

Escola de Talentos
Turma Vanguarda Quantum

Marcela Stracieri Javenchis Preiss

Sofia Ferreira Leopoldo

Teoria e aplicações da técnica XRF para análises arqueométricas

São Paulo, SP

2023

Marcela Stracieri Javenchis Preiss

Sofia Ferreira Leopoldo

Teoria e aplicações da técnica XRF para análises arqueométricas

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para a conclusão da 1ª
Turma da Escola de Talentos, do Instituto Principia.

Orientador: Prof. Nilberto Heder Medina

São Paulo, SP

2023

Agradecimentos

Aos professores Marcelo Moraes Guzzo e Ricardo D' Elia Matheus e colegas da Turma Vanguarda Quantum, Ana, Fernando, Gabriel, João e Lumi, por terem nos acompanhado nessa jornada da Escola de Talentos, trazendo a luz para o fim do túnel diversas vezes durante o primeiro ano da pandemia e até mesmo depois. Nos dias mais difíceis sempre foi possível encontrar conforto na ideia de terminar o dia entre pessoas maravilhosas e únicas para compartilhar interesses em comum, principalmente a física. Mesmo que o formato online não permitisse abraços, ainda permitiu a formação de belas memórias.

Aos amigos e familiares que nos apoiaram por todo o processo com sua rede de amor, acalmando qualquer ansiedade com a segurança de não estar jamais sozinhas e de poder sempre pedir ajuda.

Ao nosso orientador Nilberto Heder Medina, que ficamos tão encantadas em ouvir que esquecemos de interrompe-lo todas as vezes. Foi um prazer nos reunirmos toda semana, mesmo com a dificuldade para escolher um tema e as tensões do vestibular e primeiro semestre da faculdade.

Aos nossos colegas da faculdade que compreenderam nossas prioridades, permitindo o desenvolvimento deste trabalho ao mesmo tempo que atividades acadêmicas e sociais em grupo, ouviram pacientemente nossa empolgação saindo impacientemente das nossas bocas e até ofereceram todo o apoio que podiam dar, independentemente do pouco tempo de amizade que tínhamos.

Resumo

Arqueometria é uma ciência físico-química que estuda objetos de valor histórico-cultural. A Fluorescência de Raio-X (XRF) é uma técnica não invasiva muito utilizada nessa área e consiste na exposição dos objetos estudados a Raios X, provocando o Efeito Fotoelétrico. Em seguida, os átomos ionizados decaem, liberando Raios X característicos para cada elemento. O espectro de radiação é detectado e é possível identificar a formação elementar do objeto. Esse conhecimento pode ter diversas aplicações, como a restauração dos objetos ou apenas uma melhor compreensão de seu contexto. Um exemplo é o estudo de caso da obra 'L'Homme blessé' de Gustave Courbet, que trouxe uma melhor compreensão sobre o seu processo de produção.

Palavras-chave: arqueometria, fluorescência, XRF.

Abstract

Archaeometry is a physical chemistry science that studies Cultural Heritage (CH) objects. X-ray fluorescence (XRF) is a non-invasive technique widely used for this purpose and consists in the exposition of CH objects to x radiation, causing the photoelectric effect to happen. The ionized atoms decay, emitting characteristic x-rays. The XRF spectrum is detected and makes it possible to identify the elements distribution of the object. This knowledge can have multiple applications, like the restoration of CH objects or better understanding of its context. An example is the case study of 'L'Homme blessé' by Gustave Courbet, which resulted in better comprehension about how it was made.

Keywords: archaeometry, fluorescence, XRF.

1 Introdução

A diferença entre aquilo que é conhecido e o desconhecido é muito pequena, o suficiente para que o desconhecido cruze a linha para o conhecido o tempo todo, como acontece a cada nova descoberta da ciência. Essa diferença está na interação: formar-se uma amizade ao interagir com uma pessoa várias vezes e, assim, passar a conhecê-la melhor. Não é diferente com seres inanimados, nós só sabemos sobre a existência de uma partícula quando interagimos com ela - e isso vale para toda a existência. Mas nem sempre a interação precisa ser direta: Leonardo da Vinci morreu centenas de anos atrás, mas as suas interações com o mundo, suas pinturas e anotações, permite-nos conhecê-lo melhor. Neste caso, a interação da radiação com a matéria é muito importante para entendê-la ainda mais.

Uma das formas de interação da radiação com a matéria é o Efeito Fotoelétrico, no qual a onda eletromagnética incide sobre alguma matéria, excitando-a. Como consequência, seus elétrons são ejetados. O Efeito Compton, por sua vez, ocorre quando um fóton colide com um elétron, livre ou não. Parte da energia será transferida do fóton para o elétron, mudando sua trajetória e colocando o elétron em movimento para longe. Já na Produção de Pares, o fóton interage com a matéria, gerando assim um par elétron-pósitron com a energia do fóton menos a energia gasta para gerar o par.

Quando o elétron é arrancado do átomo ele gera uma vacância, um espaço a ser preenchido onde ele estava anteriormente. Por esse motivo, elétrons de outras camadas podem saltar para preencher a vacância, emitindo radiação. Esse fóton emitido tem uma energia específica para a diferença entre as camadas de onde o elétron veio e onde chegou e é característico de cada elemento. Esse é o efeito que chamamos de Fluorescência.

A Arqueometria, ciência físico-química que estuda objetos de valor histórico-cultural, se aproveita muito desse efeito porque, a partir da energia dos fótons emitidos, ela consegue expor a composição atômica dos objetos de estudo. É como se, através da Fluorescência, fosse criado um mapa mostrando onde ficam os elementos em uma pintura ou escultura. Sabendo a composição elementar de uma obra é possível compreender melhor seu processo de produção, materiais utilizados, época, entre outras características que ajudam na restauração, preservação e autenticação, por exemplo. Existem tintas brancas compostas por elementos como o titânio que só foram criadas recentemente, indicando que uma pintura é recente e, portanto, não pode ter sido feita séculos atrás. Ou então, observando a composição elementar de um fragmento de cerâmica, descobre-se um padrão de elemento comum a pigmentos de alguma cor, revelando um desenho que o tempo apagou do campo de visão humano. (1)

2 Os princípios do XRF

Por se tratar do estudo de itens de valor histórico-cultural, a Arqueometria encontra algumas dificuldades. A necessidade de técnicas não invasivas, que não danifiquem o objeto; rápidas para que sejam realizadas dentro de um tempo seguro e aceitável, pois muitas peças estão expostas ao público ou precisam do devido acompanhamento de um responsável para serem analisadas; e móvel, uma vez que nem sempre é possível levar o item até um laboratório, como é o caso de acervos inteiros e afrescos. Assim, a técnica de Fluorescência de Raio-X (*x-ray fluorescence*) se apresenta como uma ótima opção, atendendo a todos os requisitos citados anteriormente. Mas o que seria essa técnica?

