

## Medidas da composição de artefatos metálicos pré-columbianos por fluorescência de raios X portátil (PXRF)

Fabio Lopes\*, Carlos Roberto Appoloni\*\*, Roberto Cesareo\*\*\*

Palavras-chave:  
Fluorescência de Raios X  
Portátil (PXRF)  
Composição elementar  
Patrimônio Cultural

Resumo: Foram analisados artefatos de metais pré-colombianos pertencentes à cultura Chavín e Vicus que floresceram ao norte do Peru. As análises indicaram que as peças foram produzidas em ligas de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) e também em tumbaga, isto é, cobre ou prata enriquecido na superfície com ouro. No total foram analisadas duas peças pertencentes ao Museu Enrico Poli, Lima. Nas análises foram utilizado um equipamento portátil de Fluorescência de Raios X (PXRF) composto de um detector modelo X-123SDD com cristal Si-Drift, área ativa do Cristal de 7 mm<sup>2</sup> e janela de Berílio (Be) com 12,5 µm de espessura e tubo de prata. Amostras padrões de ouro, prata e cobre foram empregados para a calibração e quantificação.

Keywords:  
Portable X-ray  
Fluorescence (PXRF)  
Elementar Composition  
Cultural Heritage

Abstract: It was analyzed pre-Columbian artifacts of metals belonging to the Chavín and Vicus culture that flourished in the North of Peru. The analyses indicated that the pieces were produced in an alloy of gold (Au), silver (Ag), copper (Cu). In the total two parts were analyzed that belong to the Museu Enrico Poli in Lima. For the analyses it was employed a Portable X-ray Fluorescence system (PXRF) that is composed of a detector model X-123SDD with crystal Si-Drift, active area of crystal 7 mm<sup>2</sup> and Beryllium window (Be) with 12.5 µm of thick and silver tube. Standard samples of gold, silver and copper were employed for calibration and quantitative analysis.

Recebido em 24 de março de 2015. Aprovado em 26 de março de 2015.

### Introdução

Atualmente existem diversos trabalhos de cooperação entre ciência e arte, especialmente no campo da arqueometria, arqueologia e patrimônio cultural. Esta colaboração de diferentes campos do saber na análise de materiais e objetos desempenha um papel importante e único, provendo uma base científica para o desenvolvimento da história da arte, da arqueologia, da conservação e restauração (IKEOKA, 2012, p. 12; KAJIYA, 2014, p. 373; THOMÉ, 2012, p. 173).

O estudo de objetos ou artefatos pertencentes ao patrimônio cultural através da análise da composição química dos materiais, muitas vezes revela informações importantes que podem indicar como determinados

objetos foram produzidos (LEHMANN, 2005, p.68; LEONARDI, 2005, p. 659).

No campo do patrimônio cultural, o avanço na tecnologia analítica tem produzido um aumento no interesse por análises científicas de artefatos preciosos e antiguidades, os quais incluem uma vasta gama de materiais, desde trabalhos de arte, cerâmicas, esculturas policromadas, ligas de metais, moedas, vidro, pigmentos, espessuras de camadas pictóricas, etc. (LAHLIL, 2008, p.109).

O estudo desses materiais provém de diversos interesses, no entanto, o mais comum reside no estudo das ligas metálicas e da tecnologia de manufatura utilizada por artistas e/ou culturas. Estudos científicos produzidos por essas análises permitem aos pesquisadores resolver

\*Servidor publico, Físico na Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física. Graduação em Física (1996), Mestrado em Energia Nuclear pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP) (2003), Doutorado em Física pela Universidade Estadual de Londrina/ Universidade Estadual de Maringá e Bolsista Sanduiche no Departamento de Matemática e Física da Università Degli Studi di Sassari, Itália. Possui experiência em Técnicas Analíticas Nucleares com ênfase em aplicações no Patrimônio Cultural. E-mail: [fabiolopes@uel.br](mailto:fabiolopes@uel.br)

