

CUIDADOS COM PICOS ESPÚRIOS NO USO DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA A ANÁLISE DE PEÇAS METÁLICAS PRÉ-HISPÂNICAS DO MUSEU DE ARQUEOLOGIA E ETNOLOGIA DA USP

Augusto Câmara Neiva (*); Jérémie Nicolae Dron (*); Rocio del Pilar Bendezú Hernández (*); Hercílio Gomes de Melo (*); Sílvia Cunha Lima (†); (*) Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP; (†) Laboratório de Conservação e Restauro do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP.

Introdução

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica analítica elementar não-destrutiva que permite a análise de ligas, pigmentos, rochas, cerâmicas e inúmeros outros materiais que compõem o acervo cultural da humanidade, tornando-se assim uma ferramenta importante, em especial se realizada *in situ* [por exemplo, ref. 1], para identificação de materiais e de seus eventuais produtos de corrosão, para determinação de origem, processamento e uso, compreensão de seus processos de deterioração, definição de métodos de preservação e restauração, autenticação, etc.

Um espectrômetro semi-portátil de fluorescência de raios-X foi montado com o objetivo principal de analisar ligas e produtos de corrosão de peças artísticas, etnológicas e arqueológicas. Optou-se por uma fonte de raios X de tungstênio, com 60 kV, que permite a análise de elementos pesados através de suas linhas K, em detrimento de uma maior eficiência para os elementos leves. O instrumento foi usado para a análise qualitativa de ligas e ocasionais produtos de corrosão de diversas peças metálicas pré-hispânicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo. O presente trabalho discute principalmente os cuidados tomados para a interpretação dos espectros obtidos, com especial atenção à identificação de radiação espúria gerada pelo colimador de Zr do detector [ref. 2] e pelo colimador primário de chumbo.

Materiais e Métodos

O espectrômetro consiste basicamente de um tubo de raios-X com anodo de W, com saída máxima de 60 kV e 1.5 mA, e um detector de raios-X tipo *Si-drift* com sistema Peltier de refrigeração, configurado para energias de até cerca de 34 keV. Foi instalado um colimador de chumbo para o feixe incidente, com diâmetro interno de 4 mm, que reduz o ângulo original do feixe de 8° para 2°. Para o detector, que possui originalmente um colimador de zircônio, foram feitos dois colimadores adicionais com diâmetro interno de 1,3 mm, um deles de alumínio e o outro de chumbo. Eles podem ser usados simultaneamente ou separadamente.

Na análise das peças, foram utilizados diferentes arranjos experimentais para verificar se os picos de Zr e Pb observados eram provenientes apenas dos colimadores ou também das peças. Deu-se atenção também à identificação de picos-soma e picos-escape. Para cada peça, foram feitos ensaios em diferentes regiões.

Para determinação das áreas dos picos, utilizou-se o software QXAS-AXIL. No caso de picos-soma, a área foi determinada por meio de rotina desenvolvida em planilha Excel.

Resultados

Ensaio inicial: detecção de pequenos teores

Para avaliarmos a qualidade dos picos obtidos para teores relativamente baixos de elementos, analisamos uma liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$. Apesar do baixo teor de Nb na amostra, o espectro obtido apresenta os picos $\text{K}\alpha$ e $\text{K}\beta$ deste elemento perfeitamente delineados, como mostra a Figura 1 (os picos de Zr presentes não provêm da amostra, mas sim do detector, como será discutido adiante).

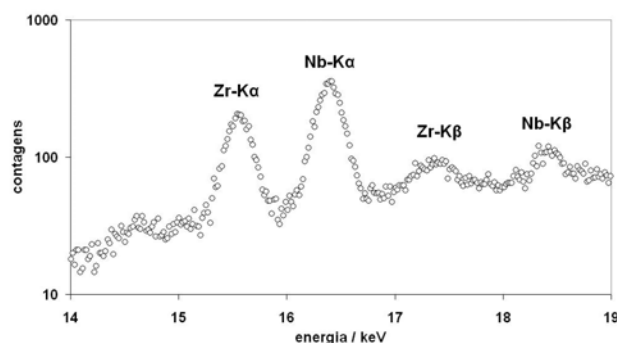


Fig. 1 Espectro de liga $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$ (detalhe do pico de Nb)

