

A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF) E SUA APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE MOEDAS ANTIGAS

Henry S. Lavallo Sullasi¹

Paulo João de Oliveira Júnior²

José Rogério de O. Campos²

Ricardo Emmanuel de Souza²

Clara Diana Figueiroa Santos²

Resumo: Foram realizadas caracterizações químicas de moedas brasileiras datadas entre os séculos XVII e XX, provenientes de uma coleção particular. Estas moedas foram previamente classificadas pela sua cor e pelo seu tamanho em três grupos (A, B e C), sendo neste trabalho analisadas usando um equipamento portátil de fluorescência de raios-X. Os raios-X característicos emitidos pela amostra foram registrados por um analisador multicanal modelo MCA8000 AMPTEK, conectado a um notebook, tendo o espectro analisado usando o software AXIL-WinQXAS. Em cada moeda, foram analisados ambos os lados e em vários pontos, e alguns padrões foram identificados nos espectros. Os resultados da análise mostraram que os elementos Cr e Cu no grupo A; Ni e Cu no grupo B; e Fe, Ni e Cu no grupo C, são os elementos constituintes da liga metálica. Outros elementos observados sugerem a presença de possíveis contaminantes.

Abstract: Chemical characterizations on Brazilians coins, dating from centuries XVIII to XX, belonging to a private collection, were performed. These coins were classified by the color and size into three groups (A, B and C). In this works the coins were analyzed using portable energy dispersive X-ray fluorescence. The output X-ray beam is collimated to restrict the analysis surface on the sample. The characteristic X-rays emitted by the sample were registered in the multichannel analyzer, AMPTEK MCA8000, connected to a portable computer and the X-rays spectra were analyzed using the AXIL-WinQXAS software. In each coins, both sides, were analyzed in several points and some pattern arose from the evaluation of the spectra. The results of analyze the X-ray fluorescence spectra of the samples showed that the elements Cr and Cu in group A; Cr, Ni and Cu in group B and Fe, Ni and Cu, in group C, they are constituent elements of the alloy. Other elements observed suggest the presence of possible contamination.

¹ Departamento de Arqueologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

² Discente do Curso de Bacharelado em Arqueologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Introdução

A descoberta dos raios-x ocorreu de uma forma acidental pelo alemão Wilhelm Conrad Roentgen, em 21 de dezembro de 1895 durante um experimento com descargas elétricas, Wilhelm observou que as chapas fotográficas cobertas com papel escuro quando deixadas próximas ao tubo de raios-X, eram sensibilizadas (CUNHA E SILVA, et. al. 2004). Com tal fato, Wilhelm realizou a primeira chapa de raios-X utilizando a mão de sua esposa. As primeiras aplicações ocorreram na área da medicina, sendo posteriormente inserido na indústria e nas pesquisas científicas. Segundo o pesquisador Nascimento Filho (1999), as principais contribuições da aplicação dos raios-X são na área das pesquisas científicas, e acordo com o mesmo, podem ser empregados nas mais variadas linhas de pesquisa, sendo uma delas a fluorescência de raios X, que possibilita a determinação da composição química dos elementos presentes nas amostras, e permite análises qualitativas do material.

Existem duas formas de medir a fluorescência de raios-X; a primeira é a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, o qual consiste em um processo de excitação seguido por um processo de emissão de raios-X característicos provenientes dos elementos químicos presentes na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para que esta excitação possa ocorrer, é necessário que seja incidido sobre a amostra um feixe de raios-x ou raios gama, fazendo com que os elétrons localizados nas camadas mais interiores do átomo ganhem energia e venham para as camadas mais exteriores. Com a perda dessa energia extra recebida, os elétrons retornam a sua camada de origem, emitindo energia, gerando assim os raios X característicos. Estes, assim que emitidos, são detectados por um detector localizado próximo a amostra, que apresenta uma energia específica para cada elemento. O resultado da detecção é convertido em forma de gráfico, denominado de espectro de fluorescência de raios-X, o qual apresenta vários picos, o valor da energia de cada pico esta associado a um elemento que de acordo com uma tabela de energia, pode-se identificar cada um dos elementos presente na amostra.