Começamos com a ideia geral da técnica de Fluorescência de Raio-X. É escolhida uma fonte que emite Raios X em direção à nossa amostra. A amostra, por sua vez, emite uma nova radiação quando excitada: dessa vez Raios X Fluorescentes. O detalhe essencial é que cada elemento responde com Raios X Fluorescentes diferentes, sua radiação de energia característica. Ou seja, se ao medir a radiação de resposta recebemos a mensagem que é típica do cálcio, podemos afirmar que o cálcio está presente na amostra. Essa etapa é chamada análise qualitativa. Medindo a intensidade de cada nível energético da radiação emitida, é possível determinar quanto de cada elemento químico está presente ali. Essa etapa é a análise quantitativa. Com a ideia geral em mente, a técnica será destrinchada um pouco mais a fundo.

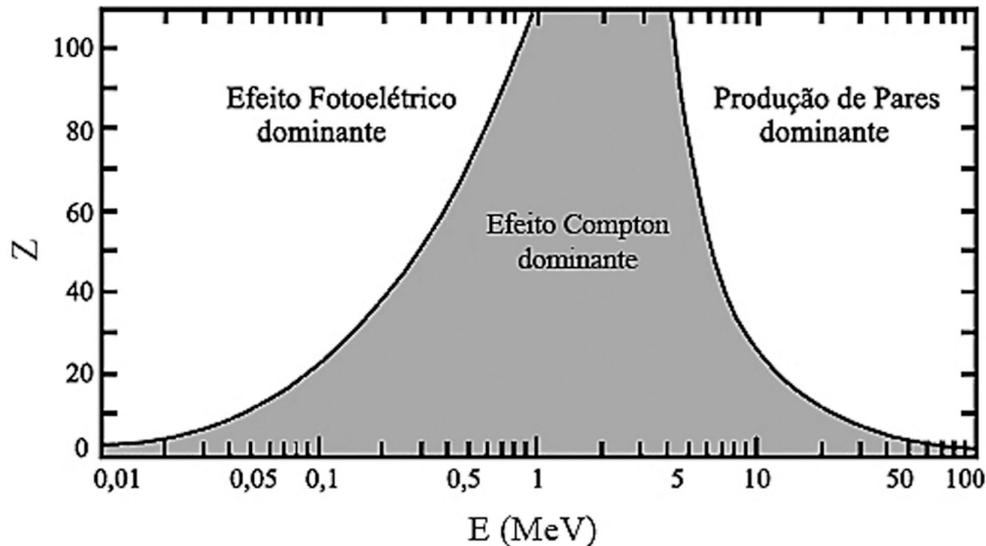
2.1 Interação da radiação com a matéria

Raios X são um tipo de radiação eletromagnética. Por causa da extensa discussão que incluiu Sir Isaac Newton e Albert Einstein, hoje pode-se descrever os Raios X como ondas eletromagnéticas associadas a comprimentos de onda, ou como várias partículas chamadas fótons portando energia específica. Ambas as visões estão corretas, para ultraje dos envolvidos no acalorado debate de séculos. Usa-se uma ou outra descrição a depender do fenômeno que está sendo estudado. No caso da XRF, vale acompanhar o raciocínio vestindo os óculos consolidados por Max Planck: radiação é um feixe de fótons dotados de um valor de energia fundamental, um quantum. Todavia, para facilitar a localização dos Raios X entre outras radiações já conhecidas, podem-se mostrar rapidamente sua identidade ondulatória: comprimento de onda entre os raios gama e a radiação ultravioleta, variando entre 0.01 e 10 nm; isso equivale a energias de 0,125 a 125 keV.

Quando a radiação X encontra uma porção de matéria, alguns efeitos podem ser observados. Uma parte do feixe inicialmente emitido vai simplesmente atravessar o material. Essa porção são os fótons transmitidos. Os outros fótons irão ter uma interação com a matéria. Existem muitas formas de interação da radiação com a matéria, variando de acordo com a energia do fóton, a intensidade do raio incidente e a densidade da matéria, por exemplo. Isso pode ser observado na Figura 1. Como citado no anteriormente, o raio

x tem energias de 0,125 a 125 keV: energias nas quais predominam Absorção Fotoelétrica e o Espalhamento Compton.

Figura 1: Maior incidência de interação da radiação com a matéria pela energia do fóton



Fonte: (2)