Ensaio inicial: detecção de elementos leves

A opção adotada para a energia e o material do alvo do tubo de raios X levou em conta principalmente a possibilidade de medição de linhas K de elementos mais pesados, com sacrifício da medição dos elementos mais leves, que seriam pouco excitados pelo feixe utilizado. A realização de medidas ao ar (e não, por exemplo, sob vácuo ou sob hélio) prejudica ainda mais a detecção dos elementos leves, devido à atenuação provocada pelos gases presentes. Assim, procuramos verificar a qualidade dos picos obtidos para elementos leves como Al, S e Cl. Um resultado é apresentado na Figura 2, que traz o espectro de uma liga de Al. Podem-se observar claramente os picos $\text{K}\alpha$ e $\text{K}\beta$ deste elemento.

Ensaio inicial: diferenciação de picos de elementos minoritários vizinhos na Tabela Periódica

Para a análise das ligas metálicas arqueológicas ou históricas, pode ser importante identificar pequenos teores de alguns metais ou semimetais 3d e 4d, como, por exemplo, As ($Z=33$), Se ($Z=34$), Sn ($Z=50$) ou Sb ($Z=51$), que freqüentemente podem ser usados para identificar a origem dos minerais e a técnica de fabricação. Para a determinação das áreas dos picos de

elementos em pequena quantidade, sempre é desejável evitar sobreposições. Como elas podem ser inevitáveis, é interessante cobrir uma ampla faixa de energia, para que possamos ter no mínimo duas famílias de linhas para vários elementos importantes. Particularmente é interessante ter a linha K, ao invés das linhas L ou M, para elementos presentes em pequenos teores nas amostras. Para medir as linhas K dos elementos até, digamos, o quinto período da tabela periódica, é necessário um limite superior de 34 keV. Conseqüentemente, a região de energia útil seria de 2 a 34 keV, já que, nas medidas realizadas ao ar, dificilmente são detectados picos abaixo de 2keV. Esta faixa inclui as linhas K desde o P (Z=15) até o Xe (Z=54), todas as linhas L abaixo do Zr (Z=40) e todas as linhas M abaixo da Pt (Z=78).

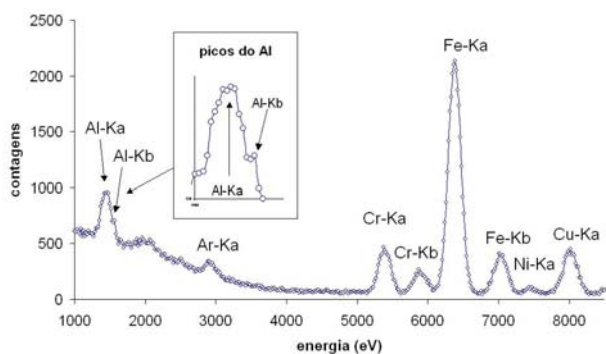


Fig. 2 Espectro de liga Al-Fe-Cr-Cu-Ni

Para comprovar a adequação da configuração escolhida para a diferenciação de dois elementos vizinhos na Tabela Periódica, presentes em pequenos teores, e de importância na análise de peças arqueológicas, analisamos uma liga Pb-Sn-Sb com pequenos teores de Sn e Sb. Seu espectro é mostrado na Figura 3. Suas linhas L, embora bem claras, estão parcialmente sobrepostas, por duas razões: primeiro, a diferença entre suas linhas $L\alpha$ é pequena (0,16 keV), próxima ao valor mínimo da largura do pico (FWHM) obtida nominalmente pelo detector (0,142 keV); segundo, as linhas L são numerosas e próximas entre si, resultando, especialmente para elementos em pequena quantidade, que estes picos se sobreponham e se tornem pouco diferenciáveis. Suas linhas K, pelo contrário, estão afastadas entre si ($\Delta K\alpha_1 = 1,09$ keV, $\Delta K\beta_1 = 1,24$ keV).