\*\*Mestre e Doutor em Física Nuclear Experimental pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL) desde 1976. Coordenador do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL. Atua na área de métodos analíticos e de imageamento com técnicas nucleares, atômicas e moleculares. Bolsista Produtividade em Pesquisa CNPq 1C. E-mail: [appoloni@uel.br](mailto:appoloni@uel.br)

\*\*\*Professor Titular no Departamento de Matemática e Física da Università Degli Studi di Sassari, Itália. Doutorado em Física pela Universidade La Sapienza de Roma. E-mail: [cesareo@unissi.it](mailto:cesareo@unissi.it)

questões específicas que estão diretamente relacionadas com a geografia, o meio social e o tempo no qual os artefatos foram criados (BRUNI, 2008, p. 103).

Também a caracterização de objetos arqueológicos ou de patrimônio cultural possibilita o conhecimento geral das técnicas de fabricação e do grau de tecnologia atingido por uma determinada cultura fornecendo, assim, ao pesquisador a compreensão do nível tecnológico que uma determinada civilização alcançou (SALOMON, 2008, p.43). Neste contexto, na atualidade existem diversas técnicas analíticas que tem sido sistematicamente aplicada por vários grupos de pesquisadores, como conservadores, arqueólogos, historiadores, restauradores etc. (GUILHERME, 2008, p. 444; SALOMON, 2008, p.43).

O uso dessas técnicas e metodologias analíticas tem ganhado cada vez mais espaço na comunidade científica, especialmente entre os Físicos e Químicos, que cada vez mais buscam aprimorar o desenvolvimento de novos equipamentos e/ou das ferramentas analíticas (CESAREO; 1999, p. 171; CARVALHO, 2009, p. 435).

No estudo de conservação, restauração e de caracterização de objetos arqueológicos as técnicas analíticas, tais como XRF (X-Ray Fluorescence) ou sua variante PXRF (Portable X-ray Fluorescence), PIXE (Particle Induced X-ray Emission), INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) são especialmente adequadas por produzir informações sobre a composição elementar do objeto em estudo (AGHA-ALIGO, 2009, p. 487; FERRETTI, 2004, p. 453).

Deste modo o objetivo deste trabalho é aplicar a metodologia de Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF), para determinação da composição química elementar de metais em ligas metálicas (como bronzes, latão, ouro e prata) em objetos do patrimônio cultural.

## Materiais e métodos

### Instrumentação

#### 1. Tubo de Raios X

Foi usado um tubo de raios X, modelo Mini-X fabricado pela Amptek Inc., (AMPTEK INC, 2013),

composto de um minitubo de raios X com alvo de prata (Ag) e fonte de alta tensão com corrente e tensão elétrica, ambas controladas por software via USB. O detector utilizado, também fabricado pela Amptek. (AMPTEK INC, 2013), modelo X-123SDD resfriado termoeletricamente e acoplado a um pré-amplificador, com área do cristal de 7 mm<sup>2</sup> e espessura 450 μm e janela de Berílio com resolução em energia de 125 eV para energia de 5,9 keV.

### Análise Quantitativa

Para determinar a concentração dos elementos presentes nas amostras foram empregadas ligas padrões de ouro, prata e cobre contendo concentrações conhecidas desses elementos e determinadas as curvas de calibração. A relação entre a razão da intensidade e a razão da concentração foi determinada pela análise de ligas padrões nas quais as razões entre as concentrações são conhecidas. Assim, a concentração elementar em uma liga desconhecida foi calculada por meio da proporção:

$$C_{xi} = C_{yi} \times \frac{I_{xi}}{I_{yi}} \quad (1)$$

Onde:

$C_{xi}$  e  $C_{yi}$  representam a concentração dos elementos na liga padrão;

$I_{xi}$  e  $I_{yi}$  são as intensidades dos elementos presentes nas ligas.