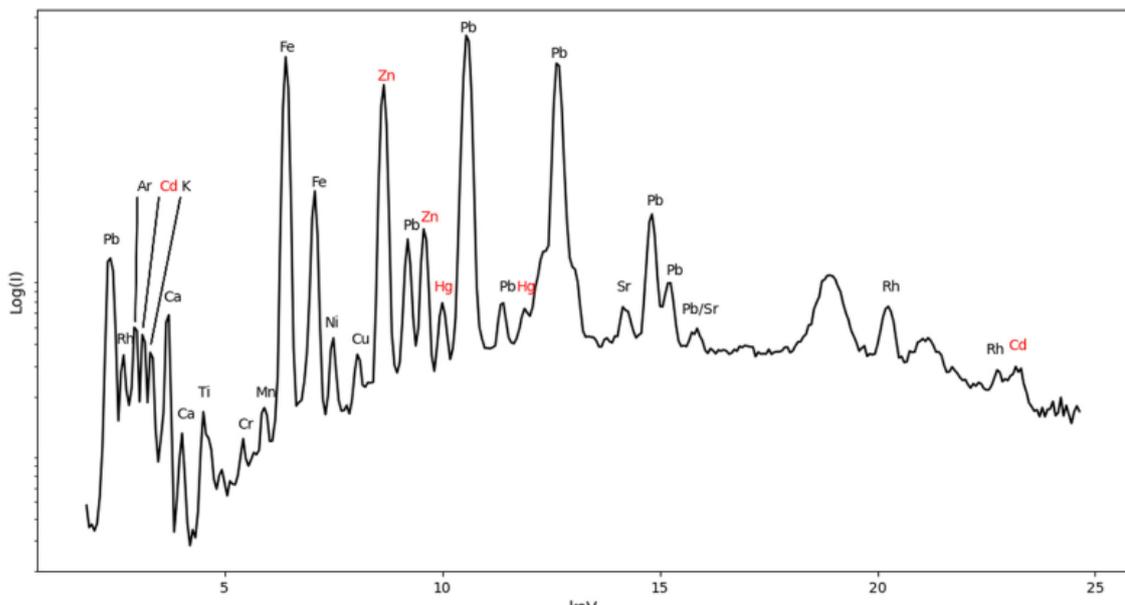
2.1.1 Efeito Fotoelétrico

O modelo clássico de um átomo consiste em um núcleo composto por prótons carregados positivamente e nêutrons sem carga, cercado por elétrons carregados negativamente dispostos em camadas ou orbitais. A camada mais interna é chamada de camada K, seguida pelas camadas L, M, e assim por diante, à medida que nos afastamos do núcleo. Cada camada é subdividida em subcamadas. Por exemplo, a camada L possui três subcamadas denominadas L1, L2 e L3, enquanto a camada M possui cinco subcamadas conhecidas como M1, M2, M3, M4 e M5. O número máximo de elétrons que podem ser acomodados em cada camada é limitado: a camada K pode conter 2 elétrons, a camada L 8 elétrons e a camada M 18 elétrons. O nível de energia de um elétron depende tanto da camada que ocupa quanto do elemento específico ao qual pertence.

Quando os átomos são expostos à radiação, como fótons de Raios X ou elétrons de alta energia, eles podem perder um elétron. Ao elétron emitido damos o nome de Auger. Esse processo cria um "buraco" ou uma vacância em uma camada, levando o átomo a um estado excitado e instável com energia mais alta. O átomo busca retornar à sua configuração original, o que é alcançado pela transferência de um elétron de uma camada mais externa, como a camada L, para preencher o buraco na camada K mais interna. Como um elétron da camada L possui energia mais alta do que um da camada K, a energia excedente liberada durante essa transferência pode ser emitida como um fóton de Raio X.

A energia dos Raios X emitidos depende da diferença de energia entre a camada com a vacância e a energia do elétron que preenche a vaga. Cada elemento possui seus níveis de energia únicos, resultando em um padrão distinto de radiação emitida. Como diferentes vacâncias podem ser formadas e ser preenchidas por diferentes elétrons, os Raios X emitidos acabam compondo uma curva energética peculiar, atuando essencialmente como uma impressão digital característica do elemento específico.

Figura 2: Espectro de XRF mostrando sinais de restauração (elementos em vermelho) em um retrato de uma mulher de meados do séculos 2 A.D.



Fonte: (3)

É curioso notar que, quando um elétron se move da camada mais externa para a mais interna para preencher a lacuna, forma-se uma nova vacância, dessa vez na camada de onde veio o preenchedor. Assim como na primeira situação, nesta também um elétron de uma camada ainda mais externa será transferido, deslocando a vacância cada vez mais para a superfície da nuvem eletrônica. Ou seja, acontece uma cascata de elétrons saltando para camadas mais internas emitindo radiação. No entanto, a diferença energética entre as camadas acima da L é pequena. Assim, a energia emitida pelos saltos subsequentes acaba sendo absorvida antes de chegar ao detector.

Para expulsar um elétron de um átomo, os Raios X incidentes devem possuir energia superior à energia de ligação do elétron. Quando um elétron é expelido, a radiação incidente é absorvida. Nesse sentido, quanto maior a absorção, maior é a fluorescência. Por outro lado, se a energia dos raios-X incidentes for muito alta, os fótons muito energéticos atravessarão o átomo sem remover muitos elétrons, interagindo pouco com a matéria. A figura 1 ilustra que Raios X de alta energia são absorvidos muito pouco, resultando em baixa Fluorescência. Por essa lógica, à medida que a energia dos fótons incidentes

diminui e se aproxima da energia de ligação do elétron da camada K, mais radiação é absorvida. O maior rendimento de Fluorescência ocorre quando a energia do fóton excede ligeiramente a energia de ligação do elétron alvo. A equação a seguir mostra a energia de ligação eletrônica E em função do número atômico Z do elemento (4):

$$E = \frac{m e^4 (Z - b)^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1)$$

Onde:

m = massa de repouso do elétron = $9,11 \cdot 10^{-31}$ Kg

e = carga elétrica do elétron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

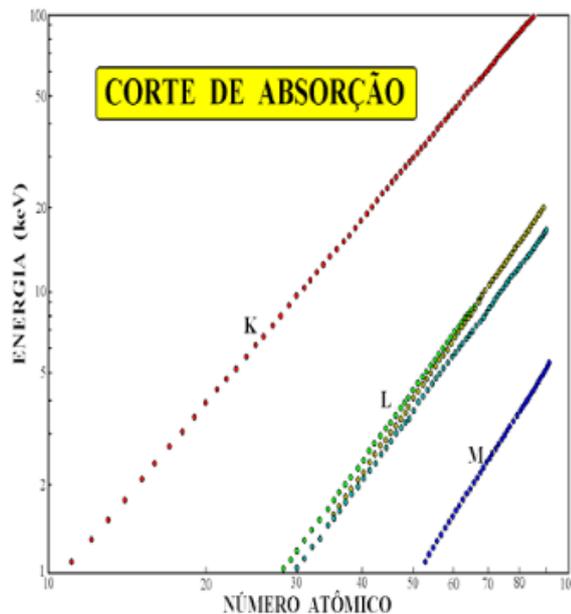
b = constante de Moseley

ε_0 = permissividade elétrica no vácuo

h = constante de Planck

n = número quântico principal do nível eletrônico

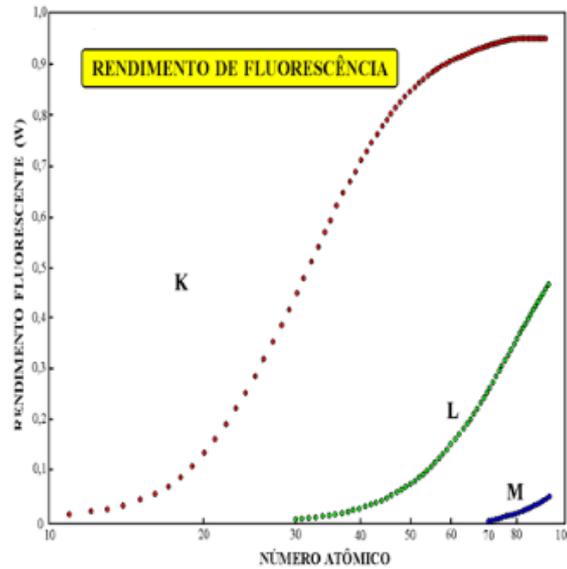
Figura 3: Energia de ligação dos elétrons nas camadas K, L e M



Fonte: (4)

Interessante notar que, quando a energia cai abaixo da energia de ligação, ocorre uma queda perceptível na fluorescência, pois a energia é insuficiente para remover elétrons da camada correspondente, mas é alta demais para remover elétrons de camadas com energia mais baixa.

