

A Física vai ao Museu

Maria Luisa de Carvalho, Sofia Pessanha, Marta Manso,
Ana Guilherme, Milene Gil, José Pires Marques, Maria Isabel
Cabaço, Susana Caldeira, Alexandra Marques, Ana Isabel Seruya

Centro de Física Atómica da Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto 2, 1649-003 Lisboa

Vamos descrever neste trabalho algumas das intervenções do Grupo Experimental do Centro de Física Atómica da Universidade de Lisboa na área da Arte e Herança Cultural.

Introdução

Conhecer a natureza dos objectos é o primeiro passo para reconstituir a sua história. Uma parte da história dos objectos e do modo de vida das populações está contida nos materiais à escala atómica e é esta informação que a Física vai procurar. Nos últimos anos desenvolveram-se equipamentos portáteis que permitem análise elementar *in situ* de objectos que de outra forma não seriam estudados. É possível deslocar os equipamentos aos locais de interesse, museus, escavações, de modo a caracterizar técnicas de fabrico de objectos antigos, identificar falsificações e restauros de obras de arte ao longo do tempo, conhecer condições ambientais e hábitos alimentares de civilizações desaparecidas, etc.

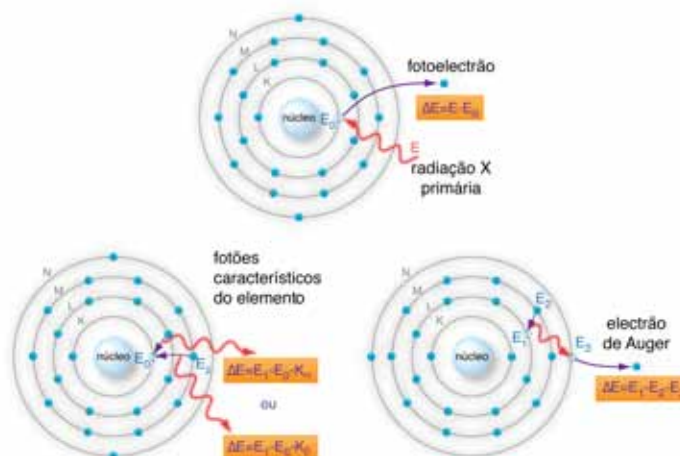
A investigação científica em Arqueometria e Herança Cultural é uma importante prática em muitas instituições dedicadas ao estudo e protecção do património cultural. A Física pode fornecer muitos dados científicos necessários para caracterizar e compreender a origem, os processos de degradação e o ambiente em que a obra foi criada ou tenha existido.

A fluorescência de raios X (XRF) é uma das técnicas mais utilizadas e é uma ferramenta perfeita para estudar a composição elementar dessas obras, porque permite a análise da peça sem necessidade de amostragem nem de causar quaisquer danos. Permite ainda estudar objectos que não podem ser deslocados do seu local original devido ao seu peso e dimensões, ou devido ao seu valor.

A fluorescência de raios X como técnica analítica tem um princípio físico muito simples [1]. Necessitamos de um feixe de radiação X primária para ionizar, num nível interno, os átomos constituintes da nossa amostra. Esses átomos, ao regressarem ao seu estado fundamental, emitem radiação correspondente

à diferença de energia dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta energia é característica de cada elemento existente na amostra, permitindo-nos assim a sua identificação.

O átomo pode ainda regressar ao estado fundamental por uma transição não radiativa; nesse caso, a energia correspondente à transição do electrão do nível exterior para o inicialmente ionizado não é emitida, mas vai originar o arranque de um outro electrão, o electrão de Auger (Figura 1).



A intensidade da radiação emitida I_i está relacionada com a quantidade desse elemento na amostra, ou seja a sua concentração C_i , através da expressão

$$I_i = I_0 K_i A_i m C_i$$

onde I_0 é a intensidade da radiação inicial, A_i o factor de absorção da radiação na amostra, K_i um factor de calibração experimental e m a massa da amostra.

