



ISSN 2178-4507

LFNATEC

Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada

Volume 12, Número 01 Julho de 2008 - 1ª Edição Londrina - Paraná

LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada

ISSN 2178-4507

COMISSÃO EDITORIAL (LFNA- UEL) Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni Prof. Dr. Otávio Portezan Filho Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello Prof. Dr. Paulo Sérgio Parreira

APOIO TÉCNICO: Msc. Fábio Lopes

ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO Camila Veiga

EDITORAÇÃO WEB Eduardo Galliano

CORRESPONDÊNCIA

LABORATÓRIO DE FÍSICA NUCLEAR APLICADA Departamento de Física Centro de Ciências Exatas Universidade Estadual de Londrina CEP 86055 - 900 Caixa Postal 6001 Londrina – Paraná

TELEFONES

(43) 3371-4169 (43) 3371-4736

FAX (43) 3371-4166

EMAIL: appoloni@uel.br HOMEPAGE: http://www.fisica.uel.br/gfna/ publictec.html

Os artigos aqui publicados são de inteira responsabilidade dos autores e seus colaboradores, sempre identificados em cada texto. A reprodução parcial ou total do conteúdo aqui publicado, para fins que não sejam educacionais, de divulgação científica e não comerciais, é proibida.

ANÁLISE DE JOIAS PERTENCENTES AO ACERVO DO MUSEU HISTÓRICO NACIONAL POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL

PAULO S. PARREIRA, TIAGO D. GALVÃO e CARLOS R. APPOLONI

Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Física, C.P 6001, CEP 86051-990, Londrina, Brasil. Contato: parreira@uel.br, tdggalvao@yahoo.com.br, appoloni@uel.br

ANÁLISE DE JÓIAS PERTENCENTES AO ACERVO DO MUSEU HISTÓRICO NACIONAL POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL

Medidas realizadas nas dependências do Museu Histórico Nacional Rio de Janeiro, outubro/2006.

EQUIPE ENVOLVIDA NAS MEDIDAS E NA ANÁLISE DOS DADOS

DR. PAULO SERGIO PARREIRA BEL. **TIAGO DUTRA GALVÃO** PROF. DR. CARLOS ROBERTO APPOLONI

LABORATÓRIO DE FÍSICA NUCLEAR APLICADA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA

1. INTRODUÇÃO

Os raios X formam parte do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm a 0,01 nm (0,124-124 keV), tendo sua origem em dois processos físicos distintos: ou pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, em tubos de raios X (tubos de raios catódicos), onde parte ou toda a energia cinética dos elétrons é convertida em raios X (radiação de "Bremsstrahlung"), ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos. Os raios X produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons de distribuição de energia, que está diretamente associada com a alta tensão aplicada ao tubo, ao passo que os raios X originados pela transição de elétrons dentro dos átomos formam um *espectro discreto* de distribuição de energia e está diretamente associada ao número atômico do elemento químico (raios X característicos).

O segundo processo, ou seja, os raios X característicos, é que forma a base da técnica analítica de fluorescência de raios X, pois, se pudermos identificar e medir os raios X característicos, identificamos o elemento químico que o origina e determinamos sua concentração. Dessa forma, a técnica consiste em "provocar" transições eletrônicas para que ocorra a emissão de raios X característicos; separar os raios X característicos em função de sua energia, e medi-los. No presente texto apresenta-se a técnica que analisa os raios X característicos utilizando um sistema portátil, PXRF (Portable *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*).

Para que ocorram as transições eletrônicas, que originarão os raios X característicos nos átomos, é necessário retirar os elétrons das camadas mais internas dos átomos, camadas K, L, M, através do efeito fotoelétrico, e isto é conseguido fazendo-se incidir sobre a amostra a ser analisada um feixe de radiação (daí o nome fluorescência). A Figura 1, ilustra o processo.



Figura 1 - Diagrama ilustrativo do pocesso de fluorescência de raios X

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas dez peças com o objetivo de se verificar a presença de metais nobres (ouro e prata) na constituição da liga metálica das mesmas, a Tabela abaixo apresenta a descrição das peças.

