

RAIOS X APLICADOS À ARQUEOMETRIA

Felipe Alves¹ | Estanislau João² | Gleyko Madson³ | Ceciany Soarigues⁴
Igor Ricart⁵ | Marcos Andrade⁶ | Viviane Khoury⁷ | Paula Frassinetti⁸

Radiologia



ISSN IMPRESSO 1980-1769
ISSN ELETRÔNICO 2316-3151

RESUMO

Os equipamentos de raios X possuem aplicabilidade em diversas áreas da ciência, com principal destaque na medicina, para diagnóstico e terapia. Na indústria, os raios X auxiliam no reparo de falhas em estruturas metálicas e reconstruções de peças mecânicas. Dentre outras aplicações, os raios X são de relevante utilização para estudo do patrimônio histórico cultural, possibilitando uma análise não destrutiva de obras primas e auxiliando na sua restauração. O objetivo principal deste trabalho é ampliar os conhecimentos e difundir informações, explorando o uso dos raios X em análises quantitativas e qualitativas de materiais históricos, uma vertente pouco conhecida por profissionais da radiologia. Realizou-se uma pesquisa bibliográfica de caráter exploratório, por meio de artigos, livros, boletins e periódicos científicos e de divulgação.

PALAVRAS-CHAVE

Arqueometria. Análises Quantitativas e Qualitativas. Estudo de Bens Culturais. Fluorescência de Raios X. Difração de Raios X.

ABSTRACT

The X-ray equipment are applied in many fields of Science, especially in medicine for diagnostic and therapy. In industry, the X-rays are used to assist in the repair of faults in metallic structures and the reconstruction of mechanical pieces. Among other applications, the X-rays are relevant for the study of the historical cultural heritage, allowing a non-destructive analysis of masterpieces and assisting in its restoration. The main objective of this work is to expand knowledge and disseminate information, exploring the use of X-rays on quantitative and qualitative analysis of historical materials, a little known aspect by radiology professionals. We performed an exploratory literature research, using scientific articles, books, reports and journals.

KEYWORDS

Archeometry. Quantitative and Qualitative Analyzes. Study of Cultural Goods. X-ray Fluorescence. X-ray Diffraction.

1 INTRODUÇÃO

A arqueometria é uma ciência que utiliza métodos físicos químicos na análise de objetos de arte, arqueológicos e de patrimônio cultural. É estabelecida desde os anos 1960, com amplo uso na caracterização de conteúdo histórico, sendo fator essencial para possibilitar a conservação e o restauro, como também uma ferramenta precisa para o conhecimento de culturas como um todo. Preservar o patrimônio cultural é algo de enorme importância para o crescimento social e cultural de um povo, os bens culturais retêm todo um conjunto de informações. Eles podem refletir crenças, ideias e costumes, além de demonstrar um determinado gosto estético ou algum tipo de conhecimento tecnológico, e servir como documento das condições sociopolíticas e econômica das civilizações.

Nos últimos anos, a análise de obras de arte e objetos de valor arqueológico vem adquirindo crescente interesse, ocasionando uma interação entre diferentes ramos da ciência. Além de fornecer acerca da composição destes artefatos, das técnicas utilizadas em sua confecção e do local de manufatura – o que permite associá-los a um determinado período histórico – estas análises auxiliam, ainda, na identificação de falsificações e na avaliação de tratamentos de conservação e restauro (CALZA, 2007).

Atualmente, inúmeras técnicas são utilizadas para estudo da arte e artefatos culturais, como: a) espectroscopia de infravermelho, largamente usada tanto na indústria quanto na pesquisa científica, para análise de amostras líquidas e sólidas, muito relevante para controle de qualidade; b) espectroscopia Raman, que possibilita a busca de informação química e estrutural de diversos materiais, compostos orgânicos ou inorgânicos, permitindo sua identificação. Sua utilização vem sendo expandida para o campo da saúde, como na avaliação de células de câncer de mama; c) espectroscopia de fotoluminescência, de grande importância para o estudo das propriedades de materiais semicondutores, sendo de grande interesse no campo

tecnológico, devido a sua aplicação em dispositivos eletrônicos; d) fluorescência de raios X (XRF), que permite análises qualitativa e quantitativa dos elementos químicos de pigmentos, ligas metálicas e objetos cerâmicos, muito utilizada na arqueometria por ser um tipo de análise não destrutiva, garantindo a preservação da amostra. Entre as vantagens da fluorescência de raios X para a análise química de elementos, destacam-se a simplicidade da técnica, a análise rápida e multielementar, a adaptabilidade para automação e a não necessidade de preparação destrutiva da amostra exigida pela maioria dos outros métodos analíticos; e) difração de raios X (XRD), que corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de microestruturas de materiais cristalinos, também, utilizada em vários campos do conhecimento, como metalurgia e geociência e de grande utilidade para análise de artefatos culturais (ASFORA, 2010).