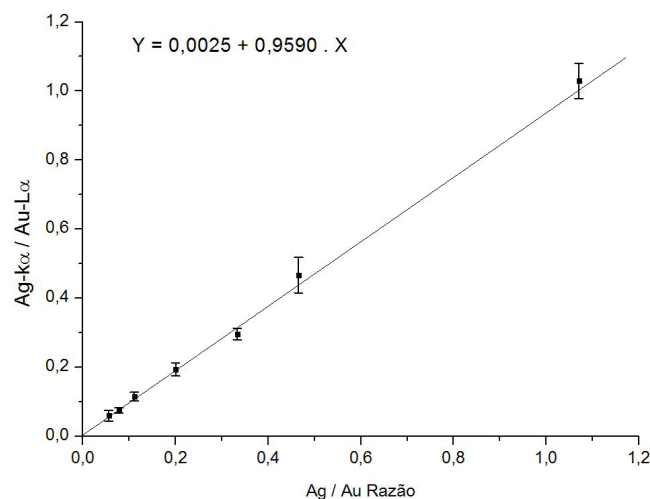
Desta forma, curvas de calibração utilizando as razões dos elementos presentes (Cu e Ag) com o mais intenso elemento da liga, no caso ouro; foram determinados. O erro estimado para as concentrações nos padrões foi assumido em torno de 5% (CESAREO, 2011, p. 48). De forma similar, podemos determinar a concentração em percentual para cobre (Cu) e prata (Ag). Na Tabela 1 são apresentados os valores em percentuais das ligas padrões utilizados para a determinação da concentração de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) nos objetos arqueológicos. Para os demais elementos uma estimativa foi realizada com base nos parâmetros fundamentais.

**Tabela 1 - Valores em percentual de ouro, prata e cobre nas ligas padrões utilizadas para a determinação da curva de calibração e quantificação. Foi estimado um erro de 5%.**

Ligas	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
1	100	0	0
2	90	5	5
3	0	90	10
4	75	25	0
5	90	7	3
6	90	10	0
7	90	0	10
8	75	0	25
9	37,7	40,7	21,6
10	58	27	15
11	75	15	10
12	65	35	0

Fonte: LOPES, 2014, P. 33

Utilizando os valores encontrados para as razões Cu-K $\alpha$ Au -L $\alpha$  e Ag-K $\alpha$ Au -L $\alpha$  foi determinada a curva de Calibração apresentada na figura 1. A variação em torno da média é explicada pela regressão evidenciando a qualidade do ajuste utilizado.

**Figura 1 - Curva de calibração para a prata e o ouro apresentados na Tabela 1**

Fonte: LOPES, 2014, P. 33

Para verificar a qualidade do ajuste do modelo utilizado na curva de calibração, foi utilizada Análise de Variância ou ANOVA (BARROS, 1995, p. 79). Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Os resultados apresentados na Tabela 2 para o modelo utilizado indicaram que mais de 99% da

## Resultados

### Artefatos arqueológicos: Broches

Dois broches de origem desconhecida foram analisados, ambos pertencentes ao Museu Enrico Poli em Lima, Peru (CESAREO, 2013, p. 889). A foto de

**Tabela 2 - Análise de variância do ajuste do modelo apresentado na figura 1.**

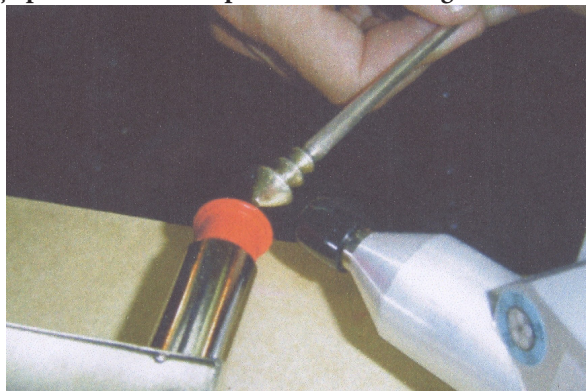
Modelo	Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	R <sup>2</sup>
Y = 0,0025 + 0,9590 . X	Regressão	0,70939	1	0,70939	0,9983
	Resíduos	0,00102	6	0,00204	
	Total	0,71041	7		

Fonte: LOPES, 2014, P. 34

um deles, juntamente com o arranjo experimental, (detector e tubo) é apresentado na Figura 2.

