

***INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO***



AULA 6

MAE

**FÍSICA APLICADA AO ESTUDO DE
OBJETOS DO PATRIMÔNIO
CULTURAL: MÉTODOS E TÉCNICAS**

Profa. Dra. Márcia A. Rizzutto

rizzutto@if.usp.br

<https://edisciplinas.usp.br/course/view.php?id=42442>

23 de maio de 2017

DISCIPLINA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES EM MUSEOLOGIA



LAMFI – Laboratório de Análise de Materiais por feixe iônico

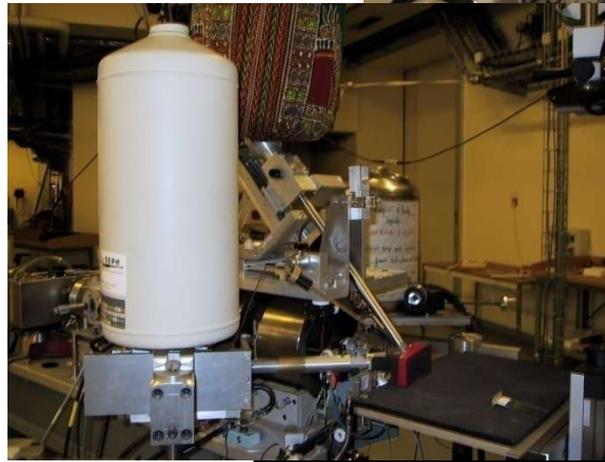


Semelhante ao acelerador do Louvre - Paris



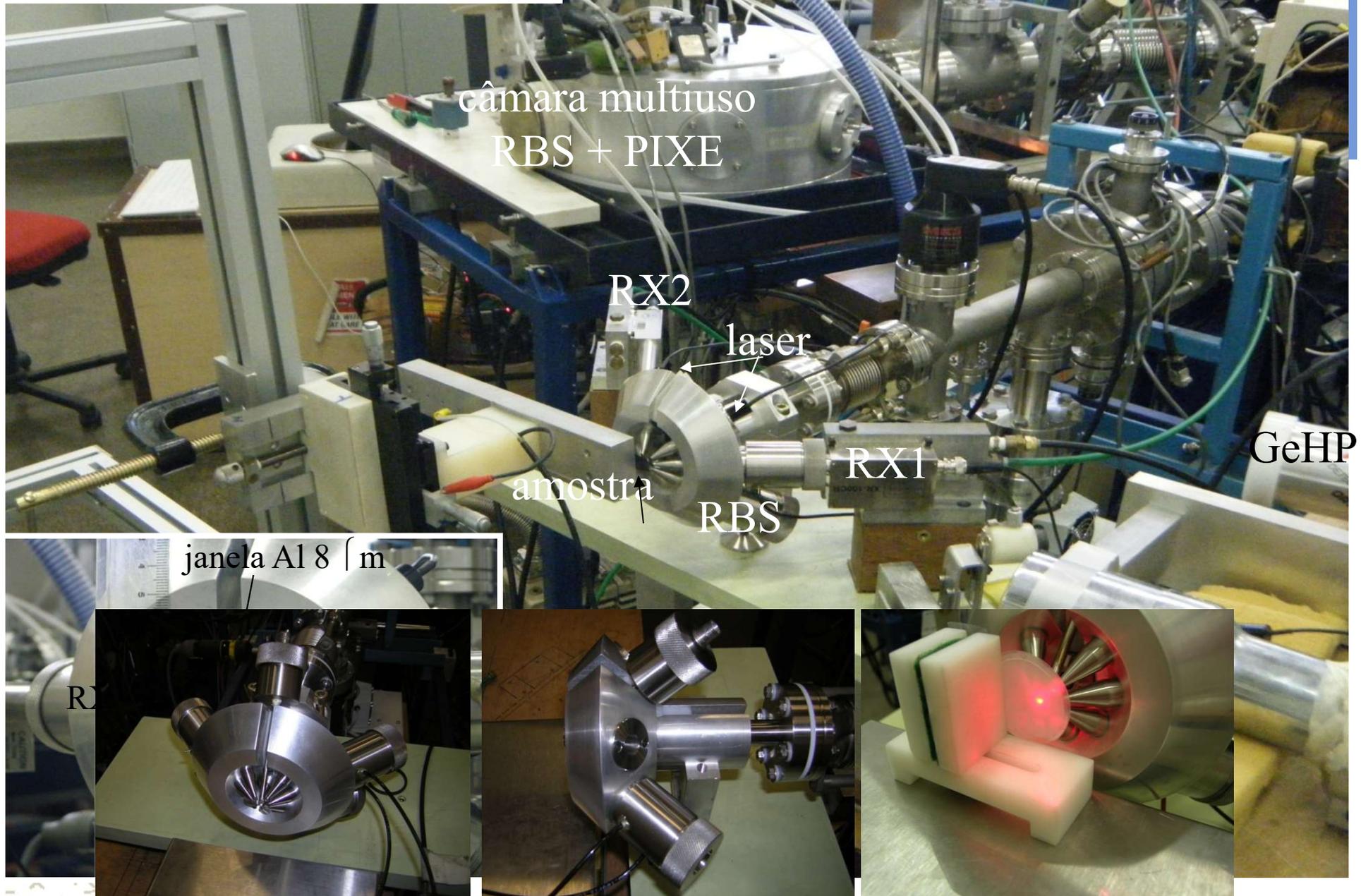
LOUVRE-FRANÇA

- **Acelerador Pelletron,**
- **Linha de feixe externo**



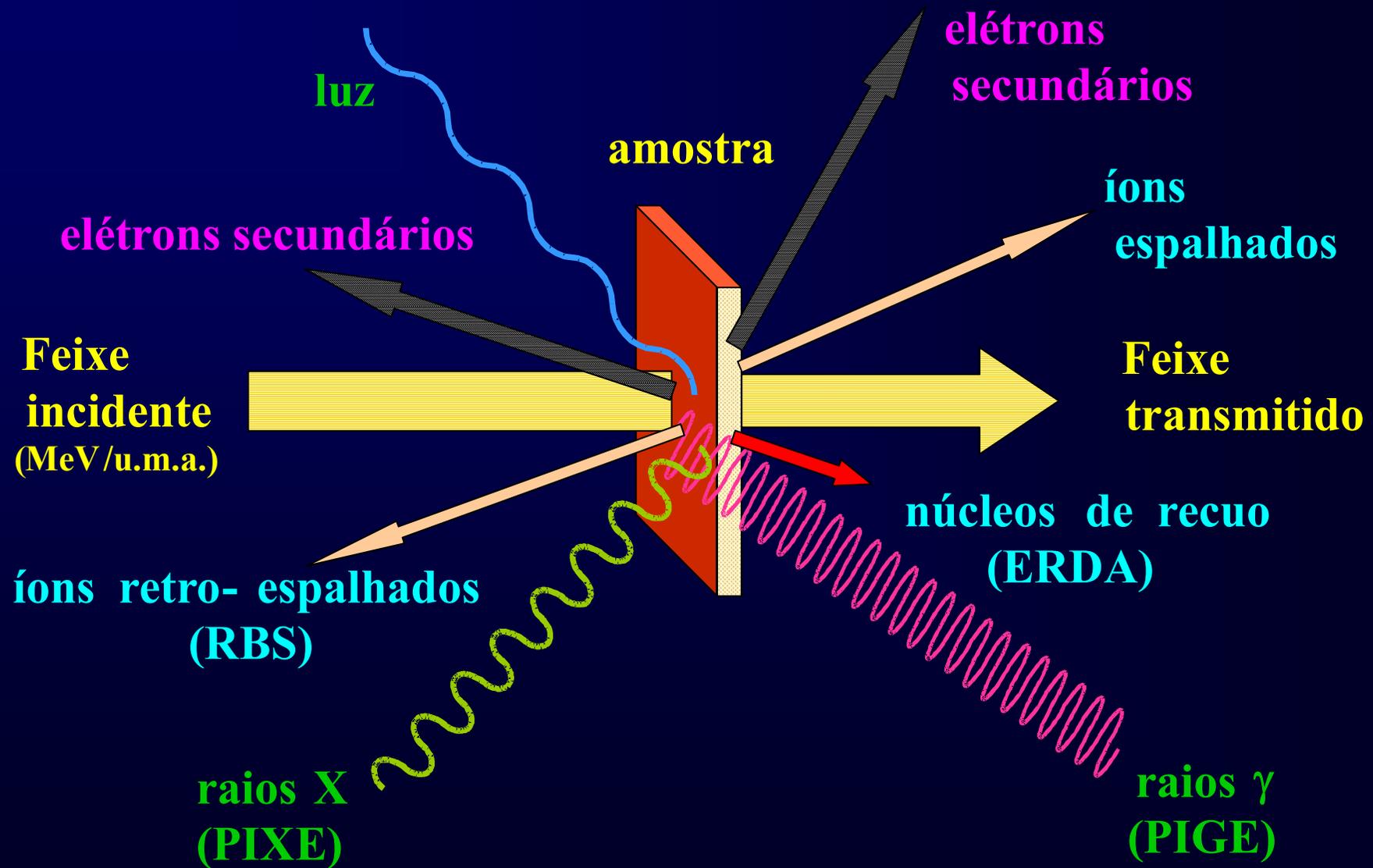
LAMFI - USP *Laboratório para Análise de Materiais por Feixes Iônicos*

Acelerador Pelletron 1.7 MV
Fonte de íons RF Alphasross e SNICS



Handwritten notes in the bottom left corner, including the number '7' and some illegible characters.

Interação de feixe de íons com a matéria - MeV



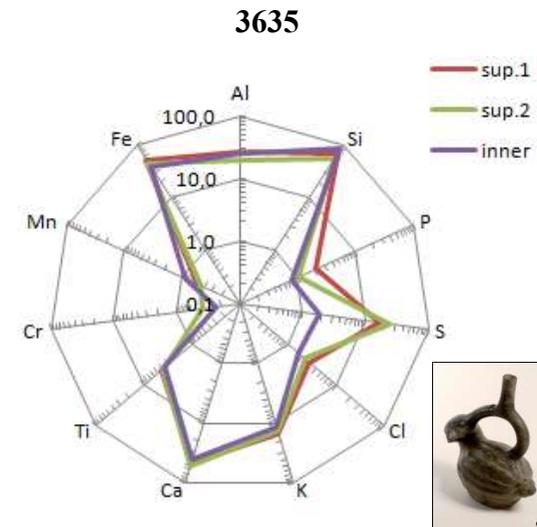
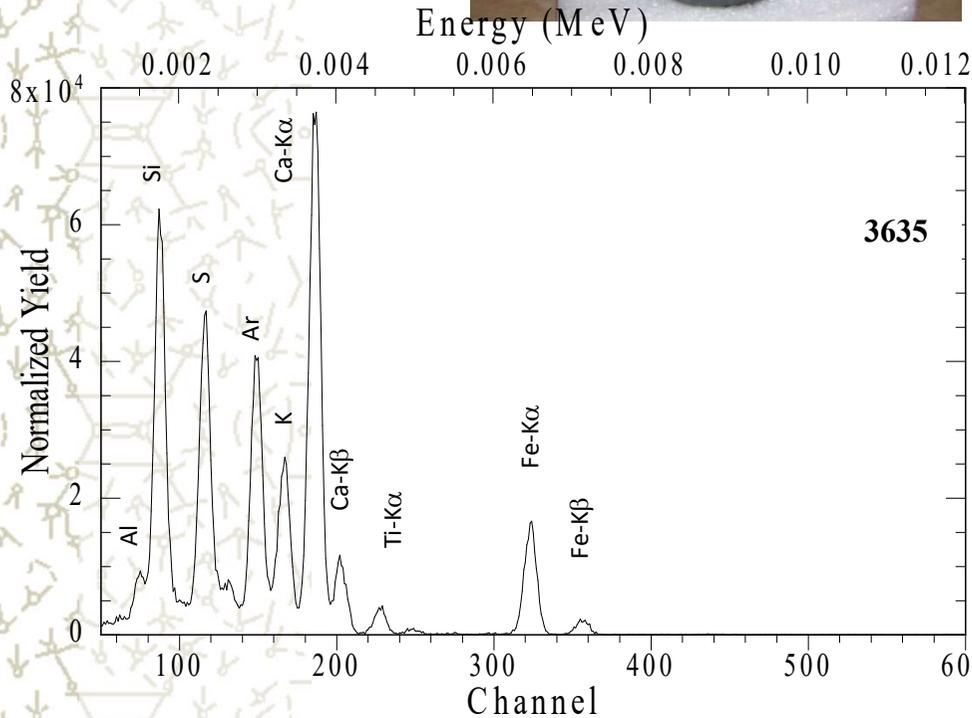
Análise PIXE Cerâmicas Chimu (800AD-1476AD)



MAE

Condições Experimentais

Janela	25 μm kapton®
Folha de Au	50 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$
Detector 1	FWHM 160eV@MnK
Detector 2	FWHM 220eV@MnK