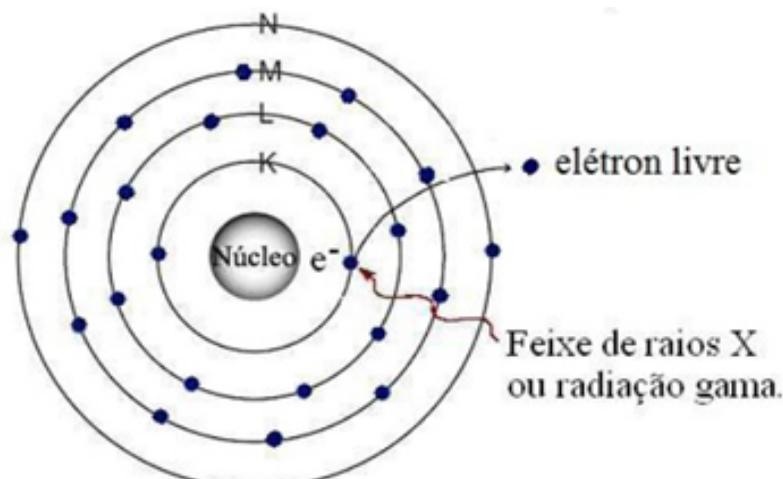
Dentro deste contexto, o presente trabalho aborda as principais características e aplicações na arqueometria das técnicas de fluorescência e difração de raios X.

2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X (XRF – X-ray fluorescence) é uma técnica de análise não destrutiva, muito utilizada em arqueometria para investigar a composição elementar de pigmentos (em manuscritos, pinturas e outros artefatos), objetos cerâmicos, ligas metálicas e estátuas. Em uma interpretação bastante simplificada dos processos envolvidos, mostrada na Figura 1, pode-se dizer que, quando o feixe de raios X atinge a superfície do objeto analisado, um elétron é retirado de um nível mais interno, gerando uma vacância, que será preenchida por outro elétron de um nível mais externo. Este processo – denominado efeito fotoelétrico – ocasiona a emissão de raios X característicos, que apresentam energias específicas para cada elemento químico.

Figura 1 – Esquema do efeito fotoelétrico no qual o elétron ganha energia suficiente para sair do átomo (ASFORA, 2010)

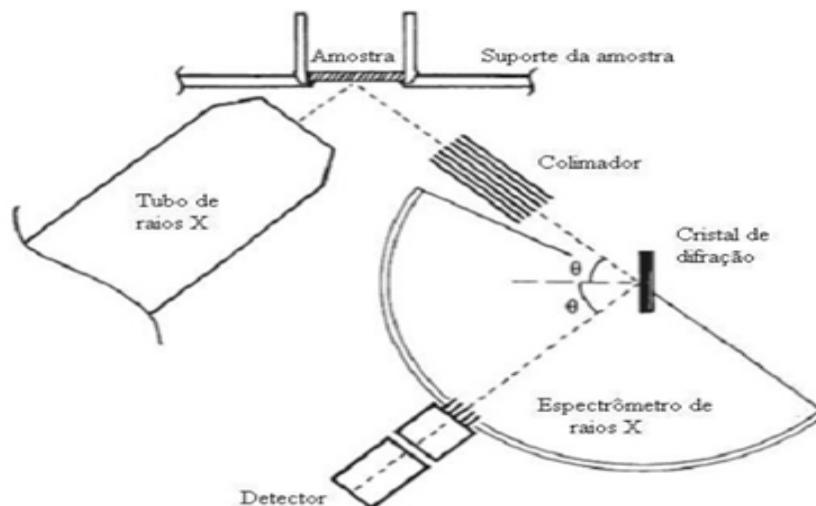


Dependendo do elemento, as transições eletrônicas entre as camadas mais internas (K, L e M) podem resultar na emissão de diferentes raios X característicos. Por exemplo, quando um elétron sofre transição da camada L para a camada K, tem-se a formação de linhas de emissão de raios X característicos $K\alpha$. Se a transição for da camada M para a camada K, tem-se linhas de emissão de raios X característicos $K\beta$ (ASFORA, 2010). A análise multielementar instrumental por XRF é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada.