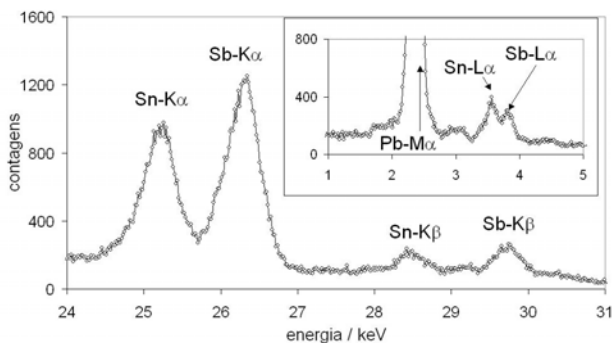


Fig. 3 Espectro de liga Pb-Sn-Sb com baixos teores de Sn e Sb. Gráfico principal: picos K de Sn e Sb. Gráfico secundário: picos L de Sn e Sb e pico $M\alpha$ de Pb.

Identificação e determinação da área de picos

Quando se lida com as linhas L, às vezes é difícil identificar todos os picos, especialmente quando há sobreposição com picos de outros elementos. Para termos uma visualização mais clara destes picos, construímos espectros teóricos simples, em planilhas Excel. A Figura 4 ilustra isto. Ela compara um espectro experimental e um teórico de ouro, com dezesseis linhas L. Um modelo gaussiano foi adotado para o cálculo, com a largura FWHM correspondendo à do nosso detector, e intensidades tiradas das tabelas do AXIL-QXAS, já mencionado. Após a identificação de todas as linhas com auxílio destas simulações e da listagem de picos-soma e de picos de escape, em uma planilha Excel especialmente preparada para isso, foram feitas as determinações das áreas dos picos por meio do software AXIL-QXAS. Áreas de picos-soma, entretanto, foram determinadas no próprio Excel, assumindo um background linear em suas regiões.

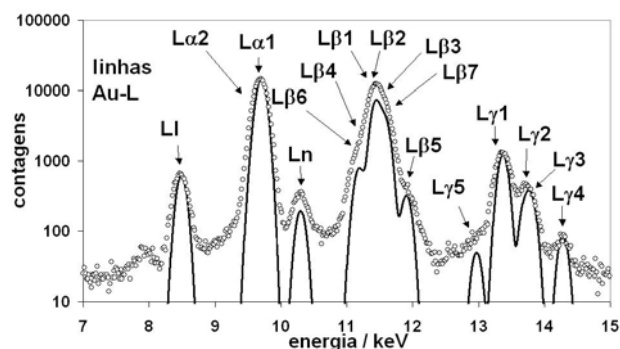


Fig. 4 Comparação de espectro experimental (círculos) e espectro calculado (linha) de ouro. Não foi feita simulação de ruído de fundo neste espectro calculado.

A relação de áreas entre picos $K\alpha$ e $K\beta$ (ou, na verdade, $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta$) para cada elemento não são ajustadas durante o ajuste iterativo dos espectros pelo programa AXIL-QXAS. Entretanto, seu valor depende da composição da amostra e de outras variáveis experimentais e, portanto, precisa ser definido em cada caso para que bons ajustes sejam conseguidos. Isto é especialmente importante quando picos de elementos presentes em pequenos teores estão superpostos a picos β de elementos majoritários. Um exemplo é a análise de bronzes com pequenos teores de Zn. O pico Zn- $K\alpha$ está próximo do pico Cu- $K\beta$. Assim, uma boa deconvolução do pico Zn- $K\alpha$ só poderá ser obtida se a relação $K\alpha/K\beta$ do cobre estiver razoavelmente correta para a amostra e as condições experimentais utilizadas.

Deve ser dada atenção também à escolha do modelo matemático para ajuste do ruído de fundo, especialmente na determinação da área de picos pequenos. Nestes casos, usualmente é preferível ajustar os parâmetros da função do ruído de fundo especificamente para a região deste pico, uma vez que a inclusão de picos mais intensos na "região de interesse" resulta em uma influência muito grande dos mesmos no ajuste iterativo destes parâmetros.