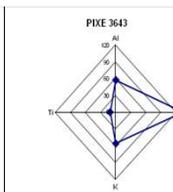
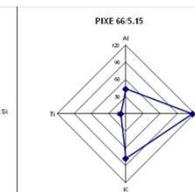
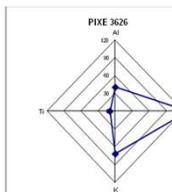
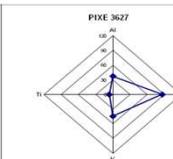
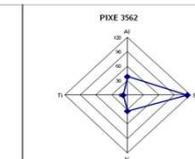
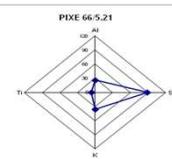
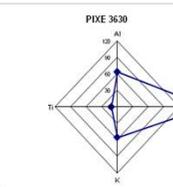
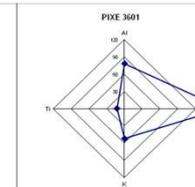
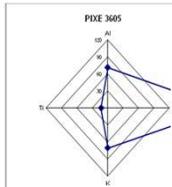
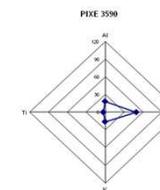
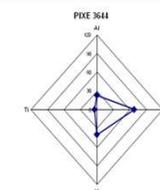
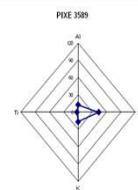
S.C. Lima, M.A. Rizzutto, N. Added, M.D.L. Barbosa, G.F. Trindade, M.I.D.A. Fleming, "Pre-Hispanic ceramics analyzed using PIXE and radiographic techniques", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 269 (2011)3025-3031

ANÁLISE PIXE DE VASOS CERÂMICOS



DA CULTURA CHIMU MAE-USP

(Dra Silvia C. Lima – tese doutorado em arqueometria)



Grupos A e B (B1, B2 e B3) concentração dos elementos químicos Al, Si, K e Ti

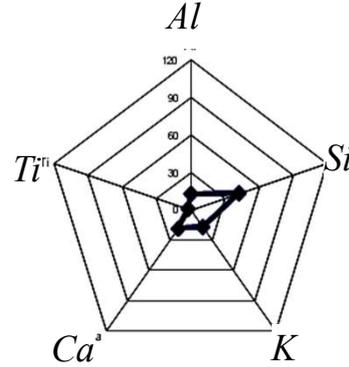
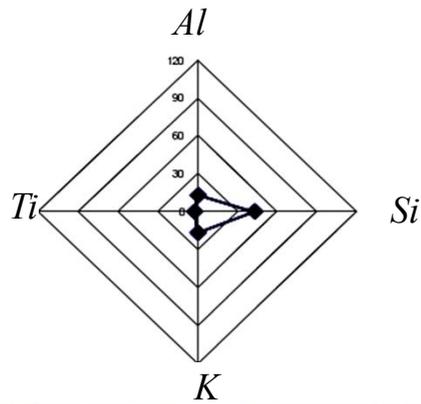


ANÁLISE PIXE DE VASOS CERÂMICOS

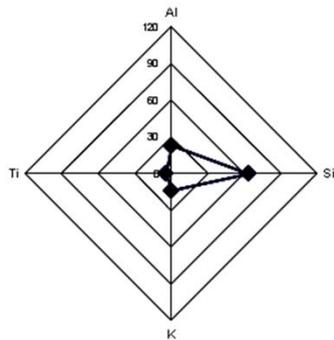


DA CULTURA CHIMU MAE-USP

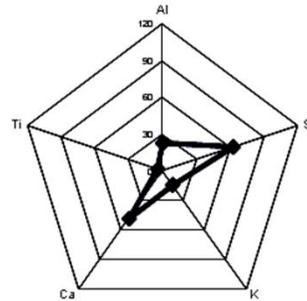
(D. Gilio, G. L. H. - tese de doutorado em arqueometria)



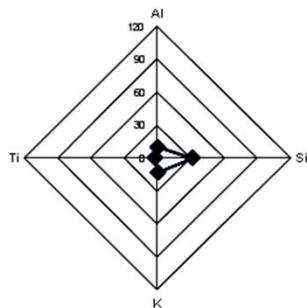
PIXE 3635



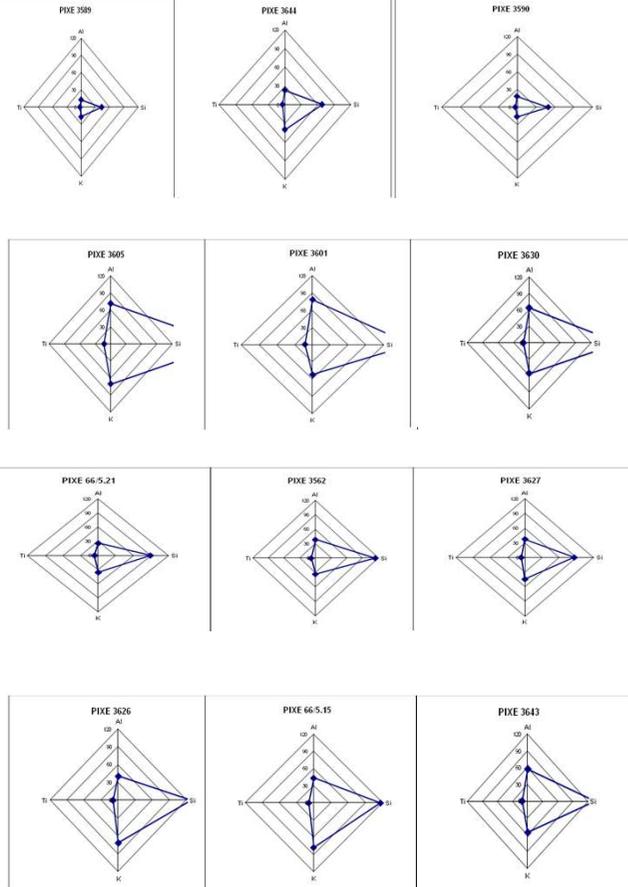
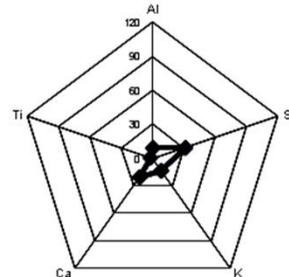
PIXE 3635 - Ca



PIXE 104c



PIXE 104c - Ca



(B1, B2 e B3) concentração os químicos Al, Si, K e Ti





Museu de Arte Contemporânea – MAC/USP



pinturas de cavalete da primeira coleção MAM – coleção italiana 10 obras

Mario Sironi

1885 – 1961

Itália

frente



verso



Paisagem, 1946

óleo sobre tela sobre madeira

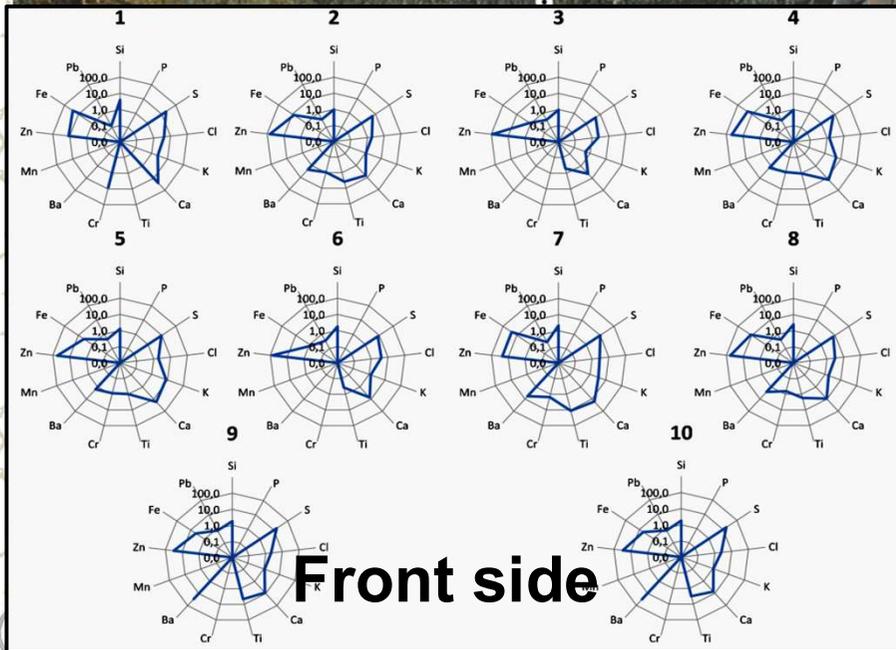
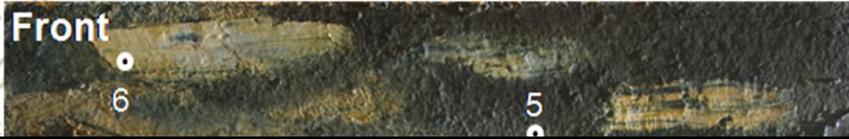
53,9 x 74,2 x cm

Doação Francisco Matarazzo Sobrinho

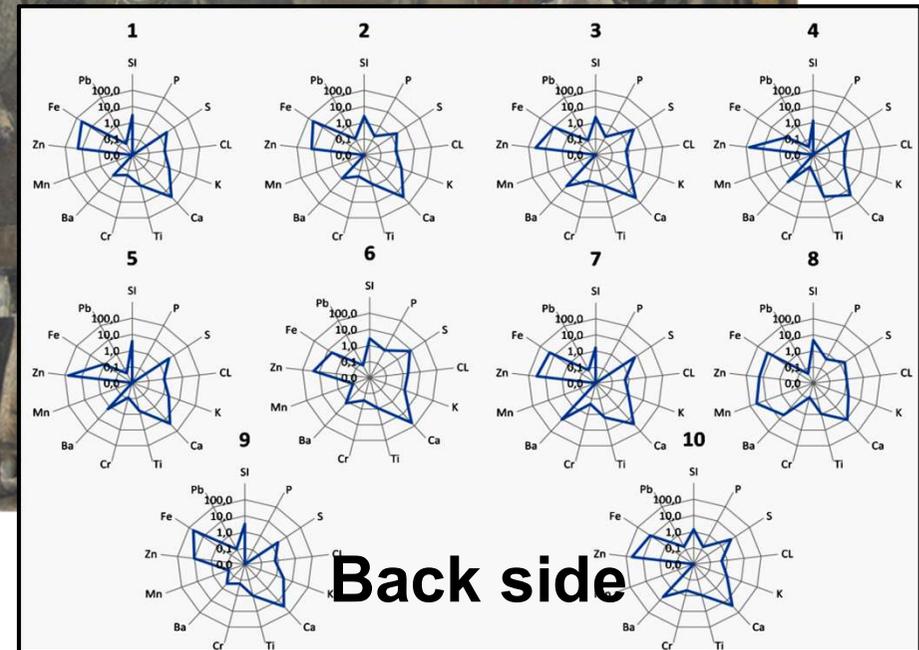
Aplicações das Técnicas PIXE em Pinturas de Cavalete

Feixes iônicos para determinação de elementos químicos presentes nos pigmentos

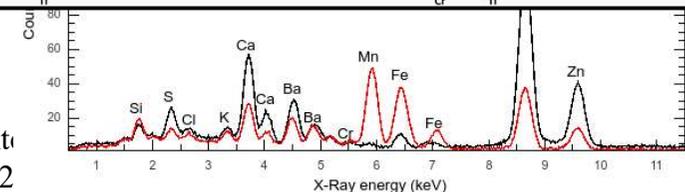
“Paisagem” (53.9 x 74.2 cm), produzida em 1946 por Marion Sironi (pintor italiano - 1885–1961)



Front side



Back side

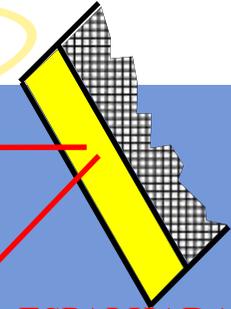


External-PIXE analysis for the study of pigments from a painting from the Museum of Contemporary Art, M. A. Rizzutto, et al. Nuclear Instrum. MethB (2014), doi: 10.1016/j.nimb.2014.02