O factor A_i é o parâmetro que corresponde à absorção da radiação na amostra. Depende da concentração e da massa do elemento em causa, da energia da radiação incidente, da energia da radiação emitida pelo elemento, dos ângulos que as radiações incidente e emitida fazem com a amostra,

do coeficiente de atenuação do elemento i para a energia da radiação incidente, e do coeficiente de atenuação do elemento para as energias emitidas pelos restantes elementos presentes na amostra.

O factor K_i tem em conta os parâmetros característicos da montagem experimental (ângulo sólido do detector, Ω , a eficiência do detector para cada radiação ϵ_i , a absorção da radiação na janela do detector e no ar e os parâmetros fundamentais característicos de cada elemento: o rendimento de fluorescência, ω_i , a probabilidade de ionização, σ_i , e a probabilidade de transição, P , do nível n para o nível m do elemento i .

Montagem experimental

No equipamento utilizado, a radiação X primária é produzida num tubo de raios X de pequenas dimensões.

Os electrões são produzidos no cátodo metálico por efeito termo-iónico, que consiste na emissão de electrões por um metal sempre que é aquecido. Este aquecimento resulta da passagem da corrente eléctrica (efeito Joule). Os electrões são acelerados em direcção ao ânodo, que está a um potencial positivo da ordem de algumas dezenas de milhares de Volts relativamente ao cátodo. Estes electrões, tal como qualquer outra carga eléctrica, perdem energia ao serem travados, emitindo radiação X.

O feixe de raios X emitido é dirigido para a amostra, cujos átomos são ionizados, e a radiação característica emitida é captada por um detector. O sistema tubo e detector está colocado numa estrutura que pode ser desmontada e que é deslocada ao local onde se vão fazer as análises (Figura 2)



[2, 3]. O sistema, que foi desenvolvido e construído por nós, dispõe ainda de dois lasers indicadores do ponto da amostra a estudar. Finalmente, software adequado permite registar e analisar o espectro emitido

pela amostra, o que nos possibilita a sua caracterização.

Colaborando com a História e a Arqueologia.

O Período Calcolítico ou idade do Cobre é o período da história compreendido entre 5500-3000 a.C., em que pela primeira vez o Homem descobriu o metal.

A descoberta do metal deu origem ao comércio entre locais diferentes e mesmo entre civilizações remotas, que estabeleceram uma extraordinária rede de centros onde eram feitas as trocas comerciais. Até esta altura, o único material utilizado pela espécie humana era a pedra, incluindo as próprias armas, mas durante este período o aspecto mais importante reveste-se com a utilização extensiva e fabrico do cobre (armas fortes, utensílios de cozinha e ornamentações).

Uma das comunidades estudada através da fluorescência de raios X faz parte das escavações da Lapa da Furada (Se-

simbra) e foi identificada pelos arqueólogos como sendo do Período Calcolítico (Figura 3).

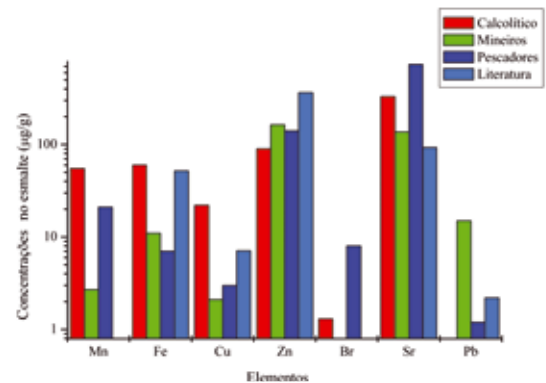
No total foram identificados 132 indivíduos: 32



homens, 34 mulheres e os restantes eram crianças. Juntamente com os restos humanos, foram encontrados muitos artefactos: utensí-

lios de pesca e de cozinha em cobre e pequenos objectos de decoração. Estes artefactos permitiram datar a primeira presença humana nesta gruta como sendo do fim do Calcolítico. Os nossos estudos referem-se a alguns dentes humanos ali encontrados e que contribuíram para confirmar a origem pré-histórica destes restos humanos.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Figura 4, onde também apresentamos alguns

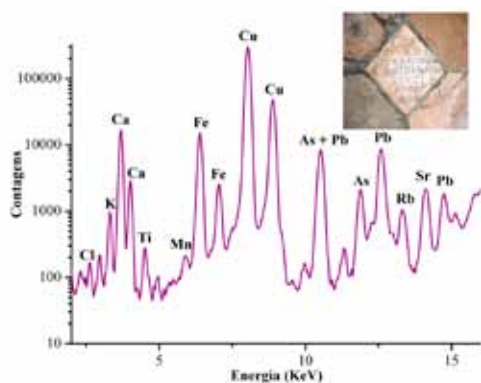


resultados de indivíduos nossos contemporâneos, nomeadamente um conjunto de dentes de mineiros e outro de pescadores, para comparação [4-6].