Picos de escape e picos-soma

Tanto os picos de escape como os picos-soma resultam da ocorrência de eventos simultâneos no detector. Os primeiros correspondem à emissão de um fóton característico do detector (no caso, um fóton característico de Si) simultaneamente à detecção de um fóton proveniente da amostra. Os segundos correspondem à detecção simultânea de dois fótons provenientes da amostra. No primeiro caso, a energia registrada corresponde à diferença entre as energias dos dois eventos, enquanto no segundo a energia registrada corresponde à soma entre eles. Quando ocorrem em quantidades proporcionalmente elevadas, estes eventos geram picos espúrios nos espectros. Quando são utilizadas altas taxas de contagens, estes picos aparecem muito nitidamente e podem eventualmente dificultar a identificação de picos “verdadeiros” de pequena intensidade. Usualmente os espectros apresentam apenas picos de escape e picos-soma correspondentes aos picos “verdadeiros” mais intensos do espectro. Para picos e taxas de contagens similares, sua intensidade é reproduzível. Assim, ao menos em princípio, eles podem ser subtraídos do espectro se necessário. Isto pode ser importante, por exemplo, no caso de amostras de cobre com pequenos teores de Fe ou Zr, cujos picos de escape Cu-K α /Si-K α e Cu-K β /Si-K α se sobrepõem com Fe-K α e Fe-K β , respectivamente, e os picos-soma Cu-K α + Cu-K α e Cu-K β + Cu-K β se sobrepõem com os de Zr-K α e Zr-K β , respectivamente.

Para avaliar o efeito da variação da taxa de contagens sobre estes picos espúrios, obtivemos espectros de diferentes amostras com diferentes correntes de excitação. A Figura 5 mostra picos de escape observados com uma amostra de cobre, e a Figura 6 mostra picos-soma obtidos com uma amostra de zircônio. Elas trazem também o valor das áreas destes picos em função da corrente. Como era esperado, a área relativa dos picos de escape decresce com o decréscimo da corrente, uma vez que a probabilidade de emissão simultânea de Si-K α e detecção de Cu-K α decrescem com o decréscimo da taxa de contagem. O mesmo ocorre, e com maior intensidade, com os picos-soma.

Picos espúrios de Pb e de Zr

Como já mencionado, utilizamos um colimador de chumbo para o feixe incidente, de modo a delimitar a área atingida pelo feixe. Por outro lado, o detector utilizado possui um colimador de zircônio. Ambos podem gerar picos espúrios nos espectros. Raios-X de diversas origens podem alcançar o detector: a) feixe fluorescente da amostra; b) feixe primário retroespalhado pela amostra; c) feixe fluorescente do colimador de Pb, excitado pelo feixe primário, pelo feixe fluorescente da amostra ou pelo feixe retroespalhado pela amostra; d) feixe fluorescente do colimador de Zr, excitado pelo feixe primário retroespalhado, ou pelo feixe da amostra, ou pelo feixe de Pb excitado pelo feixe retroespalhado, ou pelo feixe

fluorescente primário de Pb, ou pelo feixe fluorescente de Pb excitado pelo feixe primário, ou pelo feixe de Pb excitado pelo feixe da amostra; e) feixe fluorescente do ar. Os picos de Pb e Zr podem ser razoavelmente fortes. Sua presença pode dificultar a interpretação do espectro, tanto para análise quantitativa quanto para qualitativa, porque é difícil de distinguir a contribuição de Pb ou Zr dos colimadores e da amostra, e também porque eles podem se sobrepor com outros picos.

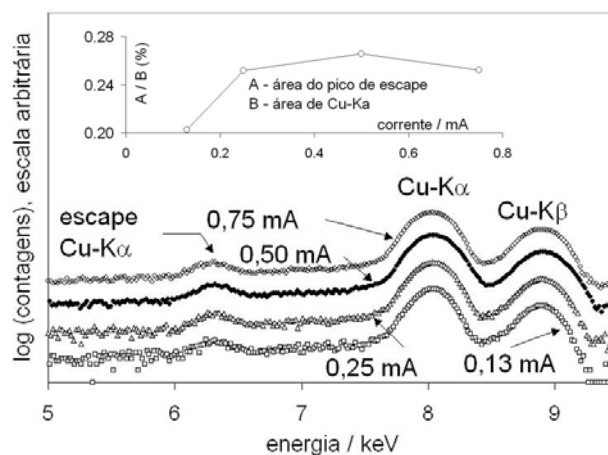


Fig. 5 Espectros com picos de escape de Cu-K α para diferentes correntes de excitação. No gráfico secundário, mostra-se a área relativa destes picos em função da corrente.