Figura 1: Primeiro Raios-X médico: Mão da esposa de Wilhelm Conrad Roentgen (22 de dezembro de 1895). Wilhelm Conrad Roentgen recebeu o primeiro prêmio Nobel de Física, em 1901, pela descoberta. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999)

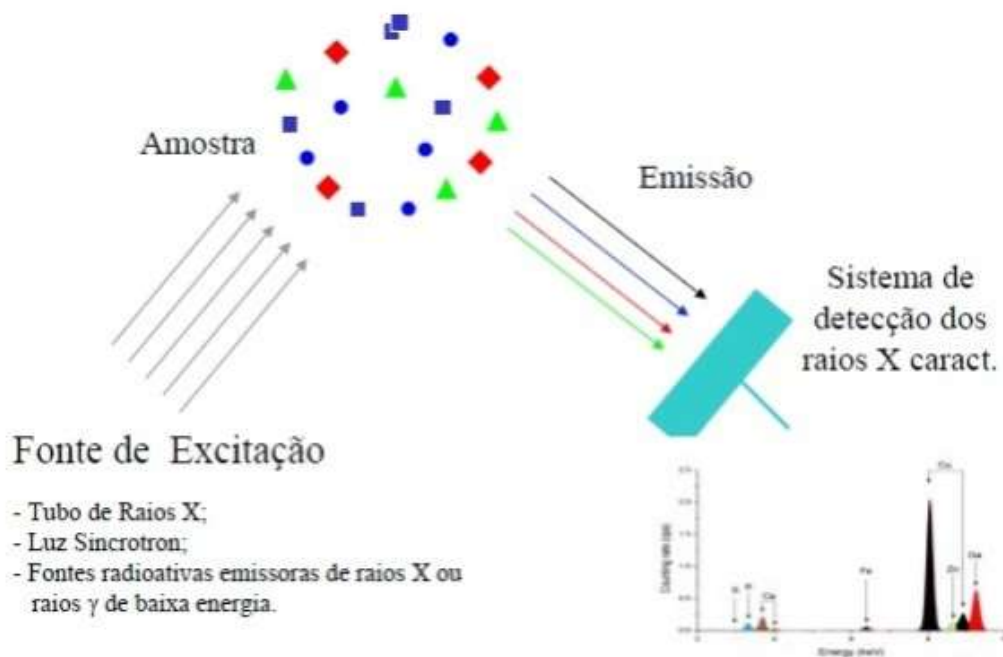


Figura 2: Passo a Passo da explicação teórica da técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999)