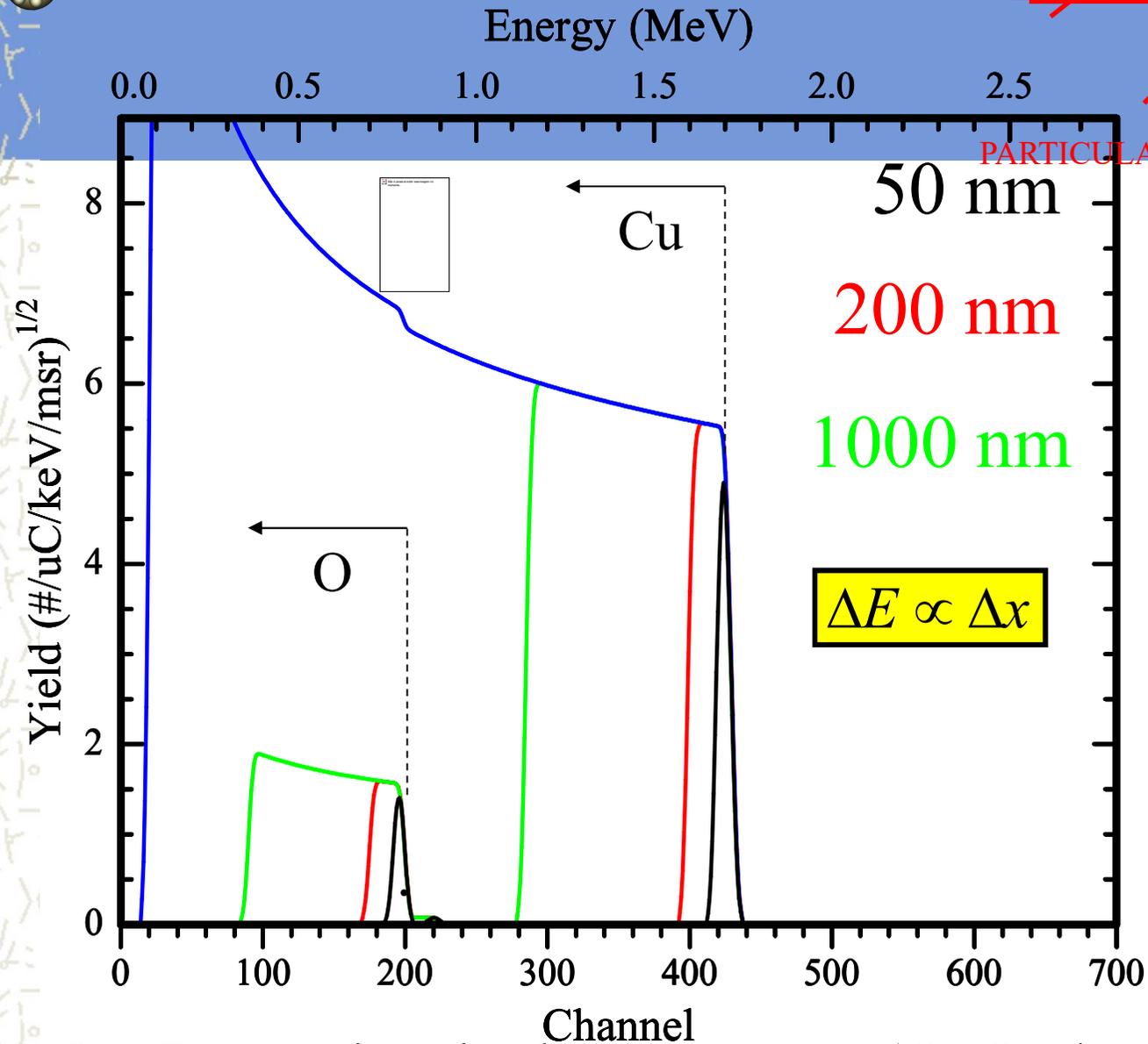
TÉCNICAS ANALÍTICAS - RBS



H⁺



PARTÍCULA ESPALHADA



RBS – Dependência da espessura (CuO alvo)

Bom exemplo de PIXE + RBS

Explorando um artefato arqueológico Pre-Inca - SIPÁN

Manfredo H. Tabacniks, Erich Saettone, Ricardo M. O. Galvão, José F. D. Chubaci, Walter Alva (Museu Brüning, Peru)

A cultura Mochica

- Viveram no Vale Mocha Valley, próximo aos Andes, norte do Peru, 1 AC to 7 AD.
- Sociedade com grande desenvolvimento tecnológico e artístico e uma organização bastante complexa.
- Eles inovaram nas práticas tecnológicas e metalúrgicas, com extensivo uso de cobre em ornamentos, armas e utensílios.
- Desenvolveram sofisticado tecnologia de dourar o cobre com uma camada extremamente fina de de ouro homogeneamente.

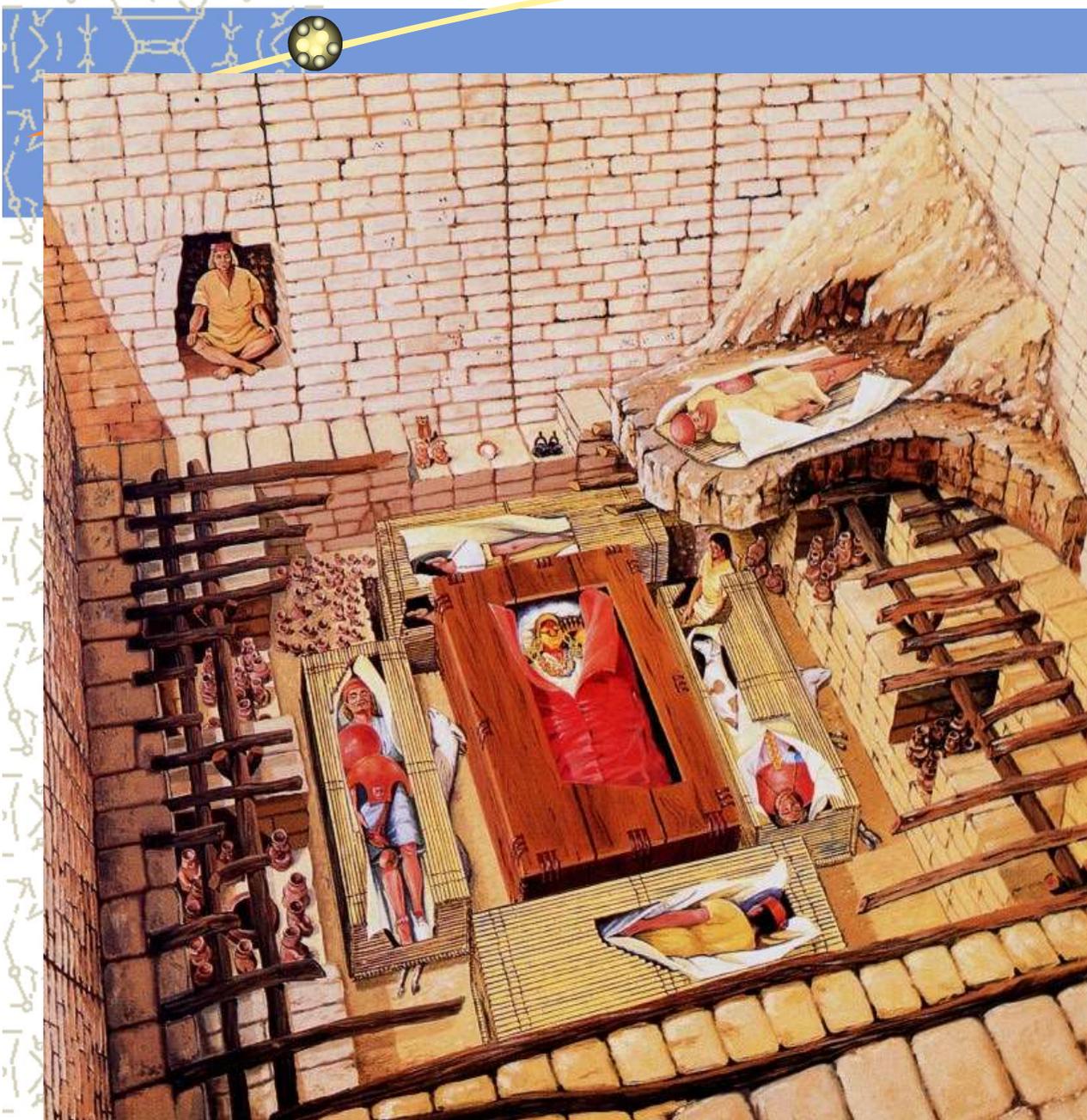
Em 1987 foi descoberto as *Tombas Reais do senhor de Sipan* (Sipan = templo da Lua)

Esta descoberta permitiu melhor entender esta extraordinária cultura e sua história . (Walter Alva).

**Funeral do Senhor de Sipan
e seus 8 companheiros,
300DC.**



Câmara Funeral





Artefato arqueológico

pré-Inca – SIPÁN

Dr. M. H. Tabacniks (IFUSP)

Cultura Mochica

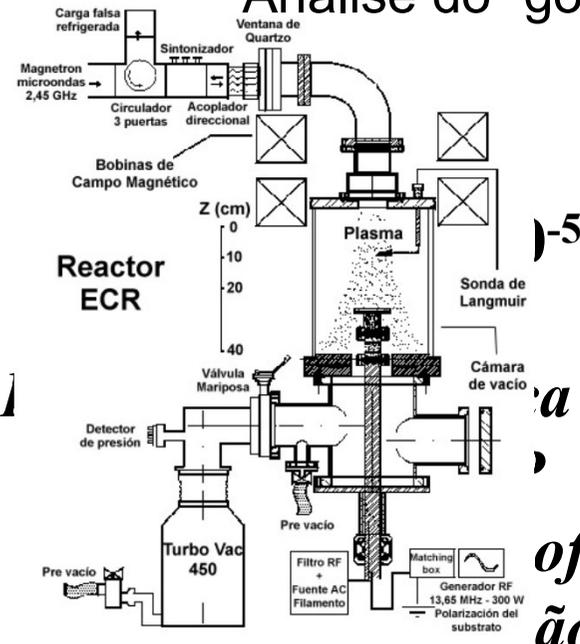


Norte do Peru, 1 AC - 7 DC.

1987 encontrada a *Tomba do Rei de Sipan* (Walter Alva)



Análise do “gomo”