Figura 4: Rendimento de fluorescência



Fonte: (4)

O rendimento de fluorescência é um valor da relação entre os fótons fluorescentes emitidos e o número de vacâncias iniciais. A tabela mostra o rendimento de fluorescência para as linhas K e L como função do número atômico Z . Podemos notar que o rendimento é baixo para elementos mais leves, o que explica as dificuldades em medir esses elementos com precisão.

2.2 Tubos de Raio-X

Há atualmente várias maneiras de emitir radiação para que seja utilizada a XRF, entre as quais se destacam os tubos de Raio-X. Neles, encontra-se um filamento e um ânodo que, com uma diferença de potencial de milhares de Volts, produzem uma corrente de elétrons. Ao atingir o ânodo, um material denso, os elétrons colidem com os átomos, interagindo com o núcleo e emitindo um fóton de Raio-X. Mas como isso acontece? (5)

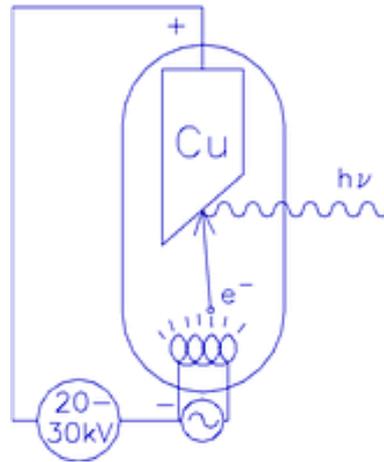
Os elétrons são inicialmente acelerados com uma energia cinética de eV , sendo e a carga do elétron e V o potencial com o qual foi acelerado. No momento em que eles interagem com os núcleos dos átomos, eles transferem parte do seu momento para eles, perdendo uma parte (ou em alguns casos toda) de sua energia. Após várias pequenas interações os elétrons perdem totalmente sua energia e ficam parados. Em outras palavras, eles são desacelerados aos poucos pela colisão com o ânodo. (6)

Mas a cada interação os elétrons não apenas desaceleram, eles também emitem um fóton de Raio X no processo! Assim, o ânodo emite uma radiação contínua chamada radiação de freamento ou “*bremstrahlung*”, que é o conjunto de fótons emitidos um após o outro pelas diferentes interações. A sua energia equivale à diferença de energia cinética

do elétron antes (K) e depois (K') de encontrar o núcleo:

$$h\nu = K - K'$$

Figura 5: Desenho esquemático de um Tubo de Raio X



Fonte: (5)

2.3 Um ponto interessante: efeitos na amplificação da absorção

Para alcançar os átomos dentro da amostra, os Raios X devem passar pela camada acima dela, e essa camada irá absorver uma parte da radiação incidente. A radiação característica produzida também deve passar por essa camada para sair da amostra, e novamente parte da radiação será absorvida.

A magnitude da absorção depende da energia da radiação, do comprimento do caminho dos átomos a ser percorrido e da densidade da amostra. A absorção aumenta à medida que o comprimento do caminho, a densidade e o número atômico dos elementos na camada aumentam, e à medida que a energia da radiação diminui. A absorção pode ser tão alta que elementos profundos na amostra não são alcançados pela radiação incidente ou a radiação característica não pode mais sair da amostra. Isso significa que apenas elementos próximos à superfície serão medidos.

A radiação incidente é composta por Raios X, bem como a radiação característica emitida pelos átomos na própria amostra. Esses Raios X Fluorescentes às vezes são capazes de expulsar elétrons de outros elementos na amostra. Isso, assim como os raios provenientes da fonte, resulta em radiação fluorescente. A radiação característica produzida diretamente pelos raios provenientes da fonte é chamada de Fluorescência Primária, enquanto aquela produzida na amostra pela Fluorescência Primária de outros átomos é chamada de Fluorescência Secundária.

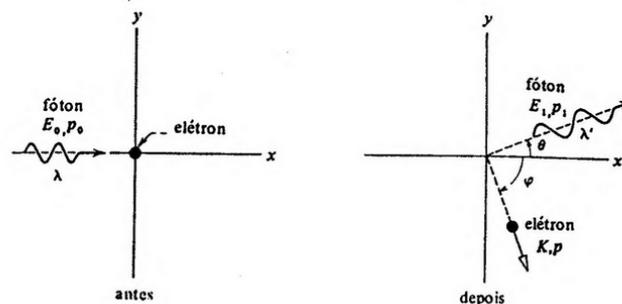
À medida que a amostra fica mais espessa, mais radiação é absorvida. Eventualmente, a radiação produzida nas camadas mais profundas da amostra não é mais capaz

de deixar a amostra. O momento em que esse limite é atingido depende do material e da energia da radiação.

2.3.1 Efeito Compton

Depois desses grandes textos, ainda não foi explicado o que causou tamanha digressão a respeito da natureza dos Raios X. Pois bem, o terceiro fenômeno que abordar-se-á aqui pode ser observado quando Raios X encontram a matéria é o espalhamento. Ele pode ser de dois tipos diferentes: de Compton ou de Rayleigh. O fenômeno acontece quando uma parte dos raios incidentes é dispersada (refletida) pela amostra em vez de produzir radiação característica e ocorre quando um fóton atinge um elétron e desvia sua trajetória. O Espalhamento Compton é muito semelhante à uma colisão mais familiar: uma bola de bilhar batendo em outra. O fóton, com sua energia cinética e seu comprimento de onda, choca-se com um elétron e transfere parte de seu momento para ele. Assim, o fóton tem sua trajetória desviada por um ângulo θ , enquanto o elétron segue pelo outro lado do eixo da colisão, formando um ângulo ϕ . (6)

Figura 6: Interpretação de Compton



Fonte: (6)

Note que, na figura, o elétron é um elétron livre. Isso porque o Espalhamento Compton acontece quando o elétron está livre ou quando a sua energia de ligação ao átomo é menor do que a energia cinética adquirida por ele, ou seja, o elétron consegue se desconectar do átomo. Mas a trajetória não é a única coisa que muda com esse efeito: o momento e a energia do fóton mudam também e, conseqüentemente, o comprimento de onda. A equação que nos informa o grau dessas mudanças pode ser deduzida através da conservação do momento linear e energia relativística e se encontra a seguir:

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\theta) \quad (2)$$

Quando a colisão ocorre entre um fóton e um elétron fortemente ligado, a massa de repouso é substituída pela massa do átomo, muito maior, tornando a variação do comprimento de onda muito pequena comparada ao comprimento original. Esse é o outro

fenômeno, a Dispersão de Rayleigh. Os elétrons permanecem em suas camadas, mas começam a oscilar na frequência da radiação incidente. Devido a essa oscilação, os elétrons emitem radiação praticamente na mesma frequência (energia) da radiação incidente. Isso dá a impressão de que a radiação incidente é refletida pelo átomo.