As medidas foram realizadas na biblioteca do Museu Histórico Nacional com um sistema portátil de ED-XRF (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence*), sendo constituído por:

- mini tubo de Raios X (Moxtek Inc.) com anodo de Prata e filtro de prata (Ag) de 50 μm de espessura;
- Detector de Si-PIN, XR100 (Amptek Inc.);
- Fonte de Tensão e Amplificador acoplados, PX2CR (Amptek Inc.);
- Multicanal MCA 8000A (Amptek Inc.);
- Notebook (Sony), para a aquisição dos dados;
- Suporte especialmente projetado para colocação do sistema tubo-detector, com graus de movimentação angular e de translação para o detector e o tubo, simultaneamente.

Tabela 1 – Descrição das peças analisadas.

Porta guardanapos	P. Guard (Peça com aspecto prateado, número de registro 018.805)		
Relicário dourado	Relicário 01 (Peça com aspecto dourado, número de registro 003.449, 2 medidas)		
Relicário dourado	Relicário 02 (Peça com aspecto dourado número de registro 017.939, 3 medidas)		
Tabaqueira dourada	Tabaqueira 01 (Peça com aspecto dourado, número de registro 006.060, 1 medida)		
Crucifixo dourado	Crucifixo 01 (Peça com aspecto dourado)		
Cigarreira dourada	Cigarreira 01 (Peça com aspecto dourado e detalhes em prata, 2 medidas)		
Bracelete prateado	Bracelete 01 (Peça com aspecto prateado, número de registro 017.305, 2 medidas)		
Bracelete dourado	Bracelete 02 (Peça com aspecto dourado, número de registro 003.677)		
Pingente dourado	Pingente 01 (Peça com aspecto dourado, número de registro 017.030, 1 medida)		
Caneta dourada	Caneta 01 (Peça com aspecto dourado, número de registro 005.960, 1 medida)		

As medidas foram realizadas em uma atmosfera de ar com um tempo de excitação-detecção de 1000 segundos e as condições de operação do sistema foram de 28 kV de tensão e 2µA de corrente.

Os espectros de raios X obtidos foram processados pelo programa AXIL, distribuido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). A Figura 2 mostra o sistema de medidas.



Figura 2 - Sistema portátil de de EDXRF:(D) – detector de raios X; (T) – mini tubo de raios X;
(E) – eletrônica padrão para espectroscopia de raios X;
(M) – Notebook para aquisição dos espectros.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

As Figuras 3 a 13 apresentam os espectros de energia para cada peça medida e a identificação dos elementos majoritários da constituição da liga metálica. Basicamente, a liga metálica das peças é constituída por cobre (Cu) mais prata (Ag) ou ouro (Au), dependendo da jóia analisada. Também foram observados traços de mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) no Porta guardanapos e Relicário 01; traços de chumbo no Bracelete prateado e traços de mercúrio no Relicário 02. O elemento argônio (Ar) que está presente nos espectros é proveniente do ar, uma vez que as medidas não foram realizadas em atmosfera inerte e o elemento níquel (Ni) que aparece no espectro da Figura 13 é devido a contaminação do nosso sistema de medidas.



Figura 3 – Espectro de energia obtido para o porta guardanapos, identificando a presença majoritária de prata (Ag) e de cobre (Cu).



Figura 4 – Espectro de energia obtido para o relicário 01, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).



Figura 5 – Espectro de energia obtido para o relicário 02, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).



Figura 6 – Espectro de energia obtido para a tabaqueira, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).



Figura 7 – Espectro de energia obtido para o crucifixo, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).



Figura 8 – Espectro de energia obtido para a cigarreira, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).



Figura 9 – Espectro de energia obtido para a cigarreira, identificando a presença majoritária de prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu).



Figura 10 – Espectro de energia obtido para o bracelete prateado, identificando a presença majoritária de prata (Ag) e de cobre (Cu).



Figura 11 – Espectro de energia obtido para o bracelete dourado, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).



Figura 12 – Espectro de energia obtido para o pingente dourado, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).



Figura 13 – Espectro de energia obtido para a caneta dourada, identificando a presença majoritária de ouro (Au) e de cobre (Cu).

A partir dos espectros, são obtidas as intensidades dos raios X característicos (quantidade fótons observados por unidade de tempo) de cada elemento identificado. As Tabelas 01 e 02 apresentam as intensidades obtidas para cada peça analisada.