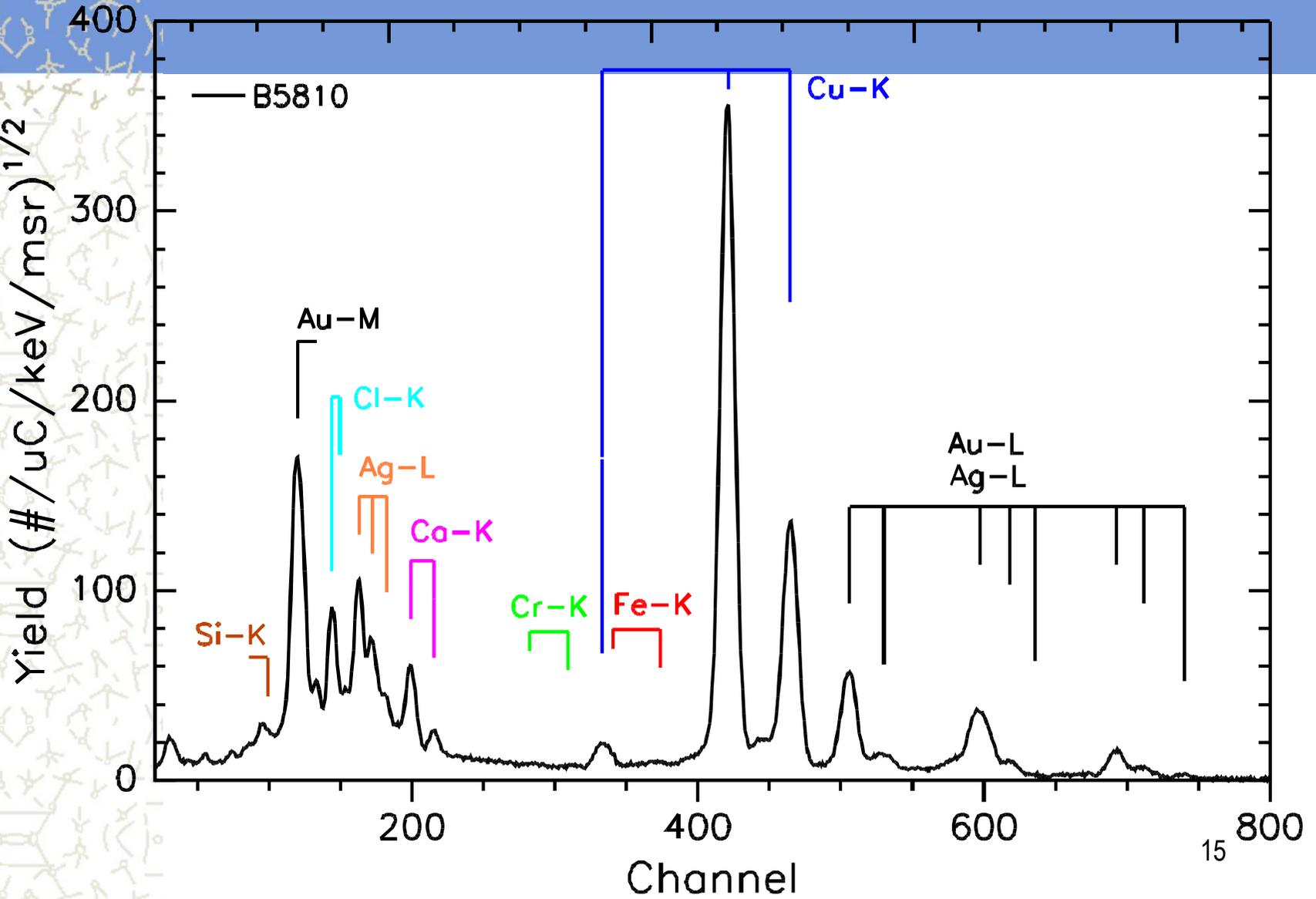


)-5

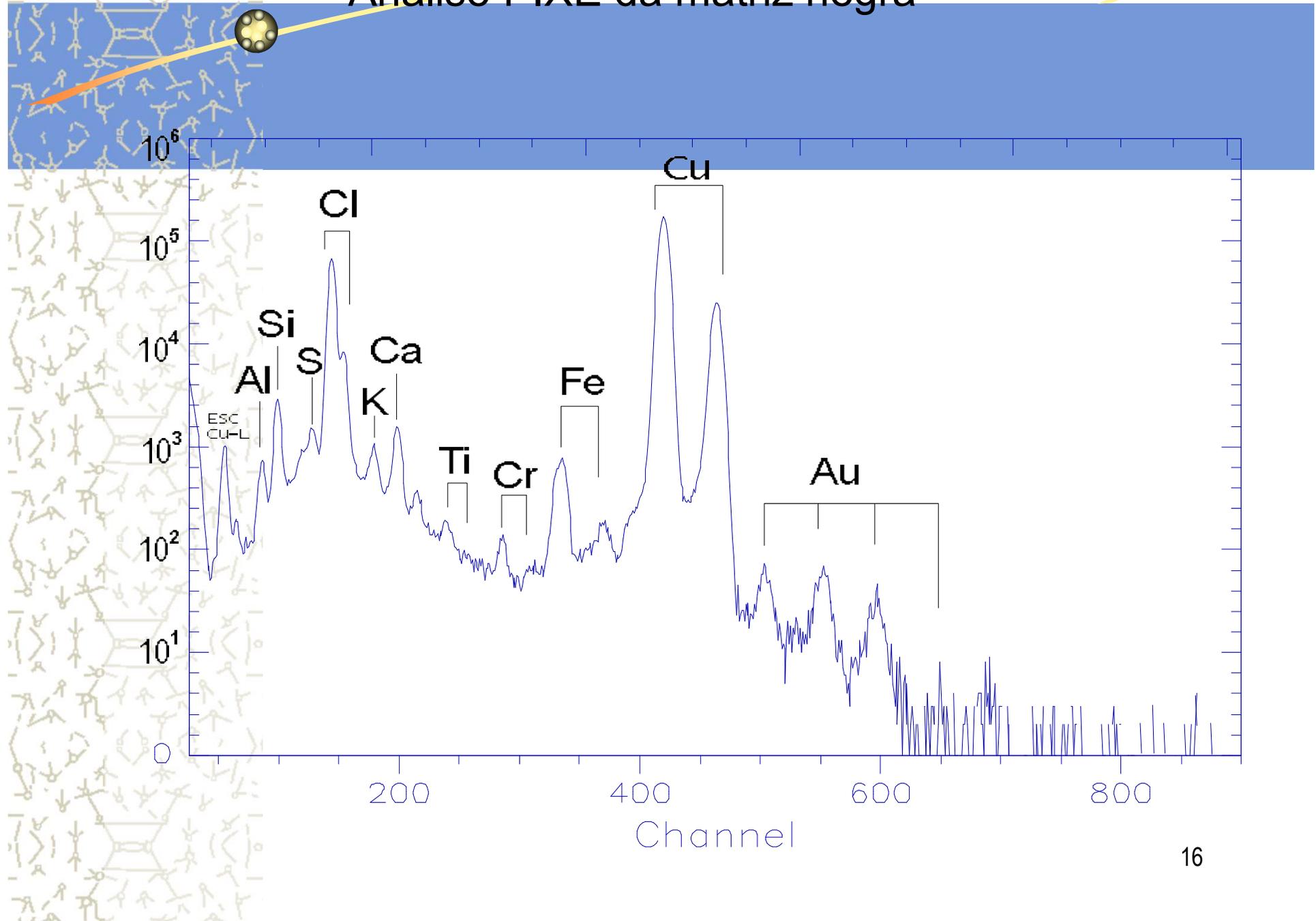
a de

of.
ão

Análise PIXE da mancha dourada

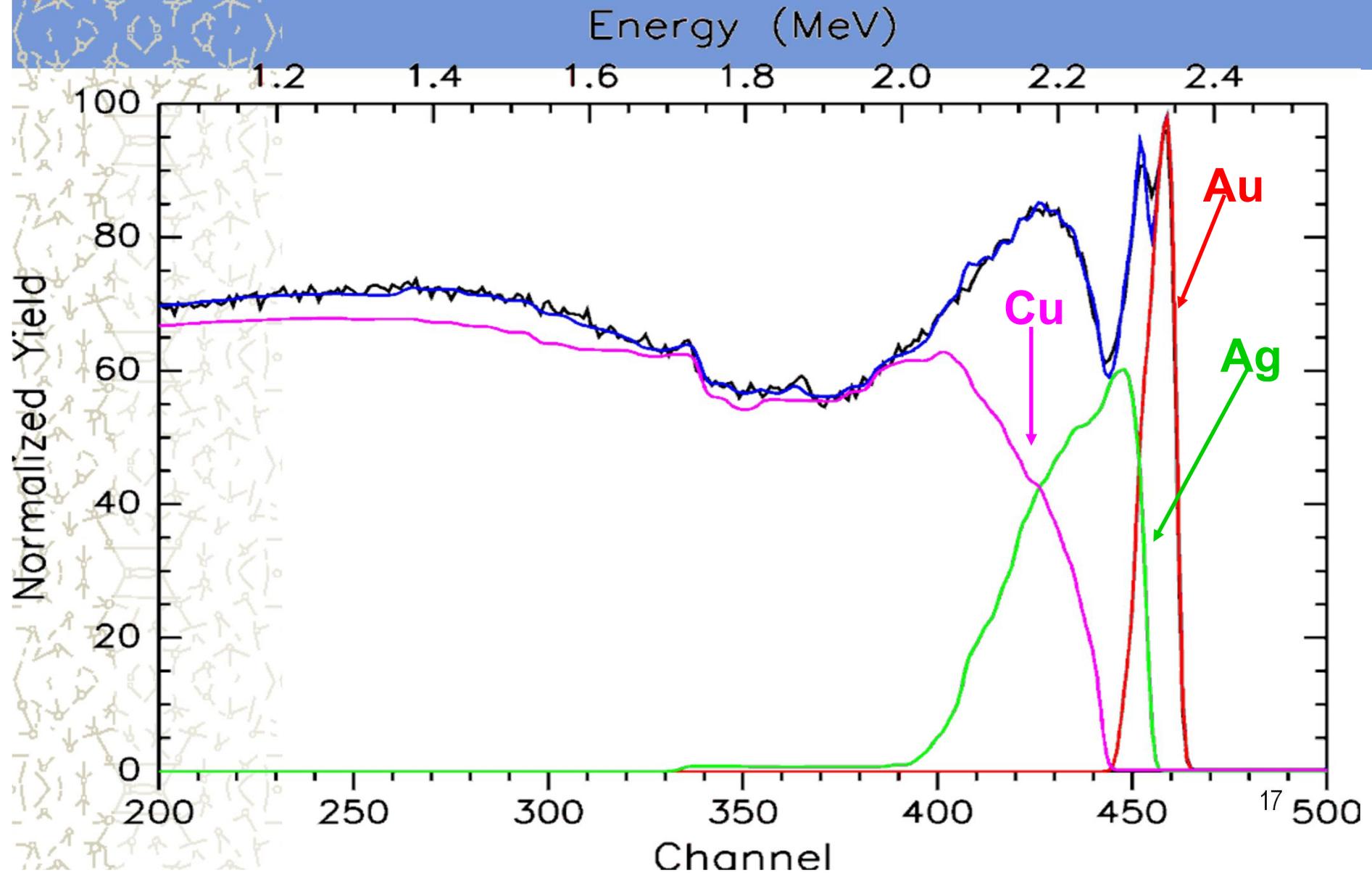


Análise PIXE da matriz negra



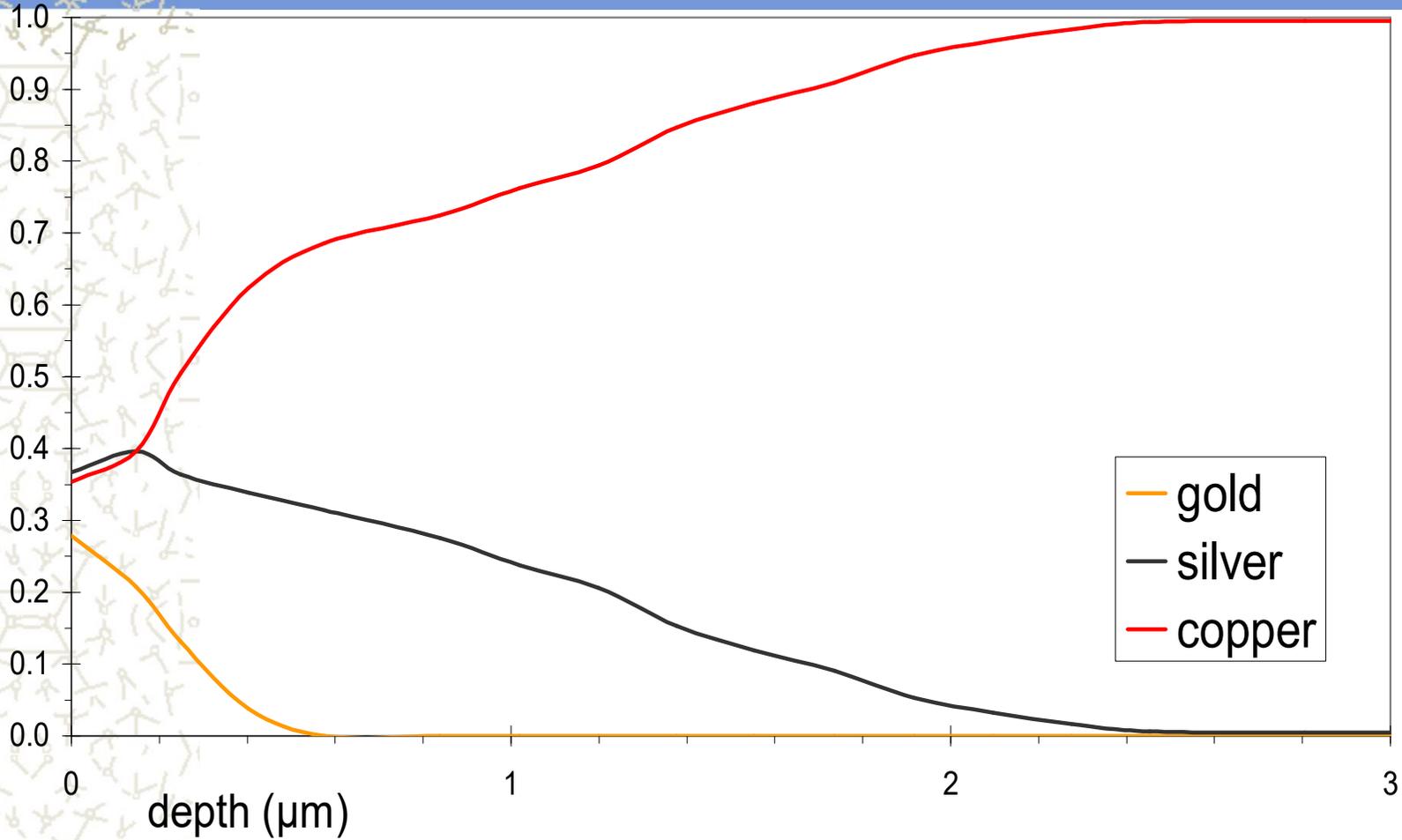
Espectro RBS da mancha dourada e sua simulação teórica

 feixe de H^+ , 2,4 MeV (alcance $\sim 20 \mu m$)



Composição relativa da “mancha dourada”

relative concentration

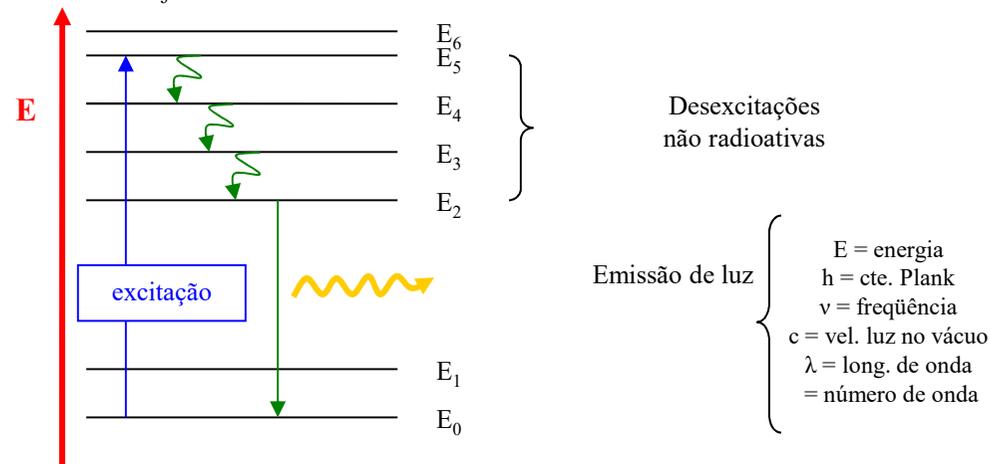
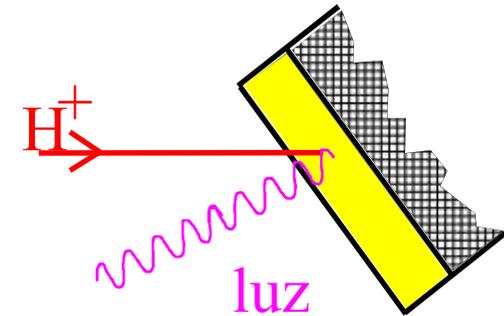