Amostras compostas por elementos leves apresentam alta Dispersão de Compton e baixa Dispersão de Rayleigh porque possuem muitos elétrons fracamente ligados. À medida que os elementos se tornam mais pesados, a dispersão diminui. Para elementos pesados, a Dispersão de Compton praticamente desaparece, restando apenas a Dispersão de Rayleigh.

2.4 Detectores de Radiação

Sabendo o que o XRF procura, precisa-se descobrir como encontrar isso. Todos os aparelhos dessa técnica são equipados com um detector de radiação para contabilizar os Raios x emitidos pela fluorescência, podendo variar entre alguns tipos. Os mais comuns são o contador proporcional, para baixas energias, o detector cintilador e o semiconductor, para energias mais altas. Nos próximos tópicos cada método será explicado melhor. Eles são usados devido à necessidade de um baixo tempo morto. (4)

2.4.1 Contadores proporcionais

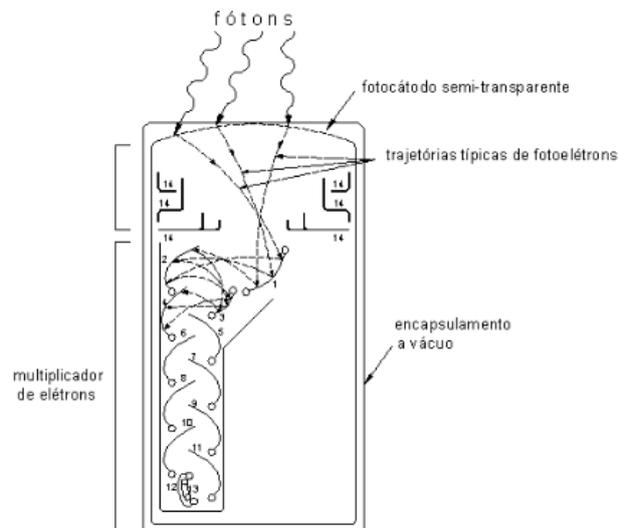
Os detectores de radiação a gás estão entre os mais antigos, mas ainda assim são muitos usados, pois são simples e dispensam tratamento eletrônico. Neles, uma partícula carregada ou alguma radiação atravessa o gás e o ioniza, resultando na produção de uma quantidade de pares elétron-íon proporcional à energia depositada no gás. Para contabilizar essa quantidade aplica-se um campo elétrico ao meio detector, deslocando os elétrons e os íons em direção aos eletrodos polarizados. O elétron tem uma mobilidade muito maior do que o íon no gás, então ele se torna o mais importante para este processo, gerando um sinal eletrônico ao ser coletado pelo eletrodo. (7)

Um Contador Proporcional é uma classificação de detectores a gás caracterizado pela utilização de um fenômeno chamado multiplicação gasosa. Enquanto os íons se deslocam devagar pelo gás em busca do eletrodo, os elétrons adquirem energia cinética o suficiente para ionizar outras moléculas do gás, produzindo novos elétrons livres que também irão produzir outros elétrons livres. Esse processo é chamado de avalanche de Townsend. Em condições controladas, a quantidade final de elétrons livres ainda é proporcional ao número inicial de pares elétron-íons, de forma que se pode estimar a energia da partícula ou radiação detectada com uma resolução típica de 5-10%.

2.4.2 Detectores cintiladores

Estes detectores podem ser constituídos de materiais orgânicos polimerizados ou de materiais inorgânicos, como cristais, meios que são ionizados pela radiação e, ao decair, emitem radiação na faixa de frequência da luz visível, o que causa um efeito cintilante. Os fótons produzidos pela cintilação são, então, absorvidos por um fóton-cátodo de uma fotomultiplicadora.

Figura 7: Fotomultiplicadora

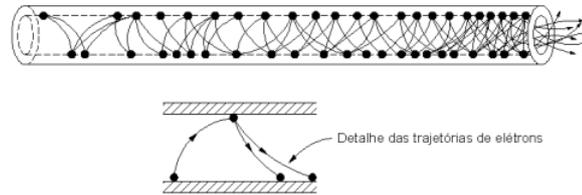


Fonte: (7)

A interação que ocorre entre o fóton de cintilação e o fóton-cátodo é a Absorção Fotoelétrica, emitindo elétrons livres dentro do encapsulamento à vácuo. Estes elétrons são acelerados em direção a eletrodos com diferença de potencial da ordem de uma centena de volts, os dinodos. Ao atingir um dinodo, o elétron transfere parte de sua energia para os elétrons do metal que, eventualmente, escapam do eletrodo. São ejetados, normalmente, 4-6 elétrons para cada elétron incidente, ocasionando um processo de multiplicação.

Outro dispositivo com o mesmo propósito é a placa de microcanais, que consiste em vários tubos de vidro agrupados de maneira que lembra uma placa. O interior dos tubos é revestido com um material de alta resistividade e aplica-se uma alta tensão entre as extremidades, produzindo um efeito semelhante ao da fotomultiplicadora. É importante ressaltar que a multiplicação é essencial para que sejam produzidos pulsos mais altos e detectáveis.

Figura 8: Processo de multiplicação de carga em um microcanal



Fonte: (7)

2.4.3 Detectores semicondutores

De resolução muito superior aos detectores citados anteriormente, os detectores semicondutores apresentaram grandes avanços na determinação de níveis de energia. Para entendê-los é necessário compreender o que é um material semicondutor. (7)

Semicondutores são sólidos cristalinos assim como os materiais isolantes e condutores. Ao fazer ligações entre os elementos, esses sólidos estabelecem bandas de energias para os elétrons de ligação. Essas bandas podem ser chamadas de banda de valência e banda de condução, sendo que a primeira tem energia mais baixa e a segunda, maior mobilidade de elétrons. Nos semicondutores há uma faixa de energia entre as bandas onde os estados dos elétrons são proibidos, chamada de "gap". Entretanto, os elétrons ainda podem migrar para a banda de condução se obtiverem a energia necessária. (8)

Quando a radiação incide sobre o detector semicondutor, ela ioniza o material, possibilitando que os elétrons da banda de valência transitem para a banda de condução. Nesse processo eles geram buracos na banda de valência, semelhante à criação de pares elétron-íon nos detectores a gás. Da mesma forma, aplica-se um campo elétrico no semicondutor para que os elétrons sejam coletados por um eletrodo, gerando um pulso.