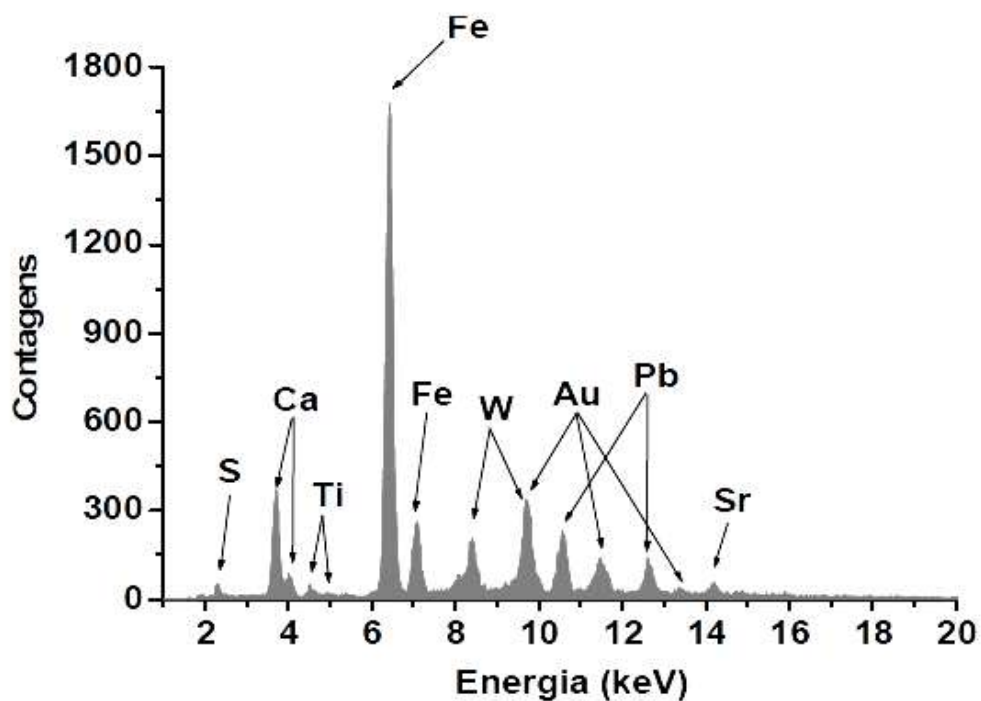


Figura 03: Exemplo hipotético de um espectro, resultado da fluorescência (CALZA, 2010). Fonte: CALZA (2010)

Além da técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia, existe a técnica de fluorescência de raios x por dispersão por comprimento de onda (WDXRF). Nesta técnica também se analisa a composição química das amostras, porém a detecção dos raios x característicos é feito por um cristal difrator, de acordo com o seu comprimento de onda. Este comprimento selecionado pode ser calculado de acordo com a equação da Lei de Bragg da difração:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

n: número inteiro (1, 2, 3,...) também chamado de ordem;

λ : comprimento de onda dos raios x difratados (em nm);

d: distância interplanar do cristal difrator (em nm);

θ : ângulo entre a direção do feixe de raios x incidente e superfície do cristal, ou ângulo de incidência.

A técnica de FRX por dispersão de energia é mais utilizada nas análises de patrimônio museológico e arqueológico, devido a ser ela portátil podendo ser feita a análise no local onde as amostras se encontram.

Quanto à sua aplicação, a fluorescência comporta a análise dos mais variados tipos de matérias. Na publicação de Cristina Calza, denominada Fluorescência de Raios X Aplicada à Análise de Bens Culturais que cita a técnica, a autora diz que

“a fluorescência de raios X... tem sido muito utilizada em arqueometria para investigar a composição elementar de pigmentos (em manuscritos, pinturas e outros artefatos), objetos cerâmicos, ligas metálicas e estátuas” (Calza, 2010).

Cerâmica: O material cerâmico é um dos mais estudados quando se trata da técnica de fluorescência de raios X, pois o mesmo é bastante encontrado nos sítios arqueológicos tanto histórico como pré-histórico, visto seu alto grau de conservação. Com esse tipo de material já foram elaborado estudos visando conhecer a fonte da matéria- prima (argila), estudo dos pigmentos decorativos presentes (CALZA, 2010), além da correlação entre vários fragmentos cerâmicos proveniente de um mesmo sítio ou região (BONA, et. al, 2007).