Método IOL

(Ion Luminescence = Luminescência com Ions)

Produção de luz

- Ionização dos átomos da amostra devido a energia depositada na irradiação
- Recombinação dos elétrons e átomos ionizados.
- Desexcitação e emissão de luz

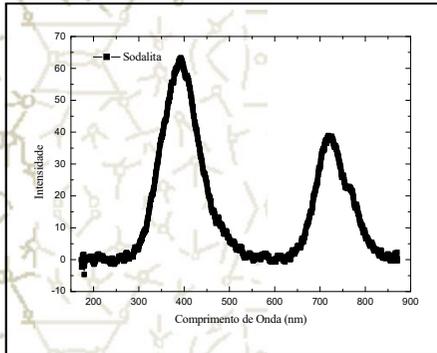


A luminescência pode ser causada pelo próprio material da amostra (intrínseco) ou por impurezas presentes (extrínseco)

Método IOL

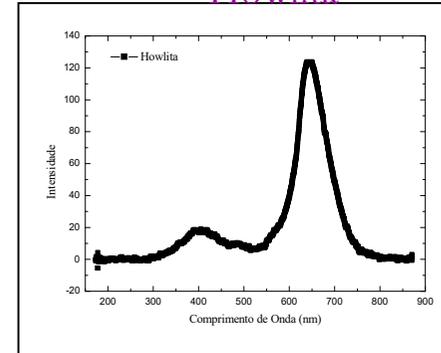
(Medidas no UNAM – Jessica F. Curado)

Sodalita

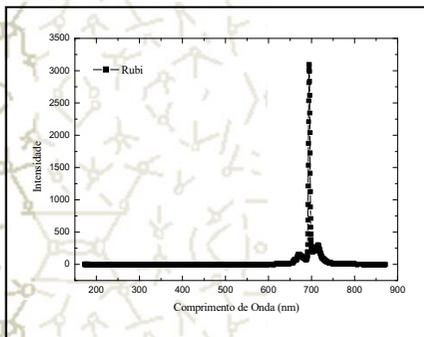


Mn, Zn

Howlita

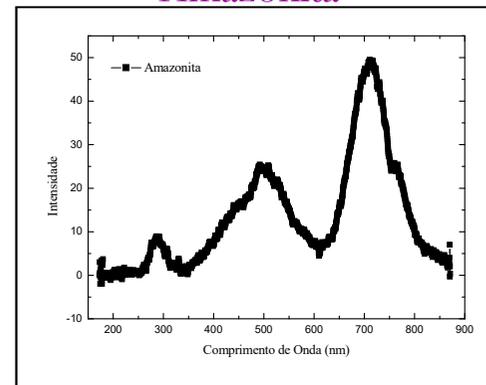


Rubi

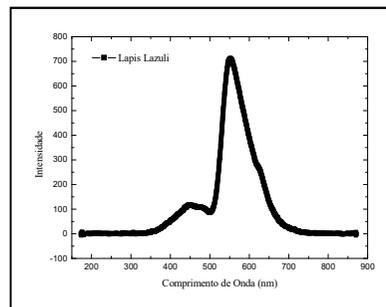


Cr

Amazonita



Lápis-Lazúli

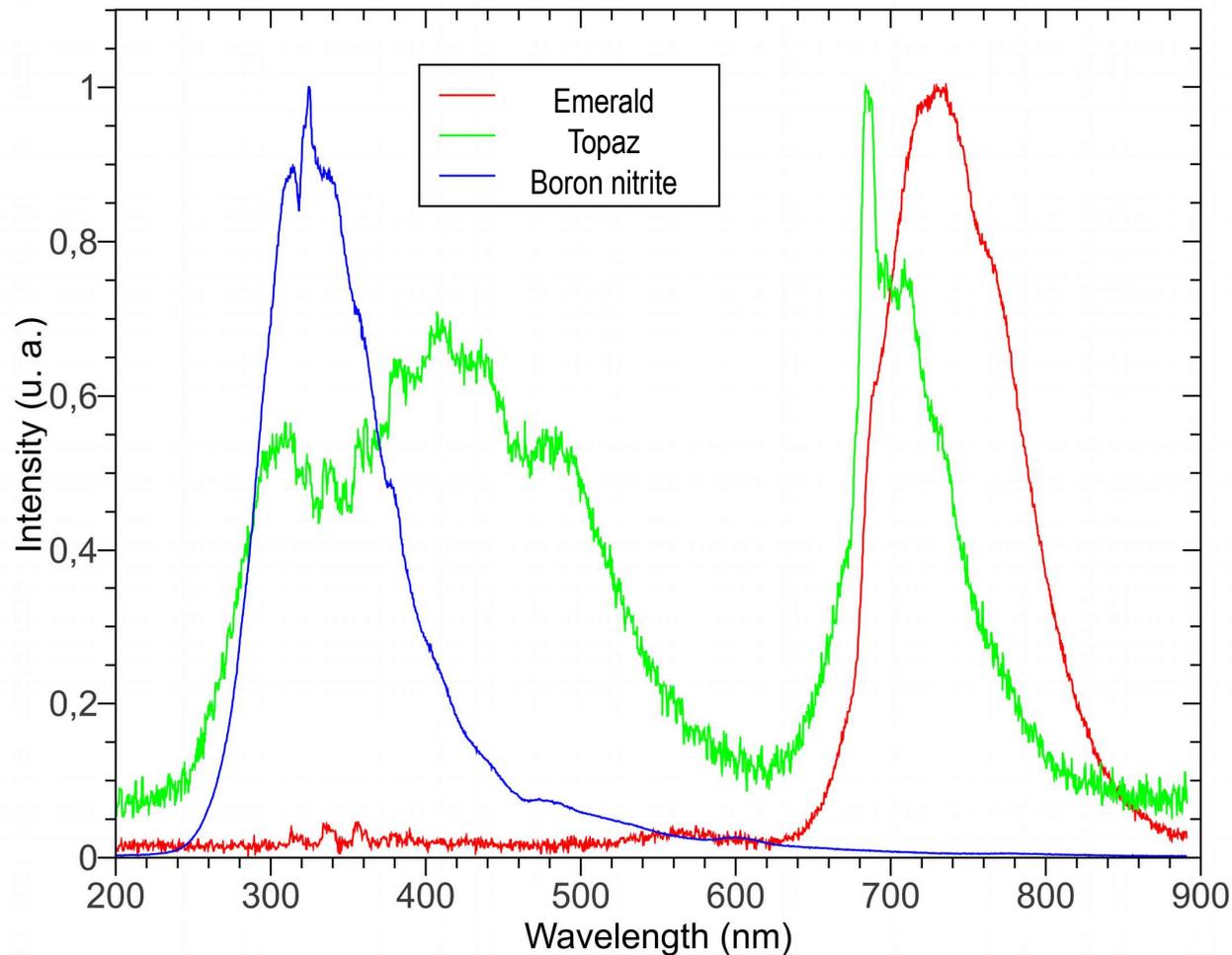


Applications

What more kind of studies can be done with external beam ?

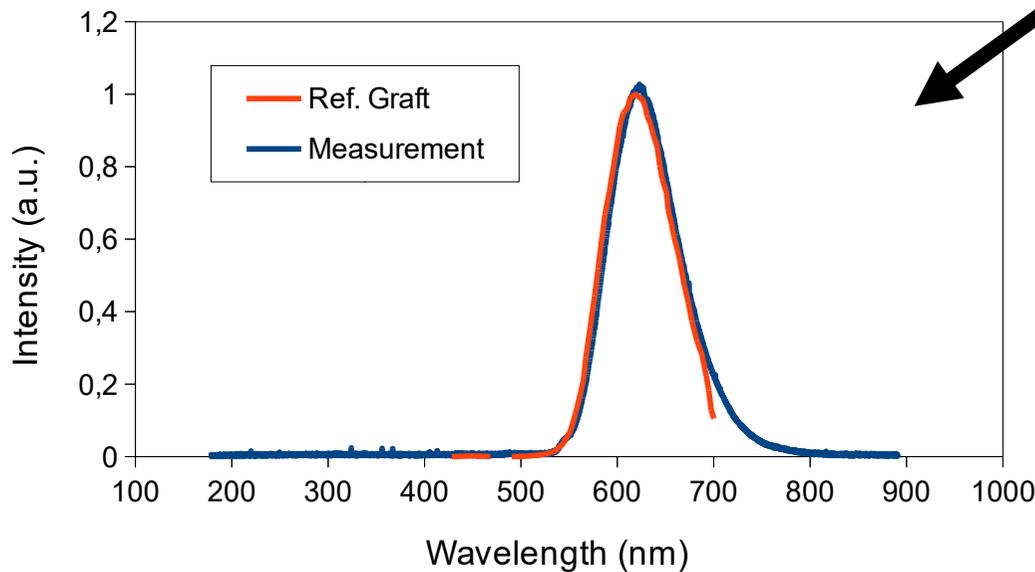
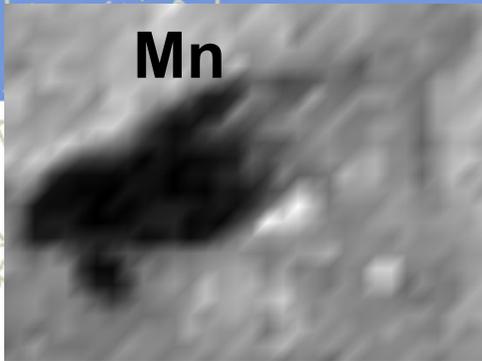
Ion Beam Luminescence – IBIL

Photo-spectrometer installed
in one port.





Estudos em Paleontologia (Paleometria) Mapas dos Fósseis



Fotografia de um Mosaico com IOL

Matriz do fóssil foi determinada como Calcita (CaCO_3) com dopante Mn^{2+} usando as informações de IOL [Graft-1998].