As análises dos broches mostraram que todo o corpo das peças foi produzido com uma liga rica em prata,

**Figura 2 - Broche em prata com alça possivelmente em prata dourada. Imagem do acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru**



Fonte: LOPES, 2014, P. 120; CESAREO, 2013, p. 889.

Nos dois broches foram analisadas as pontas, chamadas de broche 1 e 2, como apresentado na Figura 2, e também as alças dos mesmos, denominadas alça do broche 1 e alça do broche 2. Os resultados da concentração elementar para os dois broches são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata e cobre dos dois broches. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru**

Broches	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Broche 1	0,3 ± 0,1*	97,6 ± 0,8	2,1 ± 0,1
Broche 2	0,4 ± 0,1	98,0 ± 0,7	1,6 ± 0,1

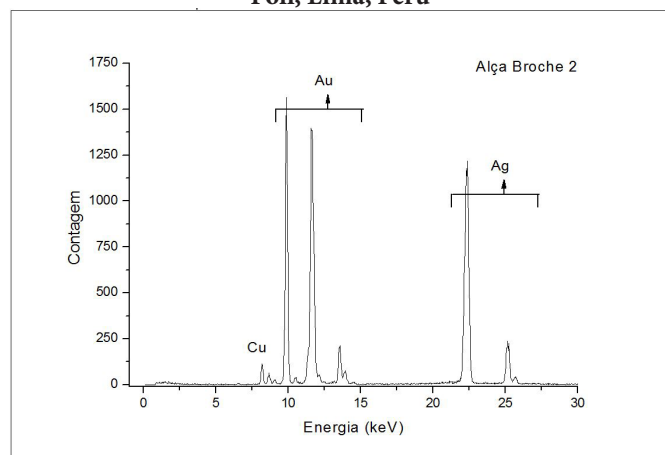
Alça do broche 1	46,2 ± 0,7	51,2 ± 1,1	2,6 ± 0,2
Alça do broche 2	45,3 ± 0,6	52,4 ± 1,2	2,3 ± 0,1

\*Desvio padrão

Fonte: LOPES, 2014, p. 120

Os espectros das análises dos pontos Broche 2 e Alça do Broche 2 são apresentados nas Figuras 3 e 4.

**Figura 3 - Espectro do broche 2. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru**

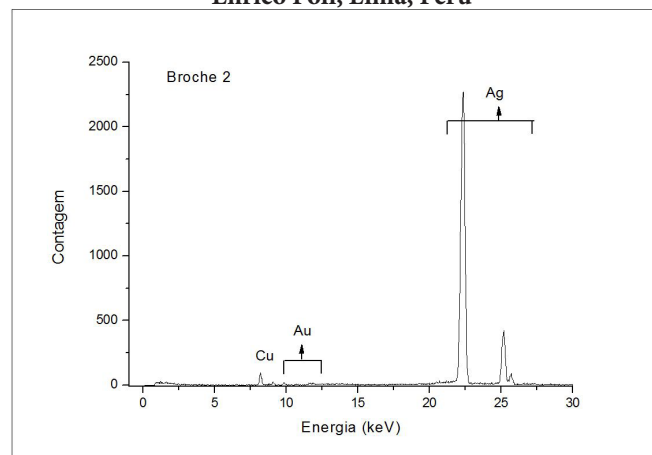


Fonte: LOPES, 2014, P. 121.

## Conclusão

A Fluorescência de Raios X Portátil mostrou-se uma poderosa ferramenta para estudos de artefatos arqueológicos produzidos em metal, sobretudo pelo seu caráter não destrutivo e multielementar. Outro ponto a observar é a facilidade em transportar o equipamento e realizar as análises diretamente no seu lugar de origem, sem a necessidade de transportar as peças arqueológicas

**Figura 4 - Espectro da alça do broche 2. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru**



Fonte: LOPES, 2014, P. 120

para um laboratório. Dois objetos confeccionados em ouro, prata e cobre foram analisados e os resultados evidenciaram a grande habilidade dos artesão pré-colombianos em produzir artefatos em ouro e prata com diferentes concentrações ao do mesmo. Esse resultado pode ser interpretado como uma evidência do alto grau de desenvolvimento de uma sociedade.