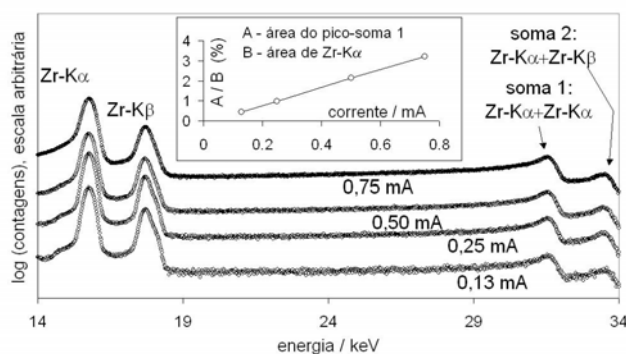


Fig. 6 Espectros com picos-soma de Zr-K α para diferentes correntes de excitação. No gráfico secundário, mostra-se a área relativa destes picos em função da corrente.

Por essa razão, estudamos o comportamento destes picos espúrios para três configurações de colimadores e barreiras, mostradas na Figura 7. Duas amostras foram usadas: ferro puro e prata pura. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente, e a área relativa dos picos de Pb e Zr é apresentada na Tabela 1.

Tanto o pico de Pb quanto o de Zr dos colimadores não podem ser estimados exatamente por meio de espectros de calibração porque ambos são no mínimo parcialmente excitados pelos raios-X originados na amostra. Suas intensidades, conseqüentemente, dependem da composição da amostra. Por exemplo, os picos Pb-L e Zr-L serão menores (por volta de 24 vezes para o Zr, e sete vezes para o Pb, para os dois primeiros espectros da Tabela 1) com a amostra de ferro do que com a amostra de prata, uma vez que mesmo as

radiações de mais alta energia do Fe, ou seja, as linhas Fe-K, estão abaixo da energia das linhas Pb-L ou Zr-K, e não podem, portanto, excitá-las, enquanto que as linhas Ag-K estão acima delas. Isto é muito claro para o Zr. No caso do Pb, diferença de intensidade dos picos nos dois casos é menor, porque alguns raios de Pb vêm diretamente do colimador e, conseqüentemente, não dependem do material da amostra.

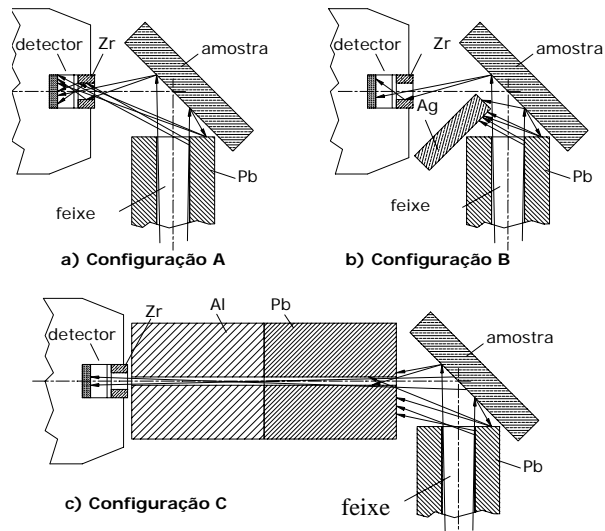


Fig. 7 Configurações utilizadas para estudo dos picos de Pb e Zr: a) apenas colimador do feixe primário e colimador original do detector; b) barreira de prata adicional; c) colimadores adicionais para o detector.

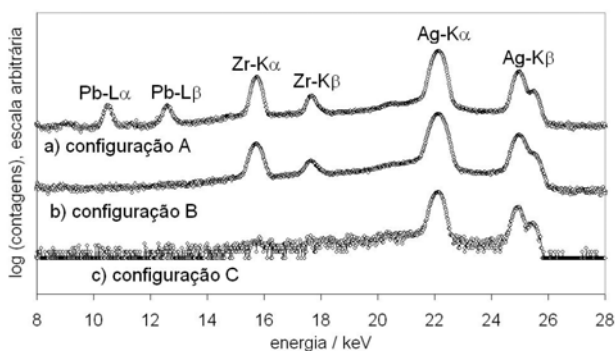


Fig. 8 Espectros para amostra de ferro puro para as configurações A, B e C.