2.5 Um pouco mais sobre a XRF

A técnica de Fluorescência de Raio-X se destaca entre as demais por se tratar de uma técnica não invasiva, não danificando o objeto analisado. Ela é relativamente rápida, pode ser usada para áreas grandes e se trata de um dispositivo móvel e pequeno. Essas características tornam o XRF muito adequado às necessidades da Arqueometria e da grande variedade de objetos de valor histórico-cultural. (9)

Entretanto, ela também apresenta alguns problemas. A XRF não é tão eficaz quanto outras técnicas, como o PIXE (Particle Induced X-ray Emission), para detectar elementos leves. Por essa razão é necessário escanear a mesma área por um período de tempo mais longo do que o indicado, assumindo um risco de que a radiação altere

permanentemente a composição de materiais orgânicos. Apesar de ser uma técnica muito valiosa, obtém-se resultados melhores quando usada junto a outras técnicas, a depender do material analisado. (10)

Além disso, deve-se considerar que existem algumas variações de equipamentos da técnica de Fluorescência por Raios-X que podem ser mais ou menos adequadas para diferentes contextos. O micro-XRF, por exemplo, é portátil e possui feixes mais intensos e focalizados. Já o macro-XRF (MA-XRF) é melhor para analisar áreas grandes e precisa de um suporte motorizado para que ele tenha maior alcance e estabilidade.

Outra variedade de equipamento da técnica de Fluorescência por Raios-X é o de montagem óptica confocal. O CXRF expandiu o potencial da técnica de micro-XRF ao possibilitar a obtenção de informação espacial de materiais com múltiplas camadas, ou seja, um escaneamento tridimensional. No micro-XRF, a lente fica posicionada em frente à saída do tubo de raios X com 45° entre os canais de excitação e detecção e 90° entre o canal de excitação e a superfície da amostra. A diferença no CXRF é a adição de mais uma lente na entrada no detector de raios-X, usada para limitar o espaço de onde os fótons podem ser detectados. Além disso, no CXRF, o canal de excitação forma 45° com a superfície da amostra e 90° com o canal de detecção. (11)

Figura 9: Set-up do Bruker M6 Jetstream, exemplo de MA-XRF



Fonte: (9)

3 Um exemplo de estudo de caso

Nesse momento, é natural estar animado com a ideia de observar a aplicação de toda a teoria apresentada. Na figura 2 alguns elementos estão destacados em vermelho. Isso porque aquele gráfico se refere à análise do seguinte retrato:

Figura 10: Retrato de uma mulher, meados do século 2 A.D.

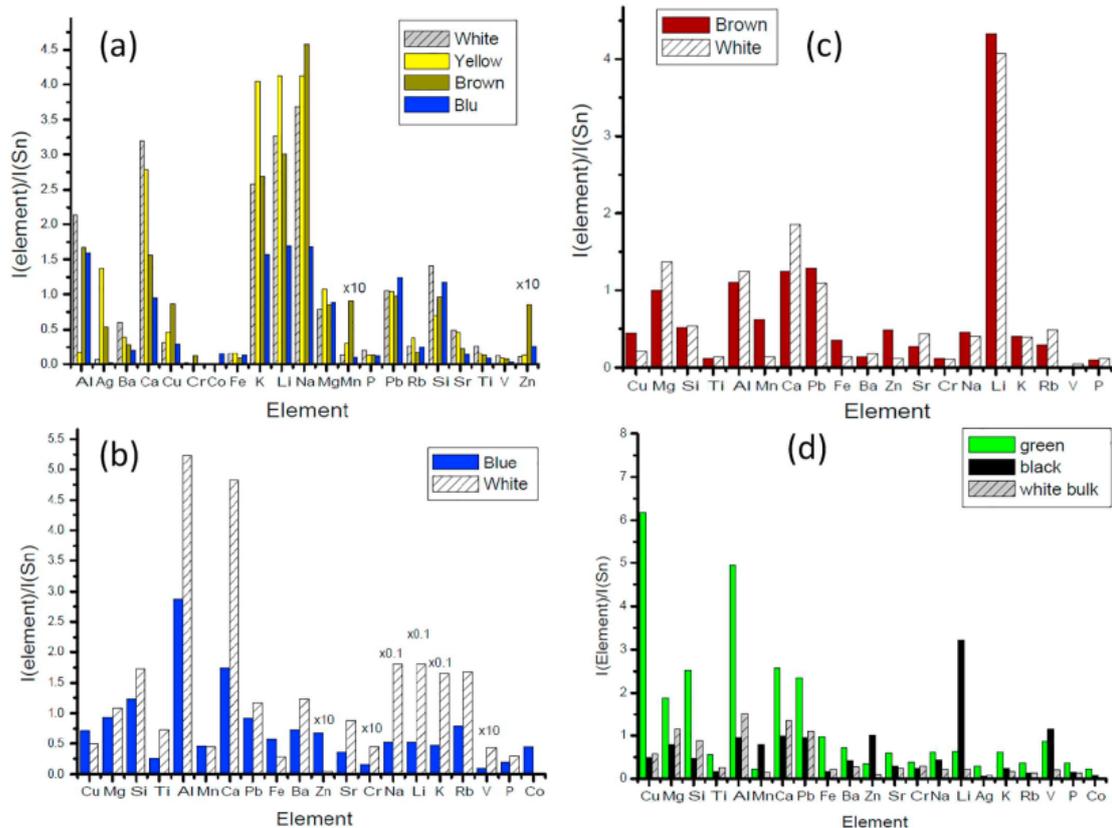


Fonte: (3)

O seu estudo através da XRF revelou mais um caso do consistente padrão de pigmentos utilizados por diferentes civilizações naquela época e permitiu uma melhor compreensão da campanha de restauração não documentada que se deu na década de 1950.

Outro exemplo é a análise de um pedaço de cerâmica feita na Itália com diferentes técnicas com o propósito de compará-las. Com as informações de que elementos haviam em cada parte do fragmento era possível associá-los com as cores, notando um padrão de pigmentos como o citado no parágrafo anterior. Porém, neste caso a XRF obteve dificuldades em diferenciar pigmentos amarelos e marrons.