Até 1966, a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF – wave-length dispersive X-ray fluorescence), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector. Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF – energy dispersive X-ray fluorescence) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

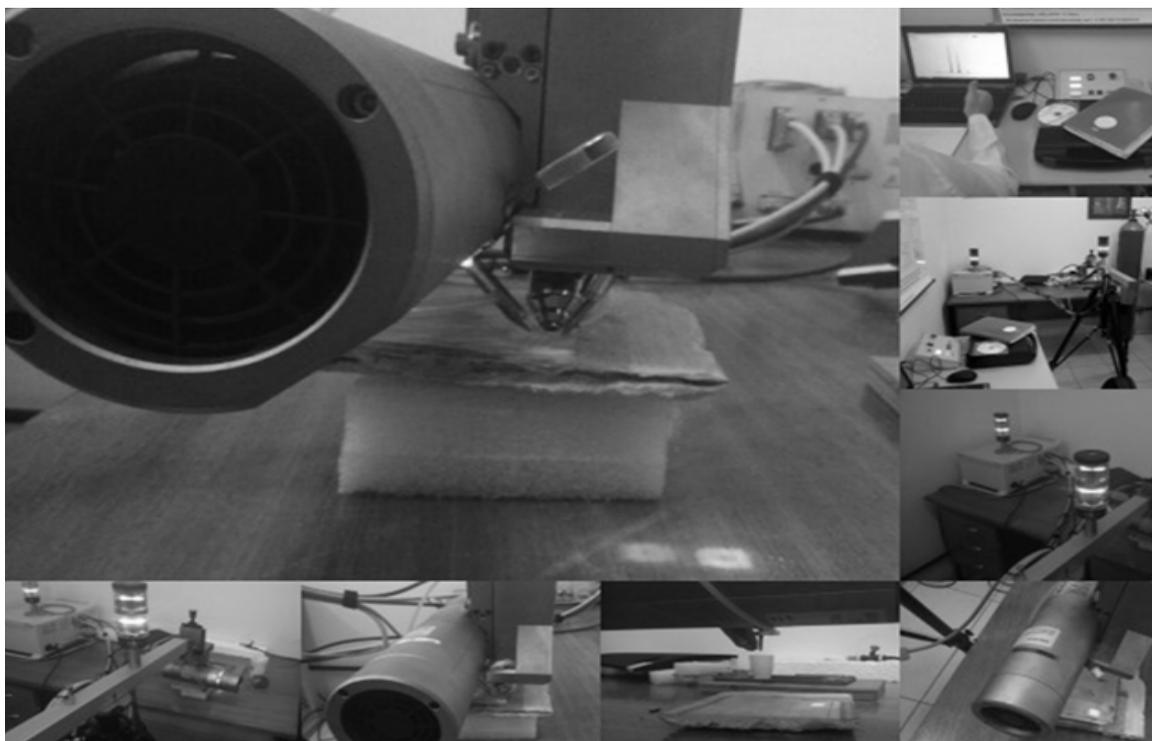
O equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, mostrado na Figura 2, basicamente é formado por: um tubo de raios X, onde ocorre a produção e aceleração de um grande número de elétrons, convertidos em ondas eletromagnéticas; um suporte de amostra, que tem como função sustentar o corpo da amostra; um colimador, para limitar os raios X; um cristal de difração, no qual por meio do comprimento de onda, caracteriza o raio X da fluorescência; e um detector, que detecta o raio-X e converte sua energia em carga elétrica (sinal elétrico).

Figura 2 – Representação esquemática do equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (JANSSENS; van GRIEKEN, 2004)



Os aparelhos utilizados nesse tipo de análise por fluorescência de raios X estão em constante processo evolutivo, tanto portáteis como fixos tais equipamentos usam a tecnologia para aperfeiçoar o processo de estudo de matérias, como é caso do aparelho mostrado na Figura 3, que faz uso de uma câmera e um feixe de luz para ajuste de visualização de parte da amostra que vai ser analisada. A apresentação dos resultados é semelhante tanto para XRF quanto para difração de raios X, onde são possíveis por meio da leitura de picos de um gráfico, apresentado na Figura 6, mostrando o valor característico de cada elemento químico presente na amostra.