A análise dos resultados permitiu concluir que há elementos como o Mn e o Fe que são elementos contaminantes e que resultaram do solo em que os dentes estiveram enterrados ao longo dos anos. O Br é um elemento que está associado à presença marítima e dá-nos a informação que a população vivia próximo do mar. Tal como nos pescadores, a concentração deste elemento é elevada na população pré-histórica. O Sr é outro elemento que está relacionado com alimentação rica em peixe ou produtos marinhos. E novamente temos a confirmação de que os habitantes do Calcolítico, tal como os pescadores, se alimentaram à base de produtos do mar. Quanto ao cobre, também aqui vemos que a técnica nos dá a informação de que estes habitantes estavam contaminados com cobre, pois os elevados níveis deste elemento nos dentes são disso a prova. O chumbo encontrado, com elevada concentração nos dentes dos mineiros, resulta basicamente da poluição. Não existe chumbo nos dentes pré-históricos.

Fazemos aqui notar que a análise destes resultados

foi efectuada por uma equipa pluridisciplinar que integrou físicos, arqueólogos, geólogos e médicos. Um outro exemplo de aplicação desta técnica está relacionado com a área forense e foi mais uma contribuição para o esclarecimento das causas de morte do rei D. João VI através da análise das vísceras do rei [7]. Estes restos mortais encontravam-se enterrados numa sala do Convento de São Vicente de Fora em Lisboa, contígua à Capela do Panteão Real com os túmulos dos reis da 4ª dinastia. Os resultados obtidos revelaram uma elevada concentração de arsénio e chumbo nas vísceras do rei, o que é indício de envenenamento arsenical agudo. As elevadas concentrações de Fe e Cu são indicativas de contaminação através do solo (Figura 5). Com



efeito, o vaso, que conteve as vísceras durante mais de 170 anos, encontrava-se aberto e com alguma terra no seu interior. No entanto, a terra envolvente foi analisada e não continha quaisquer vestígios de As e Pb, contrariamente ao Fe e Cu. Isto permitiu-nos concluir que os elementos tóxicos provinham das vísceras do rei.

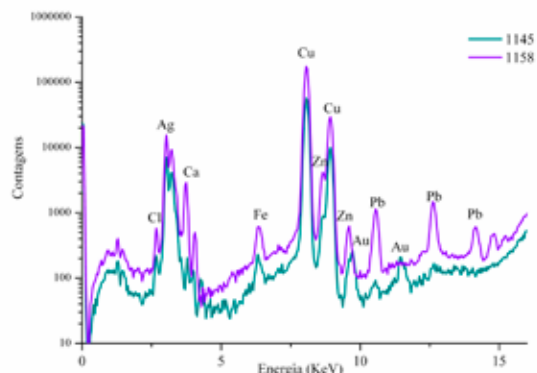
Colaborando com a Polícia

A polícia é por vezes confrontada com situações que requerem a identificação de objectos desaparecidos. Outras vezes faz apreensões de objectos de que desconhece o valor e a proveniência. Numa dessas apreensões foi possível identificar um conjunto de condecorações, como sendo valiosas: umas eram feitas de prata, outras de prata e ouro, algumas continham decorações esmaltadas. Na Figura 6 mostram-se duas das peças identificadas.