M. Graft, Spectrochimica Acta Part A 54 (1998) 2163–2175.

Dr. Tiago F. Silva
e equipe técnica do LAMFI

Aplicações

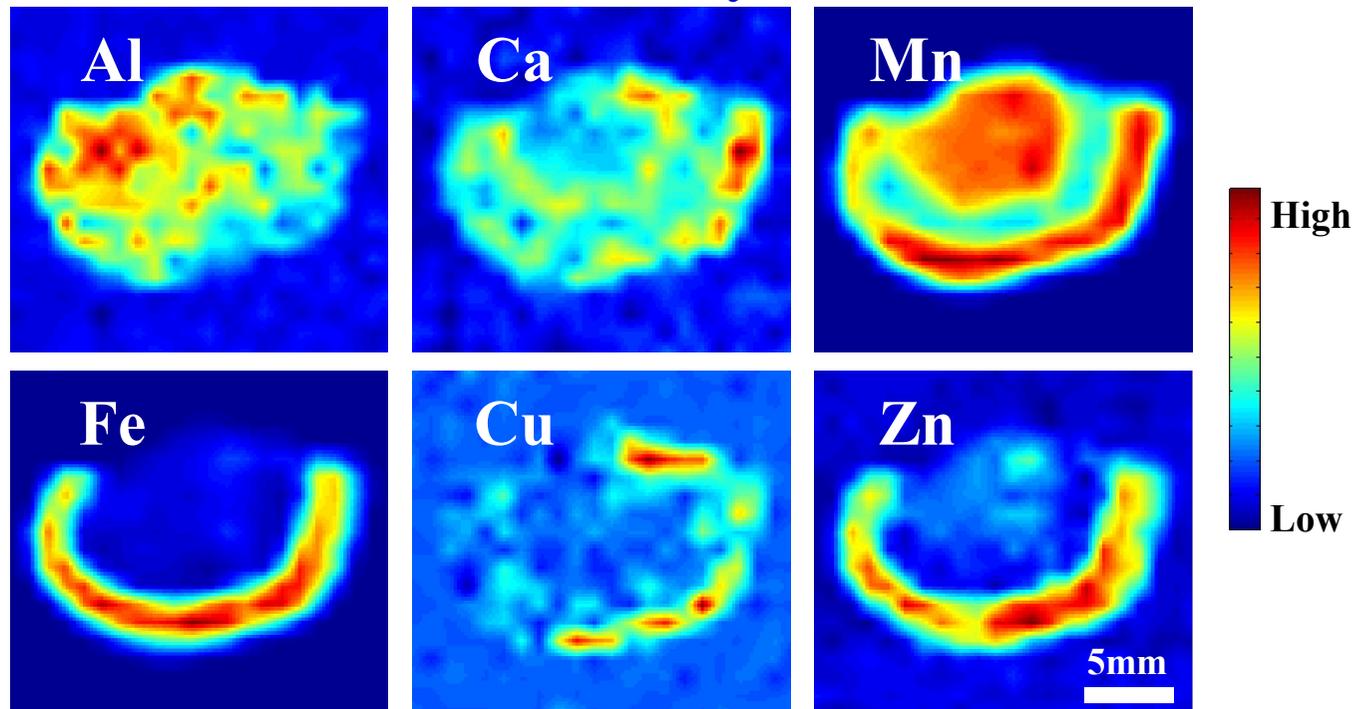
Geological studies – Tourmaline maps

Database of Brazilian rocks

Watermelon Tourmaline



J. F. Curado in Collaboration with Geoscience
Institute of the University of São Paulo and
BAM/Bessy II



Applications

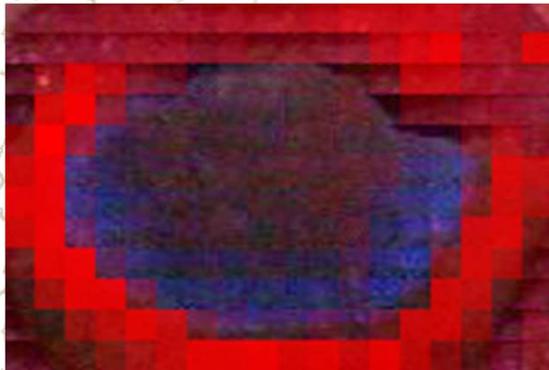
Geological studies – Tourmaline maps

Mosaic IBIL photograph

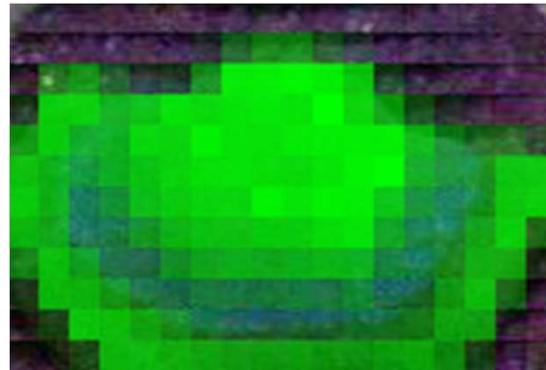


5mm

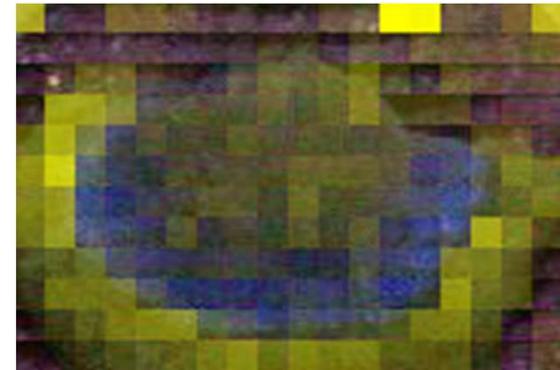
Indexed images may help in the study of distribution of elements more accurately



Fe



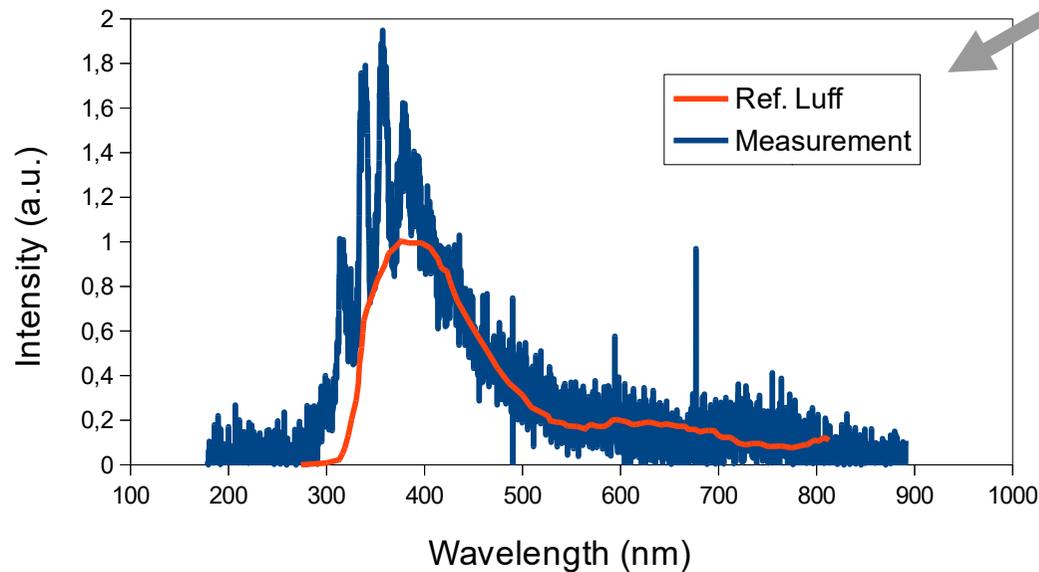
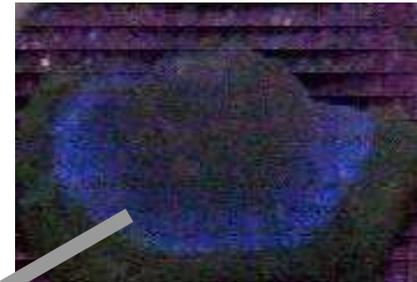
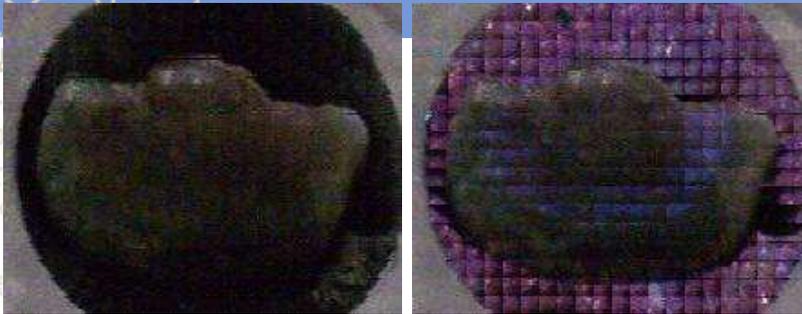
Mn



Zn

Applications

Geological studies – Tourmaline maps



B.J. Luff, J.Phys.: Condens. Matter 2 (1990) 8089-8097.

The blue region was determined as pure quartz (SiO_2) using IBIL [Luff-1990]

LAMFI Laboratório para Análise de Materiais por Feixes Iônicos

1.7 MV NEC (5SDH) Pelletron tandem; fontes RF/Rb para feixe de He^- e SNICS II para H^- , Li^- , O^- , Si^- .

Arranjo de feixe externo

arranjo para análises RBS em vácuo

Arranjo PIXE com 2 Si(Li) e porta amostras com 18 pos.

08.09.2014 10:1

Análise em ar (sem necessidade de vácuo);

Foco = 5 mm, volume sensível $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$

Autofoco para tratar amostras rugosas;

Aquisição multi-paramétrica:

(luz, raios X, raios gama, prótons, alfas, colorimetria)

Mesa XYZ amplo alcance (60cm) e alta precisão ($\pm 5 \mu\text{m}$)

X-ray detector

Amptek XR-100CR
12.5- μm Be window
4.4-mm² x 500- μm detection volume
145-eV resolution @ Fe- α

Light spectrophotometer

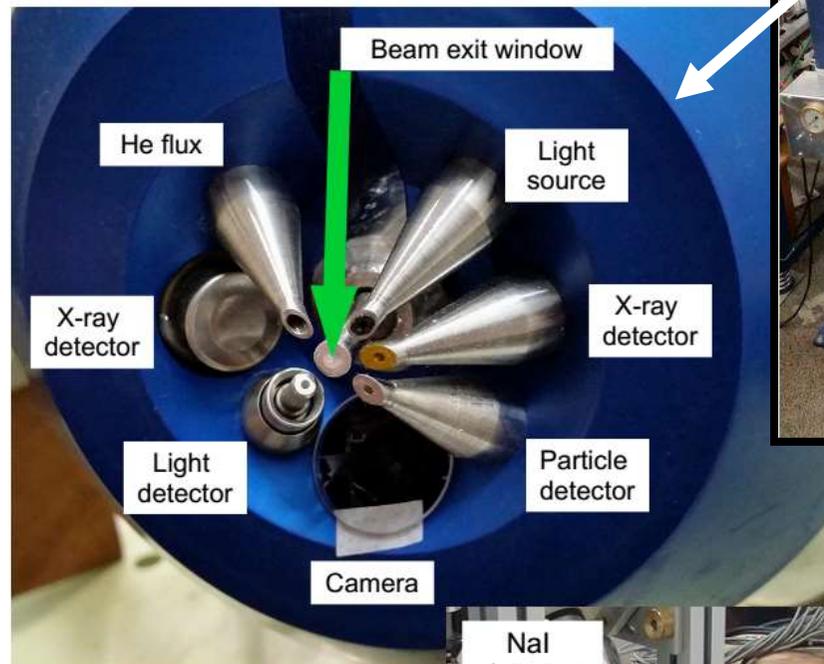
Ocean Optics USB4000
200-1100nm Optical range
10-nm FWHM resolution
3648 pixels/16 bits ADC
1000- μm aperture

Particle detector

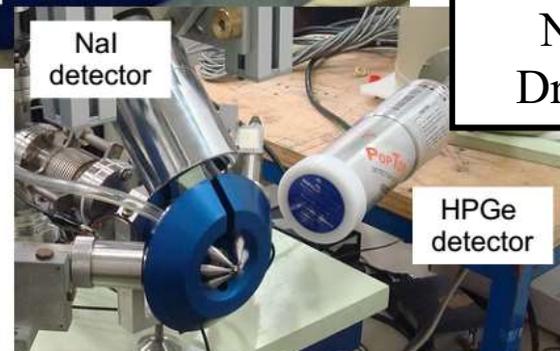
Camberra
50-mm² active area
100-mm depletion depth
12-keV resolution
(7-mm air/12- μm kapton foil)
~70-keV final resolution

HP-Ge plannar detector

Ortec GLP-10180/07P4
130- μm Be window
80-mm² x 7-mm detection volume
180-eV resolution @ 5.9-keV



Projetado e
construído no IFUSP
com recursos do
NAP-NAFNA
Dr. Tiago Fiorini



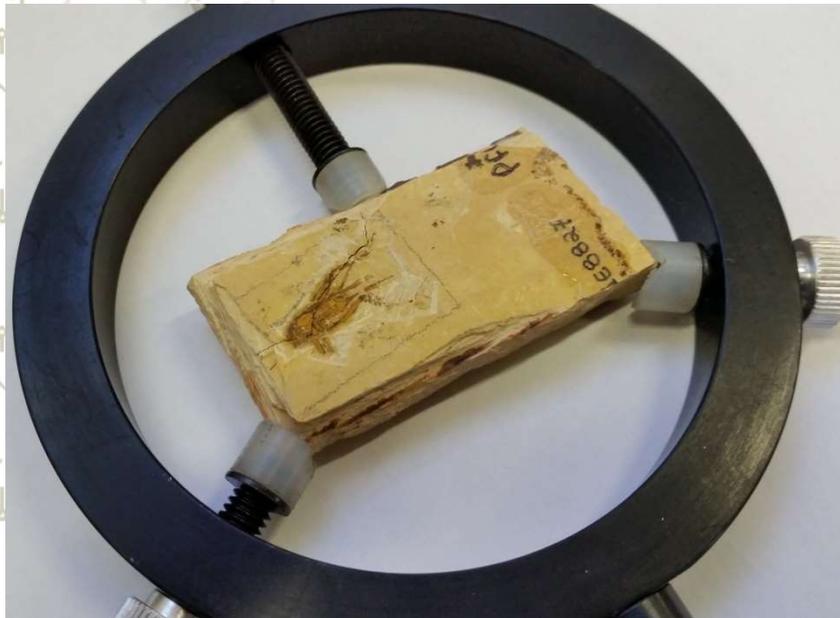


Novas inovações neste tema



Fazer mapas da distribuição química dos elementos (escala milimétrica)

Sistema de feixe externo do LAMFI +
mesa robotizada para análise de fósseis



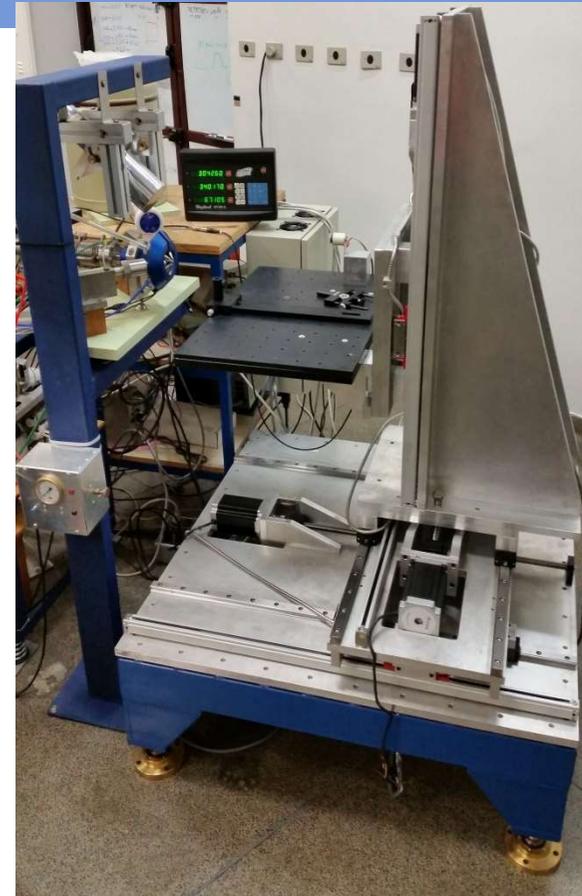
Estudos em Paleontologia (Paleometria) Mapas dos Fósseis