Dessa forma, as peças *Porta Guardanapos* (registro 018.805) *e Bracelete Prateado* (registro 017.305) podem ser classificadas como jóias de prata e as peças com aspecto dourado como o *Bracelete* (registro 003.677), a *Caneta* (registro 005.960), o *Crucifixo*, o *Pingente* (registro 017.030), o *Relicário 01* (registro 003.449), *Relicário 02* (registro 017.939) e a *Tabaqueira* (registro 006.060), classificadas como jóias de ouro. A peça *Cigarreira Dourada* pode ser classificada como uma peça de ouro com regiões folheadas em prata, pois foi possível verificar a presença destes dois metais nobres em sua constituição.

Peças de Ag	Intensidade (cps)					
	Cu(29)	Ag(47)	Au(79)	Hg(80	Pb(82)	
P.Guard						
Medida 1	$69,05 \pm 0,40$	$12,18 \pm 0,81$	$0,37 \pm 0,08$	$1,71 \pm 0,10$	$1,37 \pm 0,10$	
Medida 2	$61,17 \pm 0,38$	$11,39 \pm 0,75$	$0,\!41 \pm 0,\!08$	$2,13 \pm 0,09$	$1,32 \pm 0,10$	
Bracelete 01						
Medida 1	$578,3 \pm 1,2$	$11,55 \pm 0,38$	$1,37 \pm 0,13$	nd	$2,38 \pm 0,13$	
Medida 2	$296,85 \pm 0,81$	$8,39 \pm 0,39$	$1,06 \pm 0,09$	nd	$0,78 \pm 0,10$	
Cigarreira 01						
Medida 1	$124,09 \pm 0,59$	$5,17 \pm 0,19$	84,18 ± 0,37	nd	nd	

Tabela 01 - Intensidade dos raios X característicos das peças classificadas como jóias de prata (Ag).

nd = não determinado

Tabela 02 - Intensidade dos raios X característicos das peças classificadas como jóias de

Peças de Au				
	Cu(29)	Au(79)	Hg(80	Pb(82)
Bracelete 02				
Medida 1	$132,38 \pm 0,67$	$604,5 \pm 1,1$	nd	nd
Medida 2	$105,57 \pm 0,58$	$194,28 \pm 0,64$	nd	nd
Caneta 01				
Medida 1	$1,86 \pm 0,08$	$35,96 \pm 0,25$	nd	nd
Cigarreira 01				
Medida 2	$87,66 \pm 0,52$	$195,67 \pm 0,63$	nd	nd
Crucifixo 01				
Medida 1	$84,07 \pm 0,46$	$141,\!48 \pm 0,\!51$	nd	nd
Pingente 01				
Medida 1	$86,43 \pm 0,49$	$297,59 \pm 0,74$	nd	nd
Relicário 01				
Medida 1	$14,07 \pm 0,20$	$4,35 \pm 0,11$	$0,07 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,09$
Medida 2	$47,04 \pm 0,37$	$20,61 \pm 0,23$	$0,16 \pm 0,15$	$1,51 \pm 0,13$
Relicário 02				
Medida 1	$17,81 \pm 0,26$	$276,34 \pm 0,95$	$45,08 \pm 0,78$	nd
Medida 2	$9,56 \pm 0,19$	$136,24 \pm 0,69$	$22,01 \pm 0,55$	nd
Medida 3	$1,54 \pm 0,13$	$102,53 \pm 0,59$	$14,54 \pm 0,48$	nd
Tabaqueira 01				
Medida1	$62,85 \pm 0,44$	$520,63 \pm 0,99$	nd	nd

ouro (Au).

nd = não determinado

Os resultados apresentados nas Tabelas 01 e 02 são as quantidades de fótons de raios X que cada elemento emitiu durante a realização das medidas, sendo equivalentes às quantidades dos mesmos nas diferentes peças e não aos seus valores de concentração.

O ensaio por PXRF feito com as peças do acervo do Museu Histórico Nacional mostrou ser possível identificar o referido conjunto de jóias do acervo do museu como sendo peças de boa qualidade, não apresentando em sua liga metálica outros metais menos nobres em concentrações significativas. A determinação dos teores (%) de prata e ouro, nas referidas peças, só será possível após uma calibração adequada e novas medidas.