Figura 3 – Fotografias de um equipamento de fluorescência de raios X em demonstração de uso no Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco. Partes destacadas na imagem: 1 – Tubo de raio X, tem função apenas de produzir os raios X; 2 – Câmera, auxilia no ajuste da área analisada na amostra; 3 -Amostra; 4 – Laser, complementa a função da câmera; 5 – Software para leitura dos elementos presentes na amostra



2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

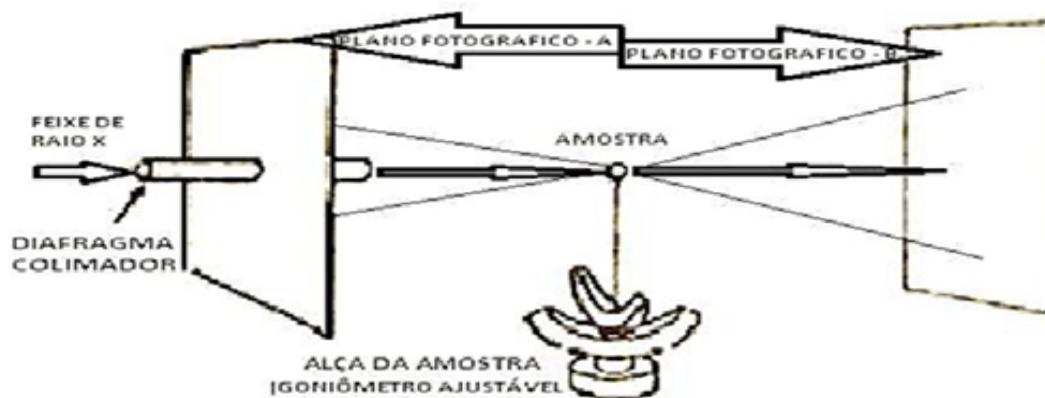
A difração de raios X é uma técnica de alta tecnologia, para analisar uma larga escala de materiais. Incluindo: líquidos, metais, minerais, polímeros, catalisadores, plásticos, fármacos, revestimentos, cerâmica, células solares e semicondutores. A XRD transformou-se em um método indispensável para a investigação, caracterização e controle de qualidade dos materiais. As áreas de aplicação incluem a análise da fase qualitativa

e quantitativa, a cristalografia, a determinação da estrutura e do abrandamento, investigações da textura e de residual, o ambiente da amostra controlado, a micro-difração, nano-materiais, a automatização do laboratório e de processo, etc.

Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X (XRD – X-ray diffraction), utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue: Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X. Na Química, a difração de raios X é usada para se obter características importantes sobre a estrutura de um composto qualquer. (FÍSICA MODERNA–DIFRAÇÃO DE RAIOS X. Disponível em: http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html).

As informações provenientes desta técnica são geradas pelo fenômeno físico da difração, mostrado na Figura 4, e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, tem-se várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagem com os elétrons da rede cristalina e são difratados. Com o uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados e traçar o desenho da rede cristalina, a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que refletiu e difratou os raios X, com isso é possível analisar a difração.

Figura 4 – A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado (ARANDA, 2014)



O equipamento utilizado para a obtenção de dados é o Difratômetro, representado na Figura 5, que possibilita a obtenção de um registro gráfico dos sinais que as reflexões originam em detectores eletrônicos de radiação, a leitura de resultados é feita por análises de picos característico de cada elemento químico, mostrado na Figura 6, esse aparelho é

formado basicamente por: uma fonte de raios X, que produz a onda eletromagnética e a emite de duas formas, como raios X monocromáticos ou policromáticos; Monocromador, que prover um feixe de luz monocromática com um comprimento de onda e uma amplitude determinada; Goniômetro, que orienta o cristal para que os raios X incidam sobre todos os planos (da cela unitária) que cumprem com a Lei de Bragg e geram feixes refratados; Detectores, que operam em modo de contadores de fótons (ARANDA, 2014).

Figura 5 – Representação dos componentes do Difratorômetro: 1- Fonte de Raios X; 2- Monocromador; 3- Goniômetro; 4- Detectores (ARANDA, 2014)