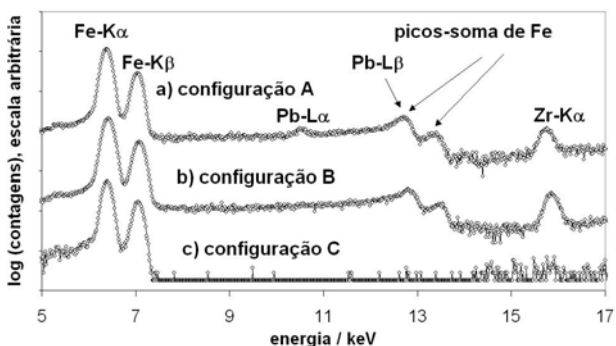


Fig. 9 Espectros para amostra de prata pura para as configurações A, B e C.

Tab. 1 Áreas relativas dos picos de Pb e Zr com amostras de ferro e de prata, para as configurações A, B e C apresentadas na Figura 7

Espectro		Área relativa (%)	
amostra	configuração	Pb/Fe	Zr/Fe
Fe	A	0.12	0.32
Fe	B	0.00	0.38
Fe	C	0.00	≈ 0.03
amostra	configuração	Pb/Ag	Zr/Ag
Ag	A	0.85	7.93
Ag	B	0.00	5.47
Ag	C	0.00	≈ 0.26

Por outro lado, o fato de que os picos de Zr ainda estão presentes com a amostra de ferro (Figuras 8-a e 8-b) sugere que algum feixe primário alcance o detector, por retroespalhamento, nestas duas configurações. Como nenhuma linha W-L é observada no espectro, pode-se supor que o retroespalhamento do feixe primário na amostra ocorre apenas para energias acima da correspondente a esta linha (isto está coerente com o ruído de fundo observado na Figura 8-c, que pode basicamente ser atribuído ao feixe primário retroespalhado, e que está visível apenas acima de 13 keV). Finalmente, a presença de picos de Pb na amostra de ferro (Figura 8-a) pode ser explicada pela excitação tanto pelo feixe primário direto quanto pelo feixe primário retroespalhado.

Para verificar se os picos de Pb provinham apenas do colimador ou também da amostra, foram tentadas duas abordagens. Uma delas consistiu em fazer medidas simplesmente sem utilizar o colimador primário de chumbo. Este método gera dois problemas: os picos se tornam muito largos (Figura 10), e a área analisada da amostra se torna muito grande. Entretanto, esta técnica permitiu diferenciar muito claramente se havia ou não Pb nas amostras analisadas, dentro da faixa de detecção. O segundo método consistiu no uso de uma barreira de prata entre o colimador de chumbo e o detector, como mostrado na Figura 7-b. Espectros assim obtidos são mostrados nas Figuras 8-b e 9-b. Como esperado, os picos de Pb desapareceram para ambas as amostras, mas os de Zr permaneceram.

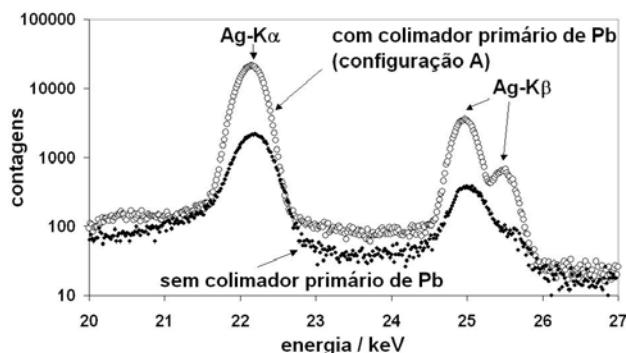


Fig. 10 Espectros para amostra de prata com e sem o colimador primário de chumbo

Análise de peças da coleção pré-colombiana do MAE

Embora o equipamento ainda não esteja em sua configuração portátil, obtivemos espectros de várias peças da coleção pré-colombiana do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP. Em cada peça, as regiões mais representativas foram escolhidas. Não procuramos obter resultados quantitativos, por dois motivos. Inicialmente, a faixa de composições encontradas nestas peças é muito ampla, e um número elevado de padrões, principalmente de ligas Au-Ag-Cu, seria necessário para estabelecermos coeficientes de correlação confiáveis. Em segundo lugar, a preparação de superfície realizada pelas civilizações pré-colombianas usualmente se baseava na dissolução seletiva de elementos de liga de modo a serem obtidos diferentes efeitos de cor a partir das diferentes composições atingidas na superfície. A maioria destas peças, portanto, apresenta um gradiente de composição da superfície em direção às partes internas. Assim, a análise química superficial por espectroscopia de fluorescência de raios X corresponderá a médias, com um peso relativo decrescente da superfície em direção às regiões internas. Deste modo, valores quantitativos poderiam não ter significado, exceto no caso de peças de composição homogênea.