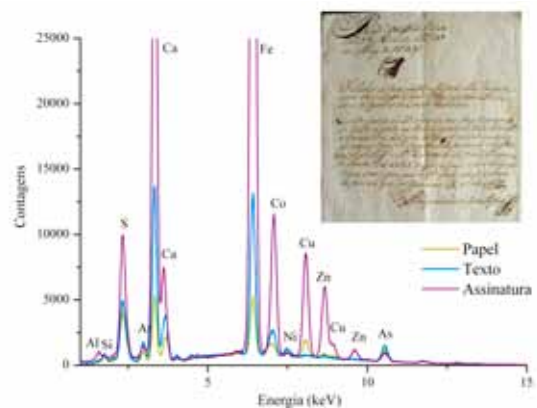
Após a primeira identificação dos elementos maioritários que definem se a peça é valiosa ou não, os elementos em muito baixa concentração (os elementos traço) são um dado crucial para saber a

história de cada peça e muitas vezes a sua origem. Os espectros obtidos para cada uma das medalhas encontram-se na Figura 7. Apesar de terem aspecto idêntico,



podemos observar que ambas as peças são constituídas à base de prata e cobre, mas distinguem-se facilmente pelos elementos minoritários que entram na sua composição elementar: A peça identificada como nº 1145 contém uma pequena quantidade de ferro e ouro e vestígios de zinco, enquanto a outra peça, nº 1158, é constituída por chumbo e apresenta zinco em maior quantidade.

A identificação de assinaturas é ainda uma outra possibilidade desta técnica e a sua utilização está demonstrada na Figura 8, onde se observou que num documento de 1779 a



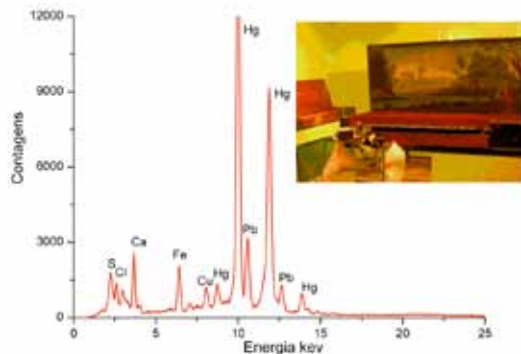
assinatura e o texto correspondiam a tintas diferentes, o que pode ser indicativo de falsificação [8-12].

Tendo em conta que no séc. XVIII só havia canetas de aparo, os documentos tinham que ser feitos e assinados com a mesma tinta, se todo o documento tivesse sido feito simultaneamente.

Colaborando com o Museu da Música

Um cravo, um clavicórdio e um piano pertencentes às Oficinas Portuguesas de Instrumentos dos sécs. XVII e XVIII, da colecção do Museu da Música em Lisboa, foram também analisados *in situ*. Acredita-se que estes instrumentos foram pintados de verde, como uma estratégia para lhes dar uma aparência pouco atractiva durante as invasões francesas no início do séc. XIX. A tinta verde, geralmente designada de *merde d'oe*, revelou ser composta à base de Cu. Foi ainda encontrado Ba, provavelmente devido a branco de bário ($BaSO_4$) nas regiões pintadas de verde. Este composto seria utilizado para tornar o tom de verde mais claro. Outras cores

e pigmentos foram encontrados na decoração de instrumentos como o vermelhão (Figura 9) e pigmento de ouro [12].



Colaborando na conservação e restauro

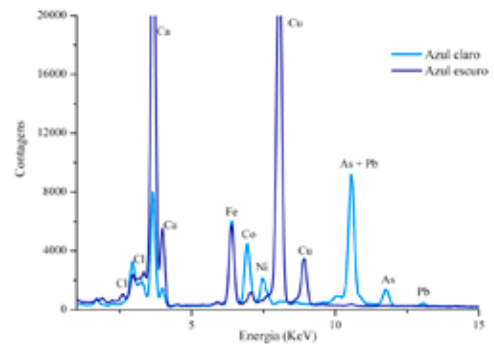
O restauro de murais antigos, tais como os da Igreja de Santo António dos Capuchos em Estremoz (Figura 10), foi



um dos trabalhos em que a nossa equipa participou com o objectivo de identificarmos os pigmentos utilizados nas decorações, de modo a serem utilizados pigmentos idênticos no restauro da obra. Este trabalho teve ainda outra componente que foi a da identificação da proveniência dos pigmentos utilizados. Seriam esses pigmentos obtidos na zona através das terras coradas existentes na região, ou teriam esses pigmentos sido importa-