Gabriel Osés

Prof. Setembrino Petri

Prof. Mírian Liza Alves Forancelli Pacheco

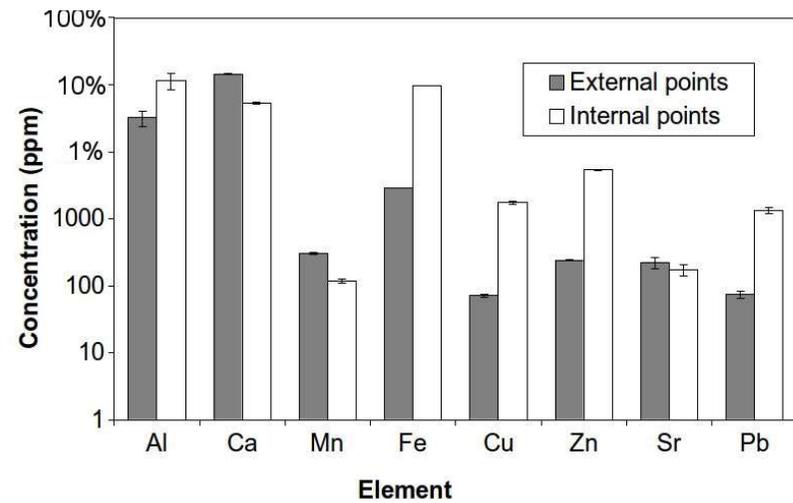
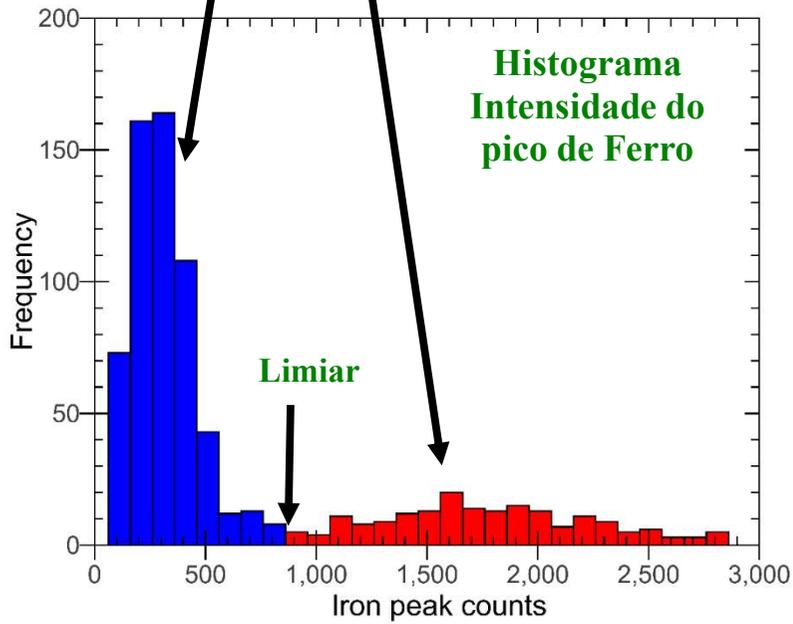
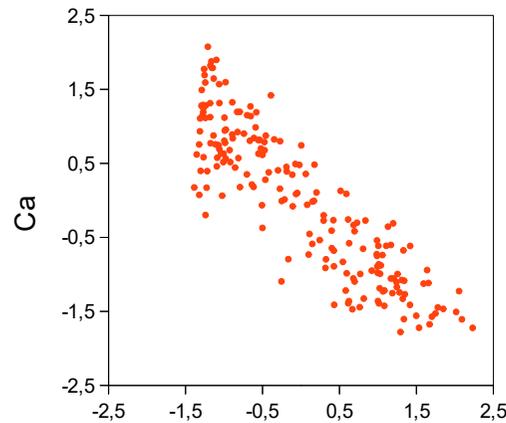
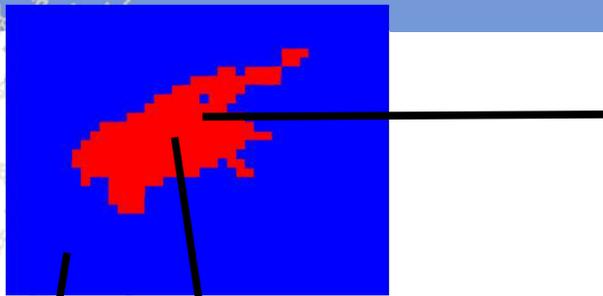
Instituto de Geociências - USP



*Dr. Tiago F. Silva
e equipe técnica do LAMFI*

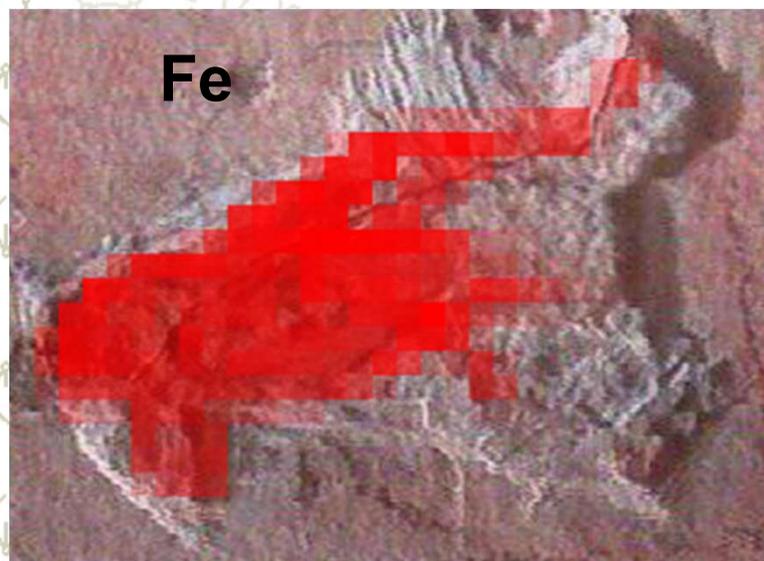
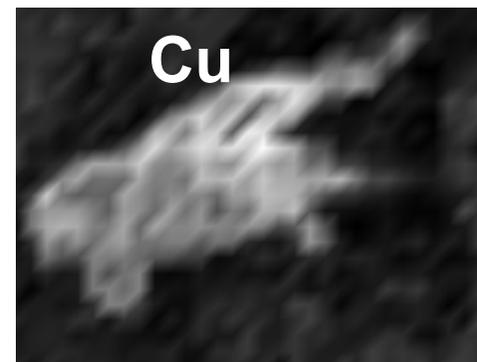
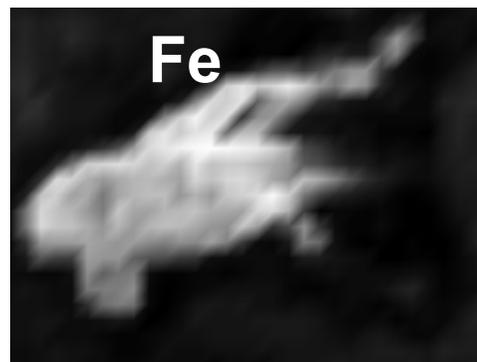
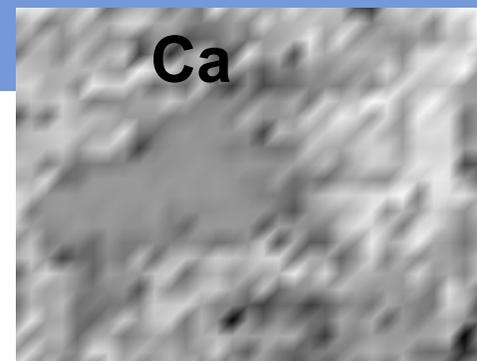
Aplicações