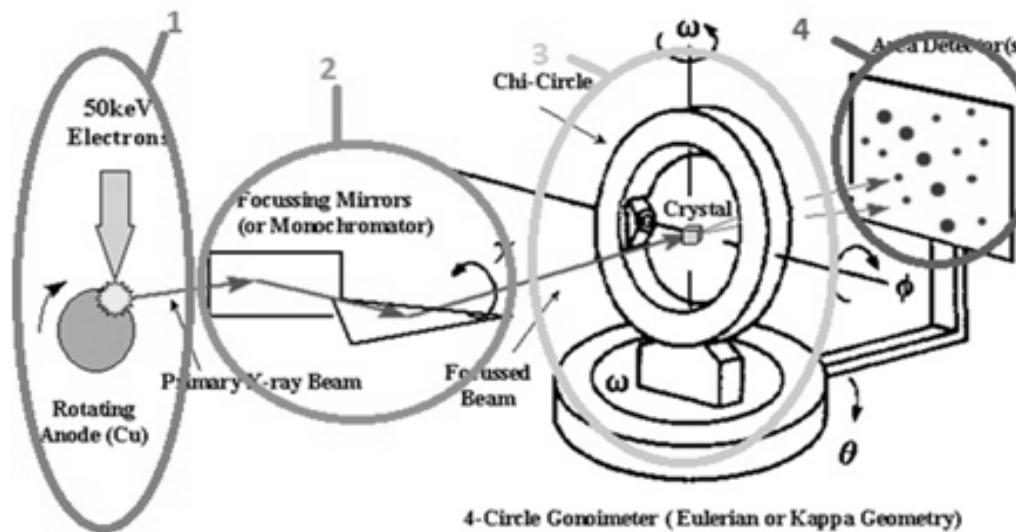
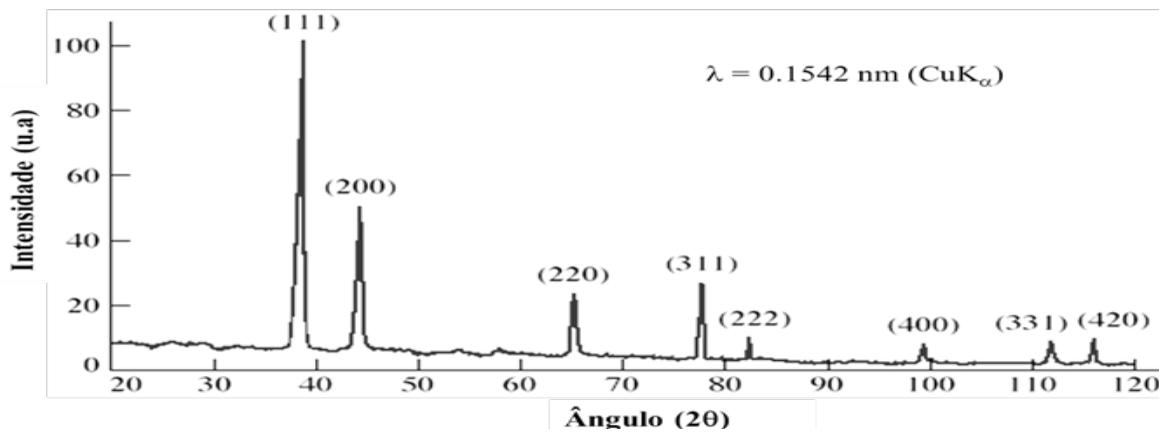


Figura 6 – Exemplo para espectro de difração para Al. Uma amostra desconhecida é analisada e seus picos comparados com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo assim a identificação do material (ARANDA, 2014)



3 APLICAÇÕES

Diversos estudos podem ser realizados com os equipamentos de XRF e XRD, um deles é a grande contribuição para o patrimônio histórico cultural na sua preservação. Esses métodos não são apenas aplicados por profissionais que trabalham com história da arte, como historiadores e arqueólogos, mas, também, por pesquisadores de diferentes áreas, como química e física.

O conjunto de técnicas da física correntemente utilizada no estudo e conservação de objetos arqueológicos e de arte é bastante grande. O espectro de metodologias cobre desde as técnicas termoelétrica-acústicas até as atômicas e nucleares. Essas técnicas também se subdividem em destrutivas, micro destrutivas e não destrutivas (APPOLONI et al, 2006).

Um estudo desenvolvido em Pernambuco aplicou a fluorescência de raios X na caracterização de tijolos de diferentes sítios históricos do estado. Foram analisados 22 tijolos brasileiros e holandeses, de sítios em Igarassu, Forte do Brum e Olinda. As análises foram conduzidas utilizando-se um equipamento portátil de XRF, foi desenvolvido especialmente para este fim e constituído de um tubo de raios X (fabricado pela Moxtek) e um detector semiconductor modelo XR-100CR (fabricado pela Amptek). Este estudo também utilizou técnicas de difração de raios X para análise das estruturas cristalinas das amostras.