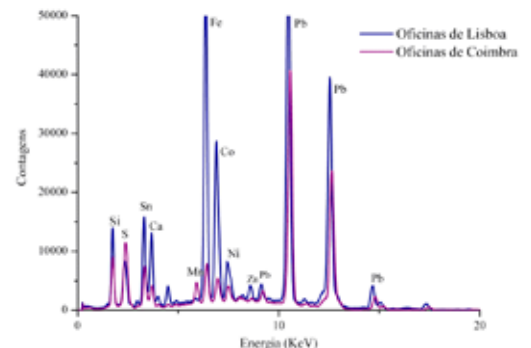
dos? Concluiu-se que havia pigmentos, de baixo custo, que eram obtidos na área, mas havia outros que foram importados, pois não eram provenientes daquelas zonas. Estas conclusões são dados importantes para os historiadores de arte. A existência de pigmentos importados pressupõe a existência de uma economia que permitisse a sua aquisição. Por outro lado, pode fazer-se uma associação com obras idênticas pertencentes à mesma ordem espalhadas pela Europa, e chegar à conclusão se havia, ou não, uma partilha de artesãos e materiais utilizados.

Feita a análise elementar dos vários pigmentos utilizados os resultados permitiram concluir que os vermelhos e os amarelos são as cores dominantes. Nos vermelhos, a presença de Ca, Zn, Pb e As indica que a maioria eram ocre resultantes da alteração de capas provenientes de minas de cobre da região. Os vermelhos escuros apresentaram Fe e Mn como elementos maioritários. O Mn é proveniente do óxido de manganésio conferindo um tom escuro ao pigmento. Nos amarelos, o fraco teor de Cu, Zn, Pb e As indica que, ao contrário dos vermelhos, a sua origem é terrosa. As análises efectuadas revelaram dois tipos de azuis (Figura 11). Por um lado alguns tinham elevado teor de Cu e ausência de Co, revelando tratar-se de azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Por outro lado, outros azuis revelaram a presença de Co, Ni e As, e ausência de Cu, indicando que o pigmento aplicado foi esmalte (vidro dopado com cobalto) [13, 14].



Colaborando com os Museus do Azulejo e Machado de Castro

Em Portugal, a produção cerâmica desde sempre teve um grande impacto na nossa sociedade. Apesar das provas documentais da proveniência de determinadas peças, há ainda uma lacuna na caracterização científica das mesmas. Esta ausência de dados científicos foi em grande parte a motivação que nos levou a participar e colaborar com geólogos, historiadores de arte e arqueólogos, com o intuito de obter dados científicos que permitissem caracterizar cerâmicas vidradas portuguesas: faianças e azulejos [15-17]. Um dos trabalhos em curso é precisamente identificar e distinguir cerâmica vidrada de Coimbra e de Lisboa. A análise visual da técnica de aplicação dos pigmentos no vidrado é o ponto de partida. Enquanto que a cerâmica de Coimbra apresenta uma maior densidade cromática, realçando os contornos delineados pelas diferentes cores usadas no vidrado, as de Lisboa



não apresentam estes detalhes.

No que respeita à composição elementar, a Figura 12 mostra a sobreposição de dois espectros correspondentes à cor azul em cerâmicas de Lisboa e Coimbra, da mesma época.

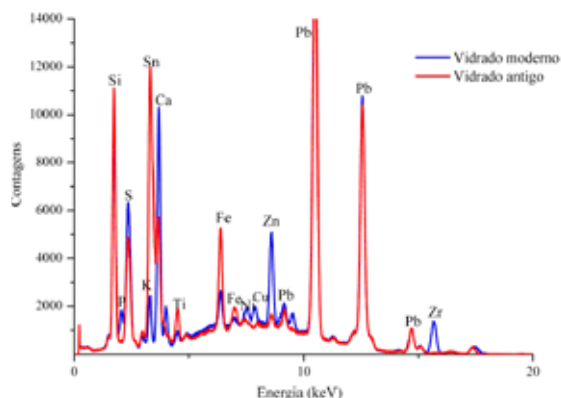
Enquanto que a cor azul da cerâmica de Coimbra contém Co e Mn, a de Lisboa apresenta maioritariamente Co. Este facto pode explicar-se considerando que o centro produtor de Coimbra era mais pobre, e em vez de se utilizar somente Co, utilizava-se uma mistura de Mn e Co para o tornar mais barato.