O modelo proposto para a determinação da concentração elementar dos objetos utilizando a relação entre a razão da intensidade e a razão da concentração foi muito efetivo., Entretanto, é importante observar que as ligas usadas para a calibração precisam ser similares em composição ao objeto que se pretende estudar. Por isso, ao utilizar-se dessa metodologia, muitas vezes se faz necessária uma grande quantidade de ligas padrões.

## Agradecimentos

Fabio Lopes agradece a CAPES pela bolsa de estudos para Doutorado Sanduiche no Departamento de Matemática e Física da Università Degli Studi di Sassari, Itália.

## Referências

- AGHA-ALIGO, D. *et al.* Provenance study of ancient Iranian luster pottery using PIXE multivariate statistic analysis. **Journal of Cultural Heritage**, San Diego, v. 10, n. 4, p. 487-492, 2009.
- AMPETEK INC. **Home**. Disponível em: <<http://www.amptek.com/>>. Acesso em: 29 jul, 2013.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.
- BRUNI, S. *et al.* The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, n. 1, p. 103-108, 2008.
- CARVALHO, M. L. *et al.* Quantification of Mercury in XVIII century books by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). **Journal of Cultural Heritage**, San Diego, v. 10, p. 435-438, 2009.
- CESAREO, R.; GIGANTE, G. E.; CASTELLANO, A. Thermoelectrically cooled semiconductor detector for non-destructive analysis of works of art by means of energy dispersive X-ray fluorescence. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, Amsterdam, v. 428, p. 171-181, 1999.
- CESAREO, R. *et al.* Evolution of pre-Columbian metallurgy from the north of Peru studied with a portable non-invasive equipment using energy-dispersive x-ray fluorescence. **Journal of Materials Science and Engineering B 1**, Pittsburgh, p. 48-81, 2011.
- \_\_\_\_\_. Multilayered artifacts in the pre-Columbian metallurgy from the North of Peru. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, Berlin, v. 113, p. 889-893, 2013.
- FERRETTI, M. Fluorescence from the collimator in Si-PIN and Si-drift detectors: problems and solutions for the XRF analysis of archaeological and historical materials. **Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 226, n. 3, p. 453-460, 2004.
- GUILHERME, A. *et al.* Comparison of portable and stationary x-ray fluorescence spectrometers in the study of ancient metallic artifacts. **X-ray Spectrometry**, London, v. 37, p. 444-449, 2008.
- IKEOKA, R. A. *et al.* PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. **X-Ray Spectrometry**, London, v. 41, n. 1, p. 12-15, 2012.
- KAJIYAA, E. A. M. *et al.* Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 95, p. 373-377, 2014.
- LAHLIL, S. *et al.* Rediscovering ancient glass technologies through the examination of opacifier crystals. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, n. 1, p. 109-116, 2008.
- LEHMANN, E. *et al.* Non-invasive studies of objects from cultural heritage. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 542, p. 68-75, 2005.
- LEONARDI, R. Nuclear physics and painting, sub-topic of the wide and fascinating field of science and art. **Nuclear Physics A**, Amsterdam, v. 752, p. 659c-674c, 2005.
- LOPES, F. **Medidas da composição elementar e espessura de multicamadas de metais e pigmentos em objetos do patrimônio cultural por Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF)**. 2014. Tese de Doutorado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Universidade Estadual de Maringá, Londrina, 2014.

SALOMON, J. *et al.* Ion-beam analysis for cultural heritage on the AGLAE facility: impact of PIXE/RBS combination. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, n. 1, p. 43-50, 2008.

THOMÉ, L. E. *et al.* O 'sapo dourado' do arquivo pessoal de Mário de Andrade analisado com o método não-destrutivo de Fluorescência de Raios X. **Revista do Instituto de Estudos Brasileiros**, São Paulo, v. 55, p. 173-182, 2012.