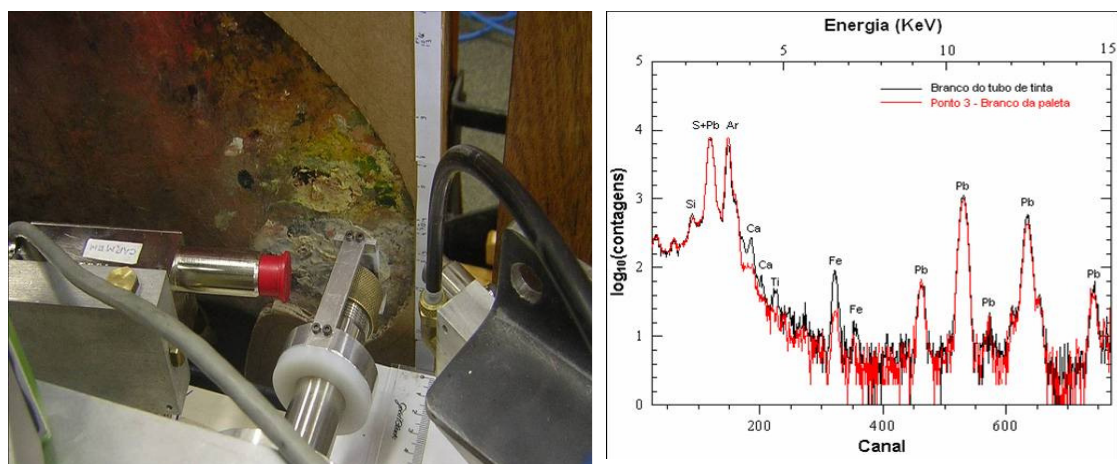


FIGURA 5 –Esquerda: Palheta de pintura do artista Almeida Júnior no arranjo de feixe externo. Direita: espectros PIXE obtidos para o pigmento branco e para o tubo de tinta branca.

No espectro PIXE característico do pigmento branco utilizado por Almeida Júnior pode-se observar principalmente o Pb (branco de Pb). Nestes espectros também temos elementos como Ti, Cr e Cu característicos dos tubos de tintas utilizados por este autor que foram também irradiados durante o experimento.

Conclusões

As vantagens do uso de aceleradores com técnicas analíticas de feixes iônicos no campo da arte, arqueológicos e do patrimônio cultural são grandes devido às características não-destrutivas destas técnicas. A análise de materiais com feixes iônicos tem sido usada freqüentemente para caracterização de obras de artes nos museus da França, e o acelerador do Laboratório LAMFI possui características bastante semelhantes a este, e também está sendo utilizado na análise de obras de arte aqui no Brasil. As técnicas como PIXE, PIGE, RBS permitem uma caracterização ampla das peças, desde seus elementos majoritários, que podem fornecer informações sobre as fontes de matéria prima e rotas de comércio, até os elementos minoritários, que podem indicar as técnicas artísticas ou de fabricação de um objeto, bem como da existência de processos tecnológicos de determinadas civilizações. Colaborações com o MAE/USP e outros museus estão em andamento, e vários trabalhos estão sendo realizados nesta interface entre ciências exatas e aplicações em obras de ARTE.

Referências Bibliográficas

- (1) SIMPÓSIO INTERNACIONAL ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NO ESTUDO DE MATERIAL ARQUEOLÓGICO, 1996, São Paulo, SP. Os trabalhos completos do seminário que aconteceu na Universidade de São Paulo, em outubro de 1996, foram publicados na Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP, 1997, Suplemento 2.
- (2) CURSO: MÉTODOS DE ANÁLISES CIENTÍFICAS PARA CONSERVAÇÃO E RESTAURO, Centro Universitário Maria Antonia, São Paulo, SP, 11 a 18 de novembro de 1996. (40 h). Prof. Marco Ferreti (ENEA IN ART/ROMA). Organização: Comissão de Patrimônio Cultural (CPC) da USP e Centro Universitário Maria Antonia/USP (CEUMA-USP)
- (3) WORKSHOP: DESIGN E USO DE ESPECTRÔMETRO DE ENERGIA DISPERSIVA (FLUORESCÊNCIA POR RAIOS X) PARA ANÁLISE DE MATERIAIS ARTÍSTICOS. São Paulo, SP: Museu Paulista da Universidade de São Paulo; IPT.
- (4) SIMPÓSIO DE TÉCNICAS AVANÇADAS EM CONSERVAÇÃO DE BENS CULTURAIS, 1., 2002, Olinda, PE. O evento teve lugar no Convento de São Francisco, Olinda, Pernambuco, de 8 a 12 de dezembro de 2002. Disponível em: <http://www.physics.ncsu.edu:8380/courses/py299sa/olinda/index1.html>.
- (5) SEMINÁRIO ESPECIAL DO LABORATÓRIO DO ACELERADOR LINEAR "ARTE & CIÊNCIA", 2002, São Paulo, SP. No Auditório Sul do IF/USP, de 19 dez. 2002. Marcia Rizzo (MRizzo Laboratório de Conservação e Restauração de Bens Culturais) e Prof. Dr. Nemitala Added (IF/USP).
- (6) WORKSHOP: MÉTODOS NÃO DESTRUTIVOS EM ARTE, HISTÓRIA E ARQUEOLOGIA. Hotel Carlton, Poços de Caldas, SP, 26 de maio de 2003. Pré-evento da 26ª Reunião Anual da SBQ, <http://www.dlafaria.hpg.ig.com.br>.
- (7) SIMPÓSIO "MÉTODOS NÃO DESTRUTIVOS DE ANÁLISE E PATRIMÔNIO HISTÓRICO-CULTURAL: CONSTRUINDO UMA INTERFASE" Instituto de Química da USP, São Paulo, SP, 28 de maio de 2003 <http://www.dlafaria.hpg.ig.com.br/simposio.htm>
- (8) SIMPÓSIO DE TÉCNICAS AVANÇADAS DE CONSERVAÇÃO-RESTAURAÇÃO DE BENS CULTURAIS, 2., 2004, Belo Horizonte. (CITECOR Belo Horizonte, 1 a 3 de dezembro de 2004). Dentro da programação do I FÓRUM BRASILEIRO DO PATRIMÔNIO CULTURAL. Disponível em: <http://www.patrimoniocultural.org/default.asp>.
- (9) WORKSHOP SOBRE MÉTODOS ATÔMICO-NUCLEARES PARA ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA EM ARTE, ARQUEOLOGIA E CONSERVAÇÃO. Instituto de Física da USP, Auditório Abrahão de Moraes, São Paulo, SP, 6 de junho de 2005. Disponível em: <http://www.dfn.if.usp.br/pesq/faa/workshop/fisicarte.html>.
- (10) SIMPÓSIO DE TÉCNICAS AVANÇADAS EM CONSERVAÇÃO DE BENS CULTURAIS, 3., 2006, Olinda, PE. O evento ocorreu na Academia Santa Gertrudes, Olinda, PE, de 14 a 18 de março de 2006. Disponível em: <http://www.patrimoniocultural.org/>.
- (11) SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO SOBRE MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS EM ARQUEOLOGIA, ARTE E CONSERVAÇÃO DO PATRIMÔNIO CULTURAL, 1., 2007, São Paulo, SP. (No MASP, São Paulo, de 11 a 16 de junho de 2007). Disponível em: <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/extras/lasmac>.
- (12) JANSSENS, K.; VAN GRIEKEN, R. *Comprehensive analytical chemistry: non-destructive microanalysis of cultural heritage materials*. [s.l.]: Wilson & Wilson's. Vol XLII.
- (13) KLOCKENKAMPER, R. et al. Genuine and counterfeit german reichsgoldmunzen. In: *Spectrochimica Acta B45*. [S.l.: s.n.], 1990. p. 1043-1050.
- (14) LA BRECQUE, J. J. et al. A simple radioisotope X-ray fluorescence method for provenance studies of archaeological ceramics employing principal components analysis. In: *Spectrochimica Acta Part B53*. [S.l.: s.n.], 1998. p. 95-100.