Figura 11: Principais elementos encontrados em regiões de determinadas cores de um fragmento de cerâmica



Fonte: (10)

3.1 L'Homme blessé

A análise descrita a seguir foi realizada no Centro Nacional de Pesquisa e Restauração em Museus Franceses (“Centre de recherche et de restauration des musées de France”, em francês), também conhecido pela sigla C2RMF, em Paris, por Ina Reiche e sua equipe. O trabalho foi registrado no artigo “New insights into the painting stratigraphy of L'Homme blessé by Gustave Courbet combining scanning macro-XRF and confocal micro-XRF”, publicado no ano de 2016.

A pintura do francês Gustave Courbet, que em tradução livre se chama “O Homem Ferido”, trata-se de um autorretrato do pintor, que deve ter sido criado entre 1844 e 1854, e hoje está em exposição no Museu de Orsay. É de óleo em tela e retrata Courbet deitado sobre um tronco com uma mancha de sangue em seu peito e uma espada ao lado. Logo no começo dos trabalhos de análise, entretanto, foi descoberto que o quadro nem sempre foi assim.

Inicialmente foi realizada uma simples radiografia por Raios X da pintura, assim como aquela feita em um hospital para ver uma fratura ou uma pneumonia. A obtenção dessa imagem se baseia na quantidade de radiação que atravessa cada região da pintura:

quanto maior o número atômico do material, maior é interação com a radiação e maior é a absorção, portanto menos radiação chega ao detector, apresentando um tom mais claro na imagem final. Eis a imagem obtida. É possível notar os pregos de metal pesado usados na construção do suporte da tela nas bordas. E o mais espetacular: é possível perceber os traços de duas mulheres não visíveis a olho nu! 12

Figura 12: Diferentes composições identificadas por Raio-X



Fonte: (12)

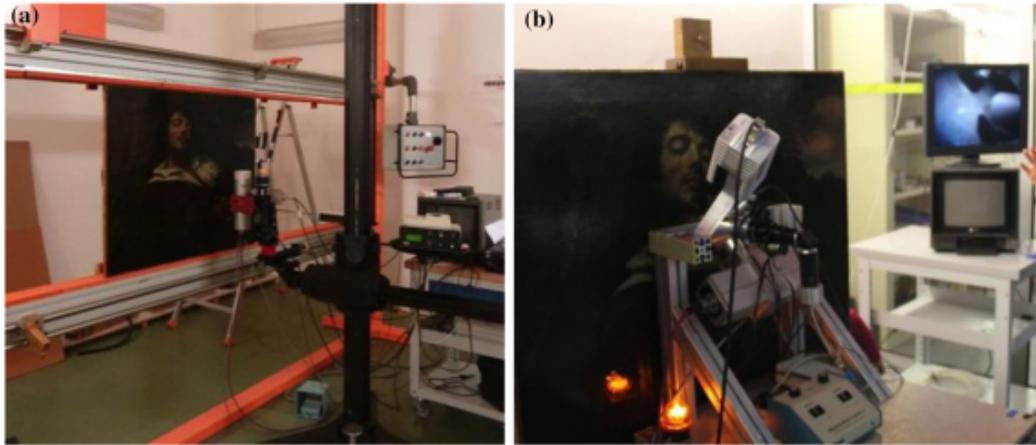
A limitação da radiografia simples é que ela apresenta tudo sobreposto, dificultando interpretar o processo de criação do pintor e a ordem em que as mudanças foram realizadas na obra. Para resolver essa linha temporal, a equipe usou uma técnica especial, que está descrita algumas linhas abaixo. Usando um scanner desenvolvido pelo próprio centro de pesquisa, dotado de um braço robótico que permite o imageamento com a pintura estática, MA-XRF foi realizada em 11 pontos específicos.

Visto que é bastante limitada a disponibilidade de obras em exposição para pesquisas científicas, a equipe determinou, baseando-se na imagem radiográfica, 11 pontos a serem estudados. Foram escolhidos os pontos mais interessantes na região contendo os diferentes rostos e também nas mãos retratadas, que são as zonas com as mais importantes alterações na composição da pintura. No total foram 11 horas na aquisição dos dados, sob condições rígidas de segurança. O resultado: uma matriz com pixels, cada um contendo um espectro completo de Fluorescência.

Para solucionar o mistério da ordem das camadas de tinta, a técnica especial que a equipe usou foi o CXRF, a Fluorescência Confocal, que possibilitou gerar dados tridimensionais sem a necessidade de coletar amostras da pintura. Depois de um escaneamento grosseiro somente para avaliar a profundidade alcançada pelo aparelho, as medições começaram da mais profunda camada de tinta acessível e prosseguiram em passos de 10

micrômetros em direção à superfície. Com essa técnica e subsequente processamento, foram gerados perfis de profundidade como o da figura 15.

Figura 13: Set-up experimental para macro-XRF em a) e para CXRF em b)



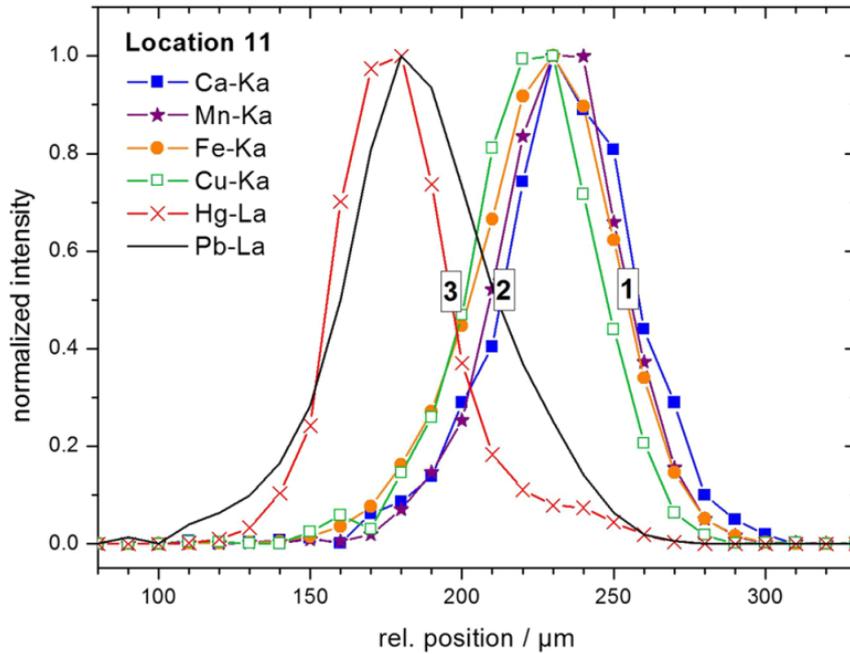
Fonte: (12)