Estudos Paleontológico – mapas de Fósseis





Estudos em Paleontologia (Paleometria) Mapas dos Fósseis



5mm

*Dr. Tiago F. Silva
e equipe técnica do LAMFI*

5mm

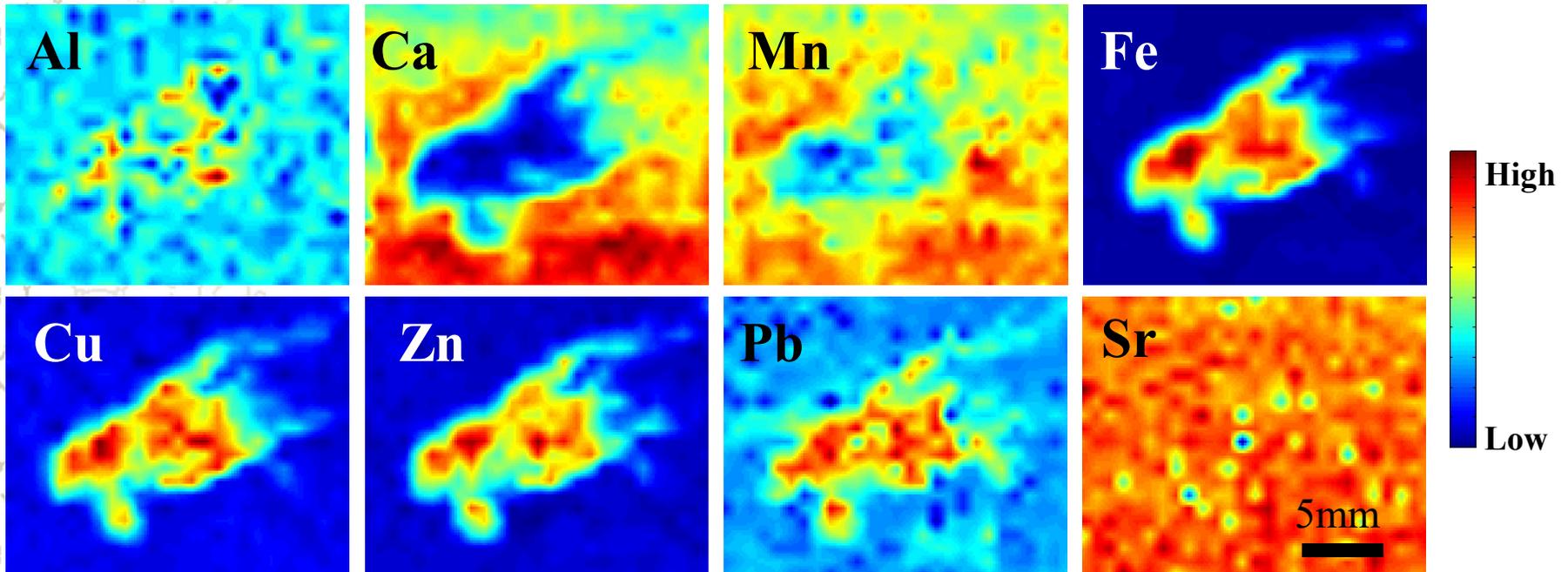
Applications

Paleontological studies – Fossil maps

Investigation : the action of micro-organisms in fossil preservation

**Fossil in Calcite found in bottom of a lake
Low concentration of oxygen and high concentration of minerals**

Study : Organic material replaced by elements like Fe, Cu and Zn



Sistematização das técnicas de análise

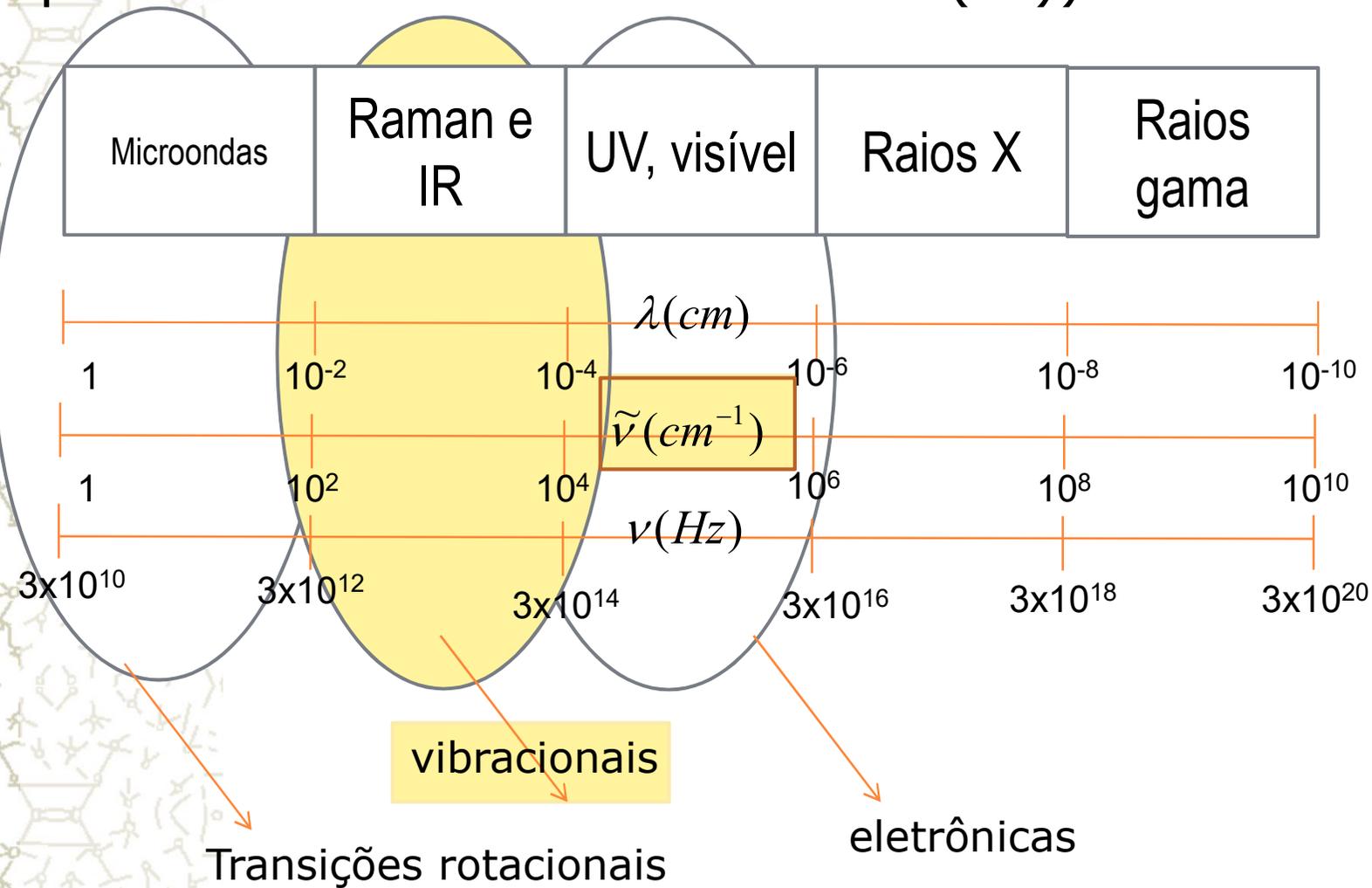
Técnica	"in situ"	especificidade	resolução espacial	sensibilidade	interferencia
Microscopia Raman	sim	excelente (molecular)	excelente	excelente	pouca
XRD	não	boa (molecular)	pobre	aumenta como número atômico	pouca
SEM-EDX	não	boa (elementar)	excelente	boa	sem
XRF	sim	boa (elementar)	boa	boa	pouca
PIXE/PIGE	sim	boa (elementar)	pobre	boa	sem
IR	sim	boa (molecular)	fraca	boa	ruim
UV-VIS	sim	pobre (molecular)	fraca	boa	fraca
Microscopia ótica	sim	moderada (elementar e molecular)	boa	fraca	sem

Programa

- **Capítulo 5 – Análises composicionais e estruturais**
 - Princípios Básicos das técnicas de infravermelho, Raman e Difração
 - Espectrometria Raman
 - Espectrometrias de Infravermelho com Transformada de Fourier
 - Estrutura cristalina e Difração
 - Aplicações
- **Capítulo 6 - Ativação Neutrônica e Análises Isotópicas**
 - Princípios Básicos da técnica de ativação neutrônica
 - Separação isotópica e análises
 - Aplicações nas análises de objetos
- **Capítulo 7: Métodos de Datação**
 - Dendocronologia
 - Datação com radiocarbono
 - Termoluminescência
 - Espectroscopia de Massa com aceleradores
 - Aplicações nas análises de objetos

Espectroscopia Raman e IR

Particularmente estamos interessados nas transições vibracionais (observadas através do espectro Raman ou infravermelho (IR))

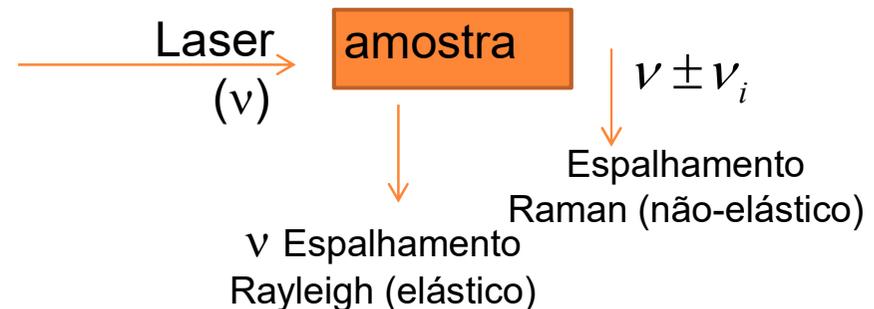


As transições vibracionais podem ser observadas através do espectro infravermelho (IR) ou Raman

Origem física é diferente

Espectro Infravermelho (absorção)
- são originados por fótons na região de IR que são absorvidos por transições entre dois níveis vibracionais das moléculas em um estado eletrônico fundamental.

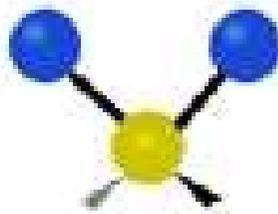
Espectro Raman (espalhamento)
- tem sua origem na polarização eletrônica causada por luz: UV, visível ou IR próximo.



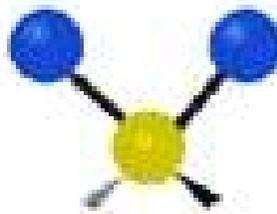
Espectroscopia Raman é baseada na detecção de luz espalhada. É uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz (laser de ν) que ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente

Modos de excitação molecular

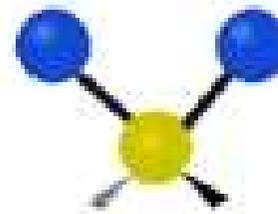
Fornecem uma ferramenta espectroscopia para analisar os componentes moleculares dos materiais principalmente os pigmentos



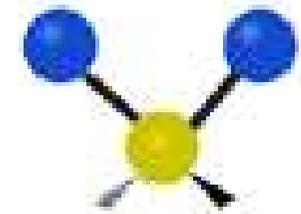
stretching



bending

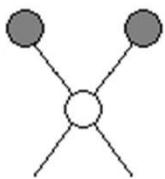


scissoring

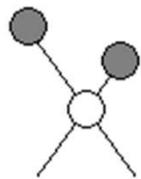


twisting

Stretching vibrations

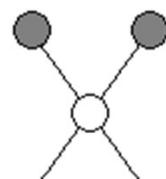


Symmetric

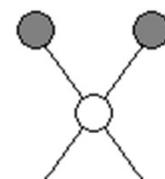


Asymmetric

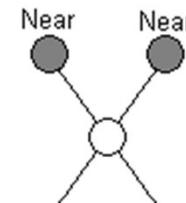
Bending vibrations



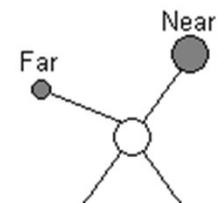
In-plane rocking



In-plane scissoring



Out-of-plane wagging



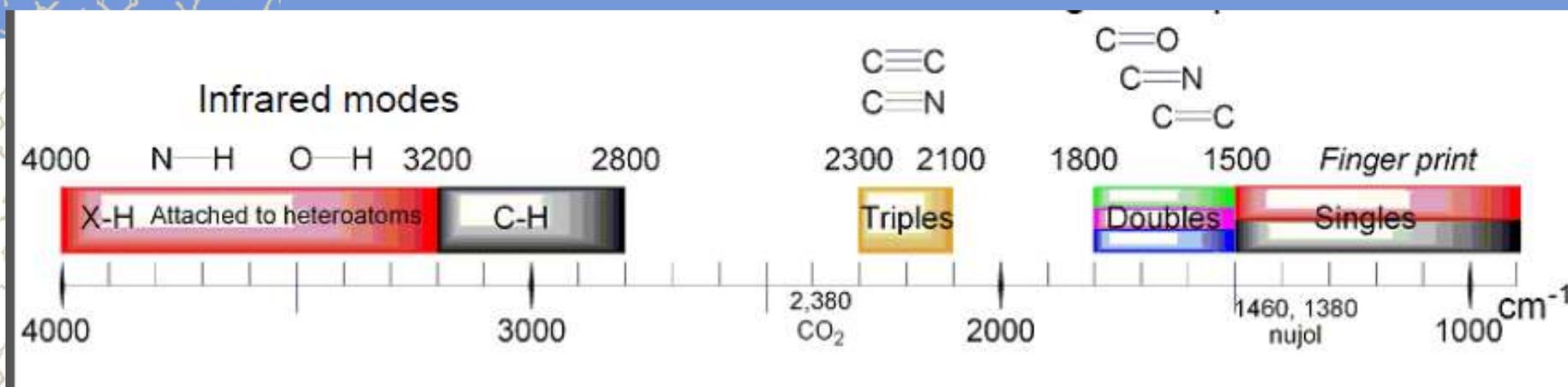
Out-of-plane twisting



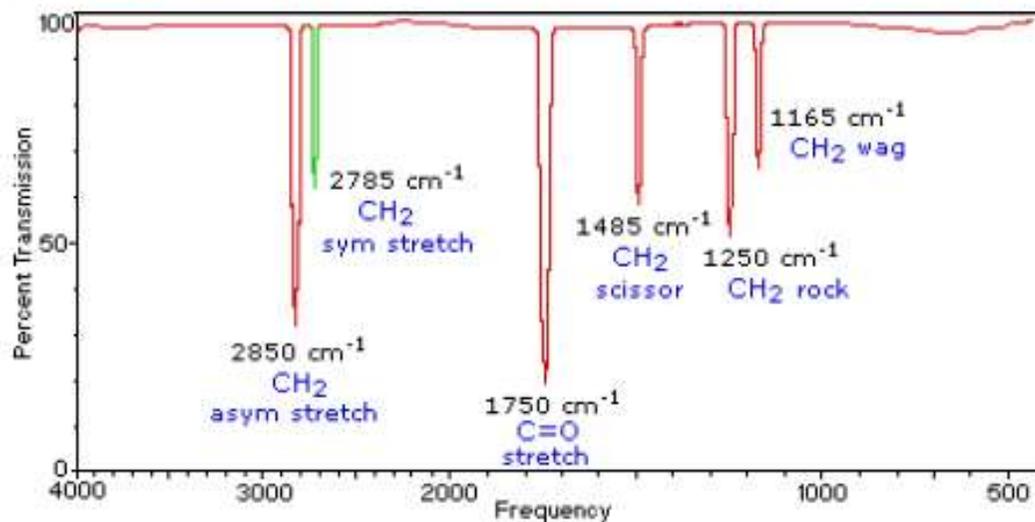
Commonly Used Blue Inorganic Pigments

Pigment	Chemical Name	Formula	Date ^a
Azurite	Basic copper(II) carbonate	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	min.
Cerulean blue	Cobalt(II) stannate	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	1821
Chinese blue	Barium copper(II) silicate	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$	ca 480 BC
Cobalt blue	Cobalt(II)-doped alumina glass	$\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$	ca 1550 Ming dynasty
Egyptian blue	Calcium copper(II) silicate	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	ca 3100 BC
Fluorite (and antonozite)	Calcium fluoride (purple)	CaF_2	min.
Lazurite (from lapis lazuli)	Sodalite + sulfur radical anions	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]S_n$	min. 1828
Manganese blue	Barium manganate(V) sulfate	$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2 + \text{BaSO}_4$	1907
Maya blue	Palygorskite/indigo/nano-material	$\text{Mg}_2(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, etc.	Mayan
Phthalocyanine blue /Winsor blue	Copper(II) phthalocyanine	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$	1936
Posnjakite	Basic copper(II) sulfate	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	min.
Prussian blue	Iron(III) hexa-cyanoferrate	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	1704
Smalt	Cobalt(II) silicate	$\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$	Earlier than 1500
Vanadium blue	Vanadium(IV)-doped zircon	$\text{ZrSiO}_4(\text{V}(\text{IV}))$	1950?
Verdigris	Basic copper(II) acetate	$2\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Corrosion product
Vivianite	Iron(II,III)-phosphate	$\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	min.

Espectroscopia infravermelho

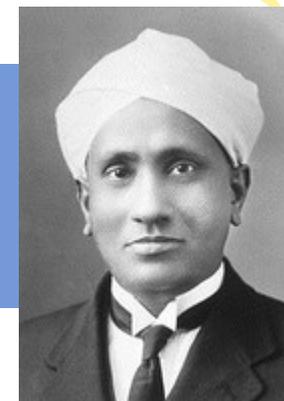


Infrared light reflects different modes of vibration & rotation of molecules



Espectro Raman

- Primeiro postulado por Smekal em 1923
- Dr. Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) foi o primeiro a observar o espalhamento Raman em 1928
- Raman ganhou o prêmio Nobel de Física em 1930



No espalhamento Rayleigh (elástico), a interação da molécula com o fóton **não provoca mudanças** nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula. *Assim as frequências da luz incidente e espalhada são as mesmas.*

No espalhamento não-elástico entre o fóton incidente e a moléculas **há mudança nos níveis das energias** vibracionais e ou rotacionais por um incremento (ΔE), e é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa variação de energia.

Lei de conservação de energia: as energias dos fótons incidente e espalhado são diferentes

$$V_{incidente} \neq V_{espalhado}$$

History