- (15) SCOTT, D. A.; DODD, L. S. Examination, conservation and analysis of a gilded Egyptian bronze Osiris. *Journal of Cultural Heritage*, n. 3, p. 333-345, 2002.
- (16) FERRERO, J. L. et al. X-Ray fluorescence analysis of yellow pigments in altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A422, p. 868-873, 1999.
- (17) MODERN analytical methods in art and archaeology. Edited by Enrico Ciliberto and Giuseppe Spoto. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2000.
- (18) DRAN, Jean-Claude et al. Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre. *Nuclear Instruments and Methods*, Section B, n. 219/220, p. 7-15, 2004.
- (19) RIZZUTTO, M. A. ; TABACNIKS, M. H. ; ADDED, N ; BARBOSA, M D L ; CURADO, J F ; SANTOS JR, W. A. ; LIMA, S. C. ; MELO, H. C. ; NEIVA, A. C. . The external beam facility used to characterize corrosion products in metallic statuettes. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, Section B, n. 240, p. 549-553, 2005.
- (20) JOHANSSON, S. A; E; CAMPBELL, J. L. *PIXE: a novel technique for elemental analysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1988.
- (21) OLABANJI, S. O. et al. PIGE analysis of Esie museum soapstone sculptures. *Nuclear Instruments and Methods*, B56/57, p. 726-729, 1991.
- (22) PASCHOLATI, P. R. External beam analysis of painting. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2005, Santos, SP, Brasil. [Anais...]. ISBN: 85-99141-01-5.
- (23) RIZZUTTO, M.A. Teeth characterization using ion beam analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol 269, p. 683-687, 2005.
- (24) DIAS, F.A.; PASCHOLATI, P.R.; RIZZUTTO, M.A. Potencialidades do Método PIXE na análise não-destrutiva de pinturas de cavalete. In: SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO SOBRE MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS EM ARQUEOLOGIA, ARTE E CONSERVAÇÃO DO PATRIMÔNIO CULTURAL, 1., 2007, São Paulo, SP. (No MASP, São Paulo, de 11 a 16 de junho de 2007). Disponível em: <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/extras/lasmac>.
- (25) MENDONÇA, V.; PASCHOLATI, P.R. Trajetória e o restauro da obra de Nhá Chica. In: NASCIMENTO, A.P. (Org.). *Almeida Júnior: um criador de imaginários*. Catálogo da Exposição. São Paulo: Pinacoteca do Estado de São Paulo, 2007. p. 278-280.
- (26) MOLEIRO, G. F. Material de Almeida Júnior analisado pela Técnica PIXE. In: SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO SOBRE MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS EM ARQUEOLOGIA, ARTE E CONSERVAÇÃO DO PATRIMÔNIO CULTURAL, 1., 2007, São Paulo, SP. (No MASP, São Paulo, de 11 a 16 de junho de 2007). Disponível em: <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/extras/lasmac>.

* Doutora em Física pela Universidade de São Paulo (1994). Pós Doutorado na Universidade de São Paulo e no Istituto Nazionale de Fisica Nucleare (Itália) Docente da Universidade de São Paulo (USP). Trabalha com Física Nuclear Aplicada com Aceleradores, atuando na caracterização de materiais biológicos, metais e obras de arte.

e-mail: rizzutto@if.usp.br