Figura 14: Pintura ‘L’Homme blessé’, Gustave Courbet, e os pontos selecionados para o CXRF



Fonte: (12)

Figura 15: Perfil de profundidade do ponto 11, feita usando-se CXRF



Fonte: (12)

O gráfico corresponde à análise em um ponto na borda do ombro esquerdo do personagem da pintura final - número 11 na figura 14 - e revela a presença de três camadas de tinta, duas das quais são mais difíceis de diferenciar (2 e 3). A camada superficial, apontada pelo número 1, contém ferro (Fe), assim como traços de manganês (Mn), cobre (Cu) e cálcio (Ca). Essa camada corresponde ao fundo marrom escuro observado na composição final. Abaixo da camada 1, há uma grande camada a base de chumbo (Pb), na qual é possível perceber uma tênue separação, formando as camadas 2 e 3, com significativas diferenças na concentração de mercúrio (Hg). A camada 3, a mais profunda, apresenta muito mais mercúrio e corresponde à tinta usada na pele da mulher com o rosto tombado para a esquerda. Ou seja, inicialmente a pintura retratava uma mulher sozinha, a mulher com os traços em amarelo na figura. A camada 2, a intermediária, contendo uma pequena quantidade de mercúrio, junto com cobre e ferro, é atribuída ao cabelo da mulher na composição que veio em seguida, deitada sobre o ombro do homem, a qual foi posteriormente coberta pela tinta marrom.

3.1.1 Os Elementos

Associando os elementos detectados com conhecimentos prévios da área e a observação visual, foi possível relacionar alguns elementos com o processo de produção da pintura, como os exemplos citados abaixo.

- i. Mercúrio (Hg): pigmento vermelho presente nos tons de pele.

- ii. Zinco (Zn): pigmento branco utilizado para iluminar o quadro em regiões específicas, como o pescoço.
- iii. Cobre e Arsênio (Cu e As): pigmento verde das plantas e de um desenho escondido por trás de algumas camadas de tinta.
- iv. Ferro (Fe): presente em quase todo o quadro, pigmento marrom
- v. Chumbo (Pb): mais apagado, costuma ser parte do rascunho inicial do quadro e está presente em alguns lugares mostrando o desenho do homem e o desenho do rosto de uma mulher.

3.1.2 Interpretações

O nome dos vestígios de diferentes composições desta pintura é "pentimento", palavra que tem origem no italiano e significa arrependimento. Ela se refere aos momentos em que o artista se arrepende de algum elemento e cobre ele com tinta. Essa prática era bem comum devido ao custo da tela e pode ser cada vez mais identificada pela Arqueometria.

Além do pentimento, os resultados revelam uma mudança de materiais utilizados nas últimas camadas de tintas. Sabendo que naquela época estavam começando a surgir pigmentos sintéticos, é possível inferir que Courbet decidiu iniciar a transição durante a produção de *L'Homme blessé*.

Por fim, os pesquisadores relacionaram o pentimento com um desenho do artista datado da mesma época, no qual ele representa a si mesmo com Virginie Binet.

Figura 16: Desenho *Sieste champêtre* de Gustave Courbet, 1844, Musée des Beaux-arts et d'Archéologie, Besançon



Fonte: (12)

4 Conclusão

Apesar de ainda ser pouco conhecida, a Arqueometria é uma ciência altamente valiosa para a humanidade, unindo física, química e artes ela é uma área encantadora que revela cada vez mais sobre as obras que podiam ser consideradas já saturadas de tantas análises e observações.

Entre as técnicas mais utilizadas, a Fluorescência de Raio-X é uma opção de destaque muito eficiente e que ainda tem potencial para melhorar através de avanços tecnológicos, como o surgimento de detectores de radiação ou fontes de Raio X melhores e mais acessíveis.

Referências

- [1] L. Appolonia, D. Vaudan, V. Chatel, M. Aceto, and P. Mirti, “Combined use of xrf and raman spectroscopy in the study of mural paintings in the aosta valley (italy),” *Springer-Verlag*, 2009.
- [2] J. R. Sá, R. M. d. Anjos, R. P. Cardoso, M. C. Muniz, A. S. Cid, and T. C. Lacerda, “Interação da física das radiações com o cotidiano: uma prática multidisciplinar para o ensino de física,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, no. 1, 2017.
- [3] R. Moreau, L. Brunel-Duverger, L. Pichon, B. Moignard, D. Gourier, and T. Calligaro, “Application of a ma-xrf/ris/pl scanner to paintwork studies,” *The European Physical Journal Plus*, 2022.
- [4] V. F. N. Filho, “Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ed-xrf) e por reflexão total (txrf),” 1999.
- [5] A. Craievich and A. F. Sousa, “Roteiros das experiências,” 2005.
- [6] R. Eisnerberg and R. Resnick, *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Editora Campus LTDA., 1979.
- [7] N. H. Medina, M. de Almeida Rizzutto, J. R. B. de Oliveira, and R. V. Ribas, “Detectores de radiação,” 2007.
- [8] N. Connor, “O que é o detector de semicondutores – definição.” Disponível em: https://www.radiation-dosimetry.org/pt-br/o-que-e-o-detector-de-semicondutores-definicao/#google_vignette, 2020.
- [9] M. Alfeld, J. V. Pedroso, M. van Eikema Hommes, G. Van der Snickt, G. Tauber, J. Blaas, M. Haschke, K. Erler, J. Dik, and K. Janssens, “A mobile instrument for in situ scanning macro-xrf investigation of historical paintings,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 28, pp. 760–767, 2013.
- [10] V. Lazic, M. Vadrucchi, R. Fantoni, M. Chiari, A. Mazzinghi, and A. Gorghinian, “Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for cultural heritage: A comparison with x-ray fluorescence and particle induced x-ray emission techniques,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 149, pp. 1–14, 2018.
- [11] K. Laclavetine, F. J. Ager, J. Arquillo, M. Ángel Respaldiza, and S. Scrivano, “Characterization of the new mobile confocal micro x-ray fluorescence (cxrf) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the cna: xrf-concha,” *Microchemical Journal*, vol. 125, pp. 62–68, 2016.

- [12] I. Reiche, M. Eveno, K. Müller, T. Calligaro, L. Pichon, E. Laval, E. Mysak, and B. Mottin, “New insights into the painting stratigraphy of l’homme blessé by gustave courbet combining scanning macro-xrf and confocal micro-xrf,” *Applied Physics A*, vol. 122, p. 947, 10 2016.