Na Figura 13 mostram-se dois azulejos, um original do final do séc. XVI e uma réplica do mesmo adquirida na loja do Museu Nacional do Azulejo.

As técnicas modernas de produção podem com facilidade reproduzir azulejos antigos, que por vezes nem os peritos conseguem distinguir. É neste tipo



de situações que a espectroscopia de raios X pode permitir uma atribuição inequívoca, como se vê na Figura 14. Quando comparamos o espectro obtido para o vidrado do azulejo antigo com o da réplica,



vemos que as suas composições elementares são bastante diferentes. Apesar de ambos os vidrados serem plumbíferos, o vidrado antigo possui ainda bastante estanho e ferro na sua composição, enquanto que o azulejo moderno possui zircónio e zinco. Foram ainda identificados pigmentos diferentes para as mesmas cores, o que permite facilmente a identificação de restauros e falsificações.

Em conclusão, podemos afirmar que a técnica de fluorescência de raios X é um precioso auxiliar de diagnóstico na identificação e caracterização de obras de arte, podendo ainda fornecer dados essenciais na conservação e restauro. Permite-nos identificar os elementos presentes numa amostra e determinar a sua concentração.

Tem as vantagens de ser uma técnica não destrutiva e de poder ser portátil, possibilitando estudar os objectos *in situ*.

Estas são algumas das utilizações desta técnica, mas aplicações à determinação da contaminação do ambiente por metais pesados e estudos de conteúdos elementares em tecidos biológicos têm sido áreas de grande relevo no Centro de Física Atómica da Universidade de Lisboa.

1. R. Van Grieken e A. Markowicz, "Handbook of x-ray spectrometry", Marcel Dekker Inc, New York (1993)
2. A. Guilherme, A. Cavaco, S. Pessanha, M. Costa, e M. L. Carvalho, "Comparison of a portable and a stationary EDXRF spectrometers in the study of ancient metallic artefacts", X Ray Spectrometry 37, 444-449 (2008)
3. S. Pessanha, A. Guilherme, e M. L. Carvalho, "Matrix effects on portable and stationary EDXRF spectrometers: applications to cultural heritage", Applied Physics A 97, 497-505 (2009)
4. M. L. Carvalho, J. P. Marques, A. F. Marques, e C. Casaca, "Synchrotron microprobe determination of the elemental distribution in human teeth of the neolithic period", X-Ray Spectrometry 33, 55-60 (2004)
5. A. F. Marques, J.P. Marques, C. Casaca, e M. L. Carvalho, "X-ray microprobe SRXRF application on human teeth of renal insufficiency patients", Spectrochimica Acta B 59, 1675-1680 (2004)
6. M. L. Carvalho, C. Casaca, T. Pinheiro, J. P. Marques, P. Chevallier, e A. S. Cunha, "Analysis of human teeth and bones from the Calcolithic period by X-ray spectrometry", Nucl. Instrum. Meth. B 168, 559-565 (2000)
7. M. L. Carvalho, F. E. Rodrigues Ferreira, M. C. M. Neves, C. Casaca, A. S. Cunha, J. P. Marques, A. Amorim, A. F. Marques, e M. I. Marques, "Arsenic detection in 19th century Portuguese King post mortem tissues by energy dispersive x-ray fluorescence", X-Ray Spectrometry 31, 305-309 (2002)
8. M. L. Carvalho, "Tinta usada por D. Maria I continha elementos tóxicos", gravação em vídeo on line, 9-10-2007, (www.tvciencia.pt)
9. M. Manso, M. Costa, e M. L. Carvalho, "X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: case study on XVIII and XIX century documents" Spectrochimica Acta B 63, 1320-1323 (2008)
10. M. Manso e M. L. Carvalho, "Elemental characterization of a document paper by X-ray fluorescence spectrometry", J. Anal. At. Spectrom. 22, 164-170 (2007)
11. S. Pessanha, M. Manso, A. Guilherme, M. Costa e M. L. Carvalho "Investigation on historical documents for forensic purposes by energy dispersive x-ray fluorescence", Surface and Interface Analysis, DOI: 10.1002/sia.3085 (2009)
12. S. Pessanha, M. Manso, A. Guilherme, e M. L. Carvalho, "Non-destructive elemental characterization in art and cultural heritage research", Newsletter of Research, of International Atomic Energy Agency, IAEA's Laboratories, Seibersdorf, Issue No. 15, (Jul. 2008)
13. M. Gil, M. L. Carvalho, A. Seruya, I. Ribeiro, P. Alves, A. Guilherme, A. Cavaco, J. Mirão, e A. Candeias, "Pigment characterization and state of conservation of an 18th century fresco in the Convent of S. António dos Capuchos Estremoz", X Ray Spectrometry 37, 328-337, (2008)
14. S. Pessanha, A. Guilherme, M. L. Carvalho, M. I. Cabaço, K. Bittencourt, Jean L. Brunel e Marcel Besnard, "Study of a XVIII century hand-painted Chinese wallpaper by multianalytical non-destructive techniques", Spectrochimica Acta B 64, 582-586 (2009)
15. A. L. M. Silva, J. F. C. A. Veloso, C. A. B. Oliveira, A. L. Gouvêa, J. M. F. dos Santos e M. L. Carvalho, "EDXRF imaging of Pb in glazed ceramics using a micropattern gas detector", Anal. Bioanal. Chem. 395, 2073-2080 (2009)
16. A. Guilherme, S. Pessanha, M. L. Carvalho, J. M. F. dos Santos, J. Coroado, "Micro energy dispersive X-ray fluorescence analysis of polychrome lead-glazed Portuguese faiences", Spectrochimica Acta B, DOI: 10.1016/j.sab.2009.12.010 (2009)
17. A. Guilherme, J. Coroado e M. L. Carvalho, "Chemical and mineralogical characterization on glazes of ceramics from Coimbra (Portugal) from XVI-XIX centuries", Analytical and Bioanalytical Chemistry 395, 2051-2059 (2009)