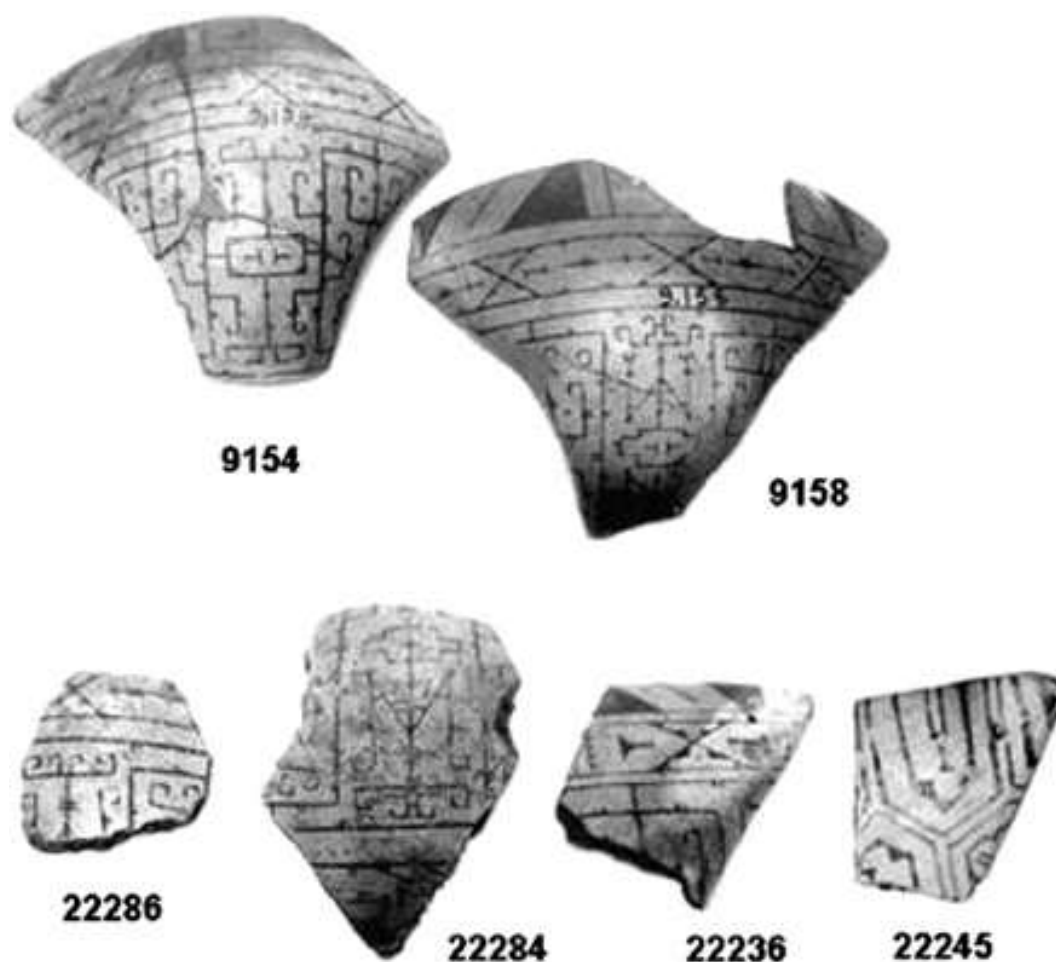


Figura 4: Amostras de tangas marajoaras em estudo realizado cujo objetivo foi identificar possíveis grupos de amostras com características semelhantes, e desenvolver uma classificação sistemática dos artefatos. Fonte: FREITAS (2009)

Pigmento: Junto com a cerâmica, o pigmento é um dos tipos de materiais com informações arqueológicas mais estudadas. No geral, os estudos com esse tipo de material têm como objetivo dois pontos: entender a composição de uma determinada tonalidade (APPOLONI, et al, 2006), tentando estabelecer através disso uma datação relativa para o quadro, baseando-se na cronologia de utilização de determinado pigmento; e a identificação de falsificações. Outra fonte de estudos, embora em menor proporção, são as pinturas rupestres, pois por a técnica ser portátil, a mesma pode ser analisada in situ, não necessitando a retirada de amostra (ALVES, et. al., 2011).



Figura 5: (A) e 06 (B): À esquerda, identificação dos pigmentos através da FRX, utilizados na reencarnação de Nossa Senhora, de João Glama Ströberlle. À direita estudo dos pigmentos da pintura denominada O Lenhador, e no qual se busca autenticar a autoria a Thomas Gainsborogh, comparando os pigmentos do quadro com os da paleta utilizada pelo pintor. Fonte: APPOLONI et. al. (2006).

Metais: No estudo dos materiais metálicos, o principal objetivo é traçar a composição química do material, principalmente quando se trata de ligas metálicas; podendo assim obter outras informações como procedência, falsificações, entre outros (CALZA, 2010).