As Figuras 11, 12 e 13 apresentam espectros de peças ricas principalmente em ouro, em cobre e em prata/cobre, respectivamente. As fotos destas peças são apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16.

Nos dois primeiros espectros, verificou-se que os picos de Pb e Zr provinham apenas dos colimadores. O espectro do ornamento nasal apresenta picos intensos de Au e picos de média intensidade de Ag e Cu. Portanto, a peça apresenta apenas Au, Ag e Cu. Seus espectros apresentam também picos-soma de Au ($Au-K\alpha + Au-K\alpha$ and $Au-K\alpha + Au-K\beta$) e picos de escape de Cu. Picos de escape de Au também estão presentes, mas estão superpostos aos de Cu. No espectro da placa Hualí, os picos mais intensos correspondem a Cu. Au e Ag apresentam picos de média intensidade. Picos-soma e de escape de Cu estão indicados no gráfico. Estes últimos estão superpostos aos de $Fe-K\alpha$ e $Fe-K\beta$. Podem ser vistos também picos de $Cl-K\alpha$ e $Ca-K\alpha$. Assim, a peça contém Cu, Ag, Au, Fe, Ca e Cl (Cl pode ser atribuído a produtos de corrosão).

No espectro do peitoral Chimú, verificou-se que os picos de Zr provinham apenas do colimador, mas os de Pb provinham tanto do colimador como da peça. O espectro apresenta picos fortes de Cu e Ag, e picos de média intensidade de Au. Como na peça anterior, podem-se distinguir picos de Fe dos picos de escape de Cu. Assim, a peça contém Ag, Cu, Au, Fe e Pb.

A maioria dos espectros das demais peças ornamentais apresentaram Ag, Cu e Au, como nos casos descritos. Em alguns deles, apenas estes elementos foram observados. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 2. Em outros, elementos adicionais como Pb, Fe, Ca, As, Bi e Zn foram identificados. Exemplos são mostrados na Tabela 3. Pode-se observar que as peças identificadas como Chimú ou Hualí apresentam estes elementos adicionais, enquanto as peças incas ou não-

classificadas podem apresentá-los ou não. Estas diferenças podem talvez ser atribuídas a diferenças nas técnicas metalúrgicas destes povos.

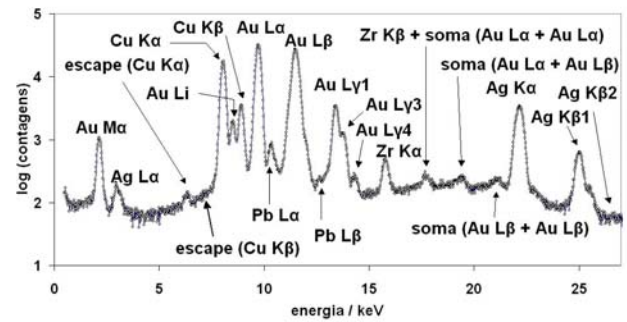


Fig. 11 Espectro obtido em região da peça MAE 69/8.10 (Ornamento Nasal)

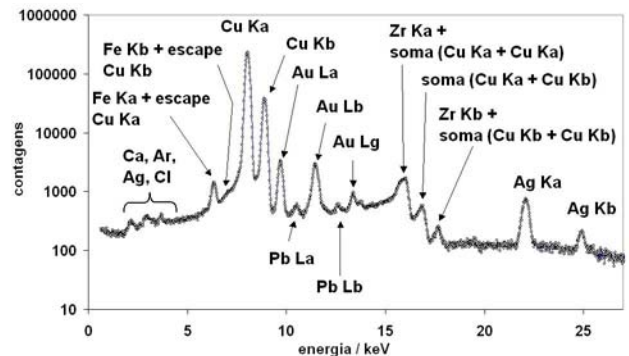


Fig. 12 Espectro obtido em região da peça MAE RGA-3694 (Placa)