Legendas das figuras

- Fig. 1 - Reorganização do átomo após ionização devida à radiação X incidente. A radiação emitida é característica do átomo e dos níveis entre os quais se deu a transição.
- Fig. 2 - Fotografia do equipamento portátil de fluorescência de raios X com detector e tubo de raios X montados segundo uma geometria de 90°. Os dois lasers indicadores são também visíveis.
- Fig. 3 - Fotografia tirada no local de escavação da Lapa da Furada, juntamente com um dos dentes caninos humanos encontrados nesta escavação
- Fig. 4 - Comparação das concentrações (micrograma por grama) obtidas para o esmalte dos dentes do Período Calcolítico encontrados nesta escavação e valores da literatura para cidadãos contemporâneos.
- Fig. 5 - Espectro obtido por XRF de uma amostra das vísceras do Rei D. João VI juntamente com a pedra identificativa do local de enterramento das vísceras.
- Fig. 6 - Fotografia de duas das medalhas analisadas neste estudo
- Fig. 7 - Comparação dos espectros obtidos por XRF para as medalhas com n.º inv. 1145 e 1158.
- Fig. 8 - Fotografia do documento analisado. Comparação dos espectros obtidos por XRF para o papel e para as duas tintas do documento revelando composições diferentes.
- Fig. 9 - Fotografia de um instrumento analisado. Espectros obtido por XRF para a tinta vermelha.
- Fig. 10 - Fotografia do mural da Igreja de Santo António dos Capuchos em Estremoz.
- Fig. 11 - Comparação dos espectros de XRF obtidos para dois tons de azul do mural.
- Fig. 12 - Comparação dos espectros de XRF obtidos para tons de azul de oficinas de Lisboa e de Coimbra.
- Fig. 13 - (a) Fotografia de um azulejo original do séc. XVI existente no Museu Nacional do Azulejo em Lisboa e comparação com (b) réplica desse azulejo.
- Fig. 14 - Comparação dos espectros de XRF obtidos para vidrado antigo e moderno.