Os resultados mostraram a existência de fases minerais, como quartzo, em todos os tijolos avaliados. Com a utilização XRF, foi possível separar os tijolos de Igarassu e do Forte do Brum em cinco grupos, de acordo com o século de fabricação. Os tijolos do sítio histórico de Olinda foram separados em dois grupos, sendo um formado por um único tijolo e o outro grupo pelos demais. Com os resultados, foi possível concluir que os tijolos foram produzidos com diferentes matérias primas ou em diferentes locais (ASFORA, 2010).

Na Coleção Egípcia do Museu Nacional do Rio de Janeiro, utilizou-se a μ XRF (microfluorescência de raios X) para análise da composição elementar dos pigmentos encontrados em pinturas decorativas na cartonagem do sarcófago de uma múmia egípcia do Período Romano. Tendo como elementos encontrados nas amostras de cartonagem e linho da múmia egípcia: Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Hg e Pb. Os resultados obtidos por meio de μ XRF foram analisados, concluindo-se que os pigmentos utilizados na cartonagem correspondiam àqueles utilizados pelos egípcios durante o Período Romano. (CALZA, 2006).

No acervo do Museu Nacional, também foram analisadas as composições elementares de alguns fragmentos e tangas de cerâmica Marajoara. Os elementos identificados nas amostras de tangas de cerâmica Marajoara foram: S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga,

Rb, Sr, Y, Zr e Pb. Apesar de todas as amostras apresentarem a mesma composição elementar com espectros de XRF semelhantes, o que indicaria uma mesma procedência, utilizou-se estatística multivariada nos resultados obtidos. A análise dos dados revelou que as amostras encontravam-se separadas em três grupos distintos com relação à sua procedência (CALZA, 2006).

4 CONCLUSÕES

As técnicas de raios X utilizadas na arqueometria vêm adquirindo crescente interesse, possibilitando a datação de artefatos e fornecendo informações acerca das técnicas utilizadas e do local de manufatura. Estas informações permitem estabelecer a autenticidade dos materiais, além de conceder uma avaliação de tratamentos de conservação e restauração.

No decorrer do tempo, os sistemas e técnicas de análise continuam sendo otimizados, tanto para o desempenho no manuseio, quanto para a qualidade de identificação da amostra.

Esta área que utiliza métodos não destrutivos por raios X é ainda desconhecida por muitos estudantes e profissionais da radiologia, apesar de não serem técnicas recentes com ampla aplicação nas áreas arqueológica, química e ciência de materiais.

REFERÊNCIAS

APPOLONI, C. R. et al. Estudo da composição química elementar dos pigmentos de uma pintura atribuída a Gainsborough com um sistema portátil de fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**. Ed especial 1, 2006.

ARANDA, D. **Cursos de Técnicas para Avaliação e Caracterização de Catalisadores**. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/docentes/donato_web/arquivos/drx.ppt>. Acesso em: 20 fev. 2014.

ASFORA, Viviane Khoury. **Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas Nucleares. Recife, 2010.

CALZA, C., ANJOS, M. J., BUENO, M. I. S. XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy. **X-Ray Spectrometry**, v.36, n.5, p.348-354, 2007.

FÍSICA MODERNA – **Difração de raios X**. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/text/fis142/fismod/mod05/m_s03.html>. Acesso em: 20 fev. 2014.

JANSSENS, K.; van GRIEKEN, R. **Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials**. 1th Ed. Amsterdam: Elsevier, 2004.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ed-xrf) e por reflexão total (TXRF)**. Depto de Ciências Exatas/ESALQ Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA. Julho de 1999.

Data do recebimento: 17 de Janeiro de 2014

Data da avaliação: 20 de Fevereiro de 2014

Data de aceite: 8 de Março de 2014

1. Aluno de Tecnologia em Radiologia da Faculdade Integrada de Pernambuco. felipealvesradiologia@hotmail.com
2. Aluno de Tecnologia em Radiologia da Faculdade Integrada de Pernambuco. stanislaujoao@gmail.com
3. Aluno de Tecnologia em Radiologia da Faculdade Integrada de Pernambuco. gleiko@hotmail.com
4. Aluna de Tecnologia em Radiologia da Faculdade Integrada de Pernambuco. cecianysm@hotmail.com
5. Aluno de Tecnologia em Radiologia da Faculdade Integrada de Pernambuco. igor_ricort@hotmail.com
6. Docente da Faculdade Integrada de Pernambuco. marcos.ely@gmail.com
7. Pesquisadora do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. vikhoury@gmail.com
8. Docente da Faculdade Integrada de Pernambuco. paulafrancinettipereira@hotmail.com