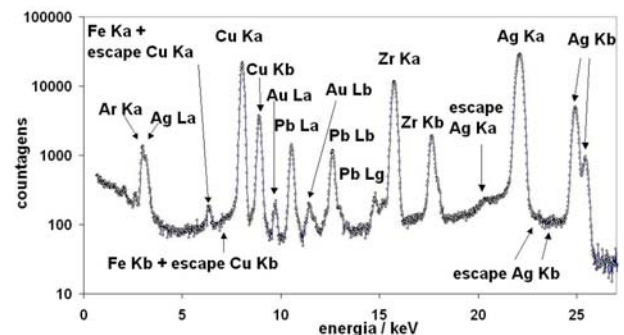


Fig. 13 Espectro obtido em região da peça MAE 69 / 8.5 (Peitoral)



Fig. 14 Ornamento Nasal (peça MAE 69/8.10). Foto por Wagner Souza e Silva.



Fig. 15 Placa (MAE RGA-3694). Foto por Wagner Souza e Silva.



Fig. 16 Peitoral (MAE 69/8.5). Foto por Wagner Souza e Silva.

Conclusões

Verificou-se que o espectrômetro montado permite a identificação de elementos a partir do Al (se presente em elevados teores), mas que é especialmente adequado para elementos mais pesados.

Estudos dos diferentes arranjos experimentais com amostras de ferro puro e prata pura indicaram que uma das configurações utilizadas — o uso de uma barreira de prata — eliminava apenas os picos espúrios de Pb, como esperado. O uso de colimadores adicionais, por sua vez, eliminava também os picos de Zr, sob o custo de uma diminuição muito grande da taxa de contagens.

Confirmou-se também, como esperado, a diminuição da área relativa de picos-soma e de picos de escape com a diminuição da intensidade do feixe incidente.

Tab. 2 Exemplos de resultados qualitativos para peças apresentando apenas Ag, Au and Cu

peça, região, origem provável	concentrações	
	alta	baixa e média
Ornamento nasal	Au	Ag, Cu
Placa, Costa Central	Cu	Ag
Ornamento, Vale de Lima, Inca	Cu, Ag	
Placa, Costa Central	Cu, Ag	Au
Placa, Costa Central	Cu	Ag
Placa, Costa Central	Ag, Au, Cu	

Tab. 3 Exemplos de resultados qualitativos para peças apresentando elementos adicionais

peça, região, origem provável	concentrações	
	alta	baixa e média
Placa, Huali	Cu	Au, Ag, Fe, Ca, Cl
Peitoral, Chimu	Ag, Cu	Au, Fe, Pb
Pinça, Costa Central (Inca?)	Ag, Cu	Au, Fe, Pb
Tijela, Costa Central	Ag, Cu	Fe, Pb
Arma, Tiahuanaco	Cu	Pb
Ornamento, Costa Central, Inca	Ag, Cu	Au, Fe, Zn
Ornamento, Inca	Cu	Ag, Fe
Placa, Proto-Chimu	Au, Ag, Cu	Fe
Pinça (Chimu?)	Cu, Au	Ag, Fe, Ca
Brinco, Chimu	Ag	Fe, Cu, Au, Pb
Brinco, Chimu	Ag, Cu, Au	Fe, Pb
Brinco, Chimu	Ag, Cu	Ca, As, Bi
Bracelete, Chimu	Ag, Cu	As, Au, Ca

Na análise inicial da coleção, foi possível identificar a presença ou não de Zr e Pb nas peças, e também, por exemplo, de Fe. Em diversas peças da coleção, identificou-se a presença apenas de Ag, Au e Cu. Em outras, identificou-se a presença adicional de Pb, Fe, Ca, As, Bi e Zn. Todas as peças identificadas como de origem Chimu ou Huali continham alguns destes elementos adicionais. As peças sem origem identificada ou de origem Inca podiam apresentá-los ou não.

Referências

- (1) Appoloni, C. R., Parreira, P. S., Souza, J. E. de., Quacchia, C. A., Nascimento Filho, V. F. do, Gigante, G. E., Cesareo, R., Cunha e Silva., R. M. da. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo, Suplemento 2, 1997*, pgs. 135-145.
- (2) Ferretti, Marco. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004*, Vol. 226, pgs 453-460.

E-Mail de Autor para Correspondência
acneiva@usp.br