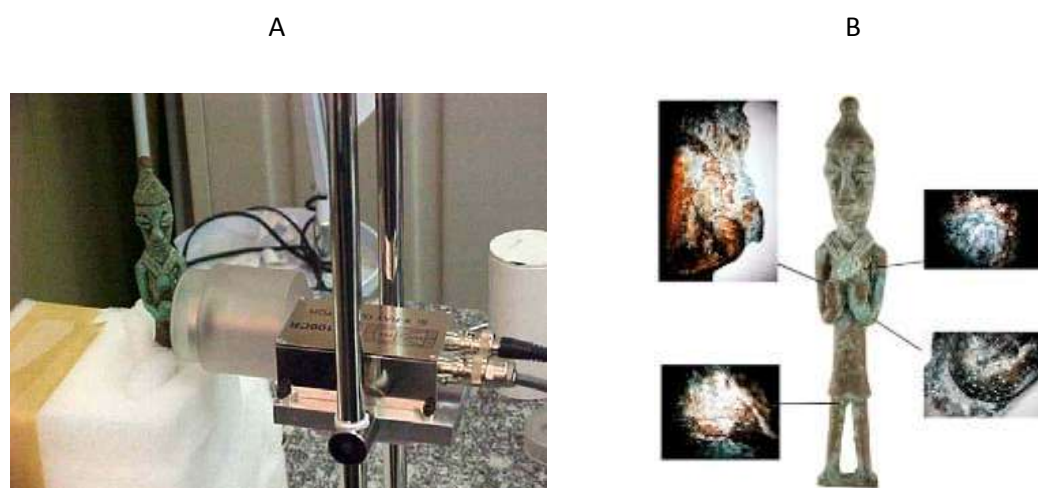


Figura 7: (A) e 08 (B): À Esquerda, Edan africano (estatueta etnológica nigeriana), e à direita, detalhes e localização de corrosão da estatueta. Nesse estudo, o objetivo foi identificar a composição da liga metálica e os materiais externos que estavam corroendo as estatuetas para fins de conservação destas. (APPOLONI E PARREIRA 2007). Fonte: APPOLONI E PARREIRA (2007).

Papel: Com a identificação composicional do papel, pode-se obter informações quanto a sua origem, tecnologia de produção, induzindo ao período de fabricação, trazendo benefício no trabalho de conservação, restauração, e autenticação (PESSANHA, et al, 2006) de documentos históricos. Podendo também ser analisado o pigmento que compõem a escrita do mesmo.

Metodologia

A Amostra

As moedas analisadas pertencem a uma coleção particular e são do século XVIII ao século XX. Estas foram divididas em três grupos por cores diferentes, e posteriormente organizadas por tamanho decrescente. Estas compreendem um espaço temporal muito vasto e esse varia de acordo com o grupo. No grupo A, por exemplo, essas moedas vão de 1759 (MA1) a 1910 (MA9); no grupo B, de 1923 (MB4) a 1956 (MB6); e no grupo C, de 1898(MC1) a 1994 (MC12). Estas moedas, do momento em que foram selecionadas até o momento da análise, não foram submetidas a nenhum tratamento ou processo de limpeza, sendo analisada no mesmo estágio em que estavam armazenadas.



Figura 9: (A), (B) e (C): grupos A, B e C (respectivamente), face anterior das moedas que compõe todos os grupos.

O equipamento

O equipamento de fluorescência utilizado neste trabalho está localizado no laboratório do grupo denominado GDOIN no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco. O equipamento de FRX por dispersão de energia possui um sistema constituído de um tubo de raios X, um detector de Si - PIN, analisador multicanal, um amplificador e um computador para aquisição de dados. O aparelho de raios X utilizado é de fabricação MOXTEK, modelo 40 kV MAGNUM. O detector utilizado é o XR-100CR, Si-PIN da AMPTEK com resolução de 204 eV para uma energia de 5,9 keV. A saída do detector é acoplada ao analisador multicanal Pocket MCA 8000A, também de fabricação da AMPTEK.

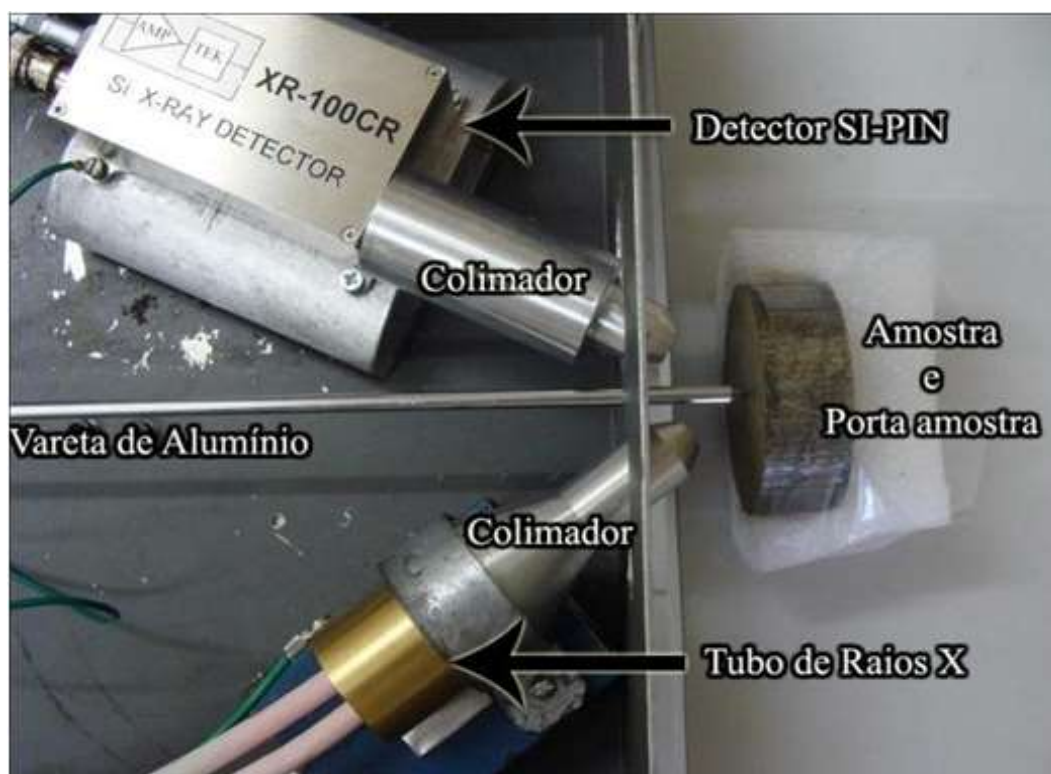


Figura 10: Parte do equipamento de Fluorescência de Raios X presente no Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco. Nesta foto podemos observar o tubo de raios X, o detector e a posição da amostra demarcada por uma vareta de alumínio desenvolvido no DEN acoplada ao equipamento. Fonte: ASFORA (2010)

Procedimento

As moedas foram inicialmente divididas em três grupos: o primeiro chamado grupo A, estão reunidas as moedas de tonalidade avermelhada que, foram denominadas de “moedas de cobre”; no grupo B, estão reunidas as moedas de tonalidade amarelas que foram denominadas de “moedas de ouro”; e no grupo C, estão às moedas de tonalidade acinzentadas que foram denominadas de “moedas de prata”. Para a análise por fluorescência de raios-X, as moedas foram fotografadas, foram marcados os pontos, ambos frente e verso, sempre obedecendo à ordem decrescente.



Figura 11: Um dos pontos analisados na moeda MA1 (Grupo A, moeda 01) Fonte: O autor.

Foram feitas as medidas de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, utilizando os seguintes parâmetros: tempo de aquisição de quatro minutos e distância amostra detector de 2,0 cm isto pode variar de um equipamento para outro.

Resultados e Discussões

A partir das medidas de fluorescência de raios X, obtivemos os espectros para cada uma das moedas, e com ajuda do software AXIL foi determinada a área associada a cada elemento químico observado. Para uma melhor apresentação dos resultados foram elaboradas tabelas para cada conjunto de moedas.

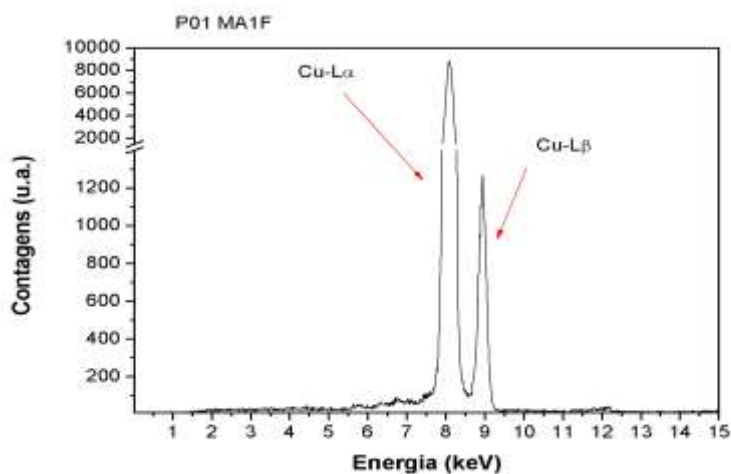


Figura 12: Espectro de Fluorescência de raios X da moeda 01 do Grupo A. Esse espectro é um resultado do tratamento dos dados do equipamento de fluorescência no programa Origin.

Quadro 1: Elementos do Grupo A, observar-se que os elementos Cr, Cu, Ag e Pb aparecem com uma maior regularidade que os outros.

Moedas	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Elementos		Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
							Fe	Fe	Fe
				Ni			Ni	Ni	Ni
	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
							Zn	Zn	Zn
	Ag?	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
							Sn	Sn	Sn
	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi?	Bi	Bi	

Quadro 02: No grupo B, observa-se os elementos Ni, Cu e Cr; aparecendo com uma maior regularidade, onde nota-se contradição no que diz Pitarch (2011), pois nestas amostras não foi observada a presença de Ag.

Moedas	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Elementos					K	
					Ca	
	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
						Mn
	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
Zn		Zn	Zn	Zn	Zn	

Quadro 03: No Grupo C aparece uma maior quantidade de elementos tendo em vista a quantidade de amostra. Também se observa que os mesmos elementos aparecem em algumas moedas enquanto que em outras não, sugerindo assim, uma subdivisão desse grupo.

Moedas	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
Elementos							Cr	Cr		Cr		Cr
		Ca*										
				Mn	Mn		Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
	Zn	Zn	Zn?				Zn	Zn		Zn		Zn
		Sn										
	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag				Ag		Ag	
	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb				Pb		Pb	
	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi				Bi		Bi	

Com a identificação dos elementos presentes nas amostras, foram elaboradas as tabelas acima e com elas podem ser retirados algumas informações:

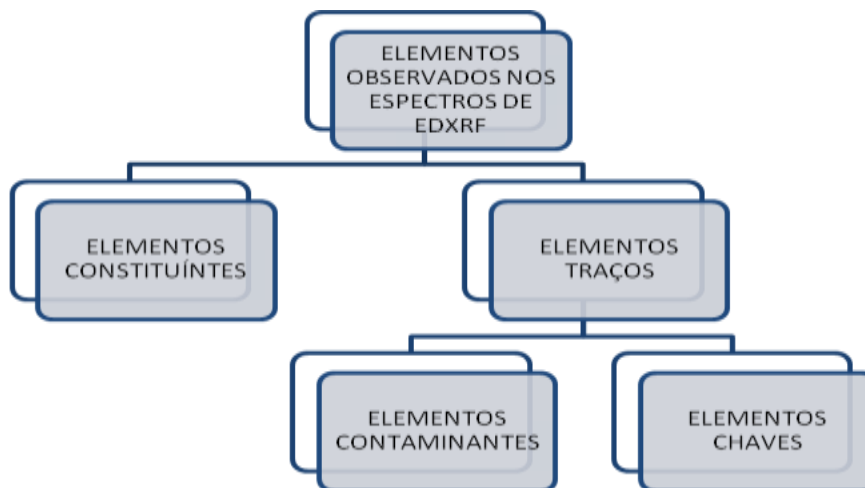


Figura 13: Separação dos elementos observados pela FRX, segundo a concentração mensurada.

Dos elementos encontrados, pôde-se construir um organograma, mostrado acima, em que os elementos podem ser divididos em dois principais grupos: elementos constituintes e elementos traços. Os elementos traços podem ser também divididos em subgrupos: os dos elementos contaminantes e os elementos chaves. A seguir está detalhado o que representa cada grupo:

Elementos constituintes: Os elementos constituintes ou elementos dominantes são aqueles que aparecem em todas as moedas do grupo, se sobressaindo perante os outros. Alguns como o cobre (Cu), apresentam os maiores picos e aparecem em todas as moedas, e esses picos nos leva a crê que os mesmos estão em maior quantidade nas amostras. Podem-se destacar como elementos majoritários os seguintes elementos: Cromo (Cr) e Cobre (Cu), no grupo A; Cromo (Cr), Níquel (Ni), e Cobre (Cu), no grupo B; e Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Cobre (Cu), no grupo C.

Elementos traços: Os elementos traços são os que possuem seus picos em intensidade menor, sugerindo que esses elementos estão em menor quantidade nas amostras.

Elementos contaminantes: Nesse grupo estão os elementos que foram detectados na fluorescência, porém, não fazem parte da liga metálica. Por algum motivo, acabaram se fixando na moeda e por não terem sido submetidos a nenhum processo de limpeza, acabaram sendo observados na análise, podendo citar o cálcio (Ca) e o potássio (K), que sugerem que as amostras tiveram contato com o solo, e o cádmio (Cd) que é um elemento tóxico o qual nos sugere um maior cuidado no manuseio e armazenagem das amostras.

Elementos chaves: Estes elementos são aqueles que, por algum motivo, estão associados a outro, por correção ou aperfeiçoamento na produção das moedas. Estes elementos são o chumbo (Pb), que aparecem com a prata (Ag), comportamento já descrito pelo autor Pitarch, em trabalho realizado com moedas de prata cunhadas na Espanha, no período da Guerra da Independência Espanhola (1808-1814) (PITARCH et al, 2011). O papel do chumbo aqui serve como material para refinamento, tornando a prata melhor na construção da liga das moedas.

Conclusões

A técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia mostrou ser bastante eficiente e de enorme potencial no estudo de amostras de materiais arqueológicos, tendo em vista que, uma de suas vantagens, é a não destruição da amostra. Esta um pouco mais empregada em estudos de museologia e arqueologia, não apenas em materiais metálicos, como no estudo aqui realizado, mas em outros tipos de materiais, pode-se encontrar uma ampla gama de respostas satisfatórias no estudo dos grupos pretéritos.

Referência

ALVES, T. L.; BRITO, M. A. M. L.; LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Química Nova*, vol.34, N° 2. São Paulo, 2011.

APPOLONI, C. R. e PARREIRA, P. S. Doze anos de atividades em artes e arqueometria no laboratório de física nuclear aplicada da universidade estadual de londrina. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, v.3, No. 6, p.301-304, 2007.

APPOLONI, C. R.; BLONSKI, M. S.; PARRERIA, P. S.; SOUZA, L. A. C. Estudo da composição química elementar dos pigmentos de uma pintura atribuída a Gainsborough com um sistema portátil de fluorescência de raios x. *ARC – Revista Brasileira de Arqueometria Restauração Conservação, Edição Especial, N°1 – MARÇO 2006*. AERPA Editora. Resumos do III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais. Olinda, 2006, p. 47.

ASFORA, V. K. Fluorescência de raios x por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco., *Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco*. Recife, 2010. 104 folhas.

BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR V. L. R. Análise arqueométrica de cerâmica tupiguarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF). *Química Nova*, Vol. 30, No. 4, p.785-790, 2007

CALZA, Cristina. Fluorescência de raios x aplicada à análise de bens culturais. *Boletim Eletrônico da ABRACOR*, No1, p.20-26, 06/2010.

CUNHA E SILVA, R. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. Fluorescência de raios x por dispersão de energia. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, V.8, No1.p.22, Londrina, 03/2004.

FREITAS, R. P. Análise de fragmentos de tangas de cerâmica marajoara utilizando sistema portátil de fluorescência de raios x e estatística multivariada, Renato Pereira de Freitas. –Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnica de fluorescência de raios x e suas variantes. Departamento de Ciências Exatas/ ESALQ, Laboratório de Instrumentação Nuclear, Universidade de São Paulo, p.33, 07/1999.

PESSANHA, S.; MANSO, M; CARVALHO, M. L. Envelhecimento artificial de papel: identificação por edxrf. Departamento de Física, Universidade de Lisboa. Lisboa, Portugal, p.2, 2006.

PITARCH, A.; QUERALT, I.; ALVAREZ PEREZ, A.; Analysis of catalonian silver coins from the spanish war of independence period 1808-1814 by energy dispersive x-ray fluorescence. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2011. P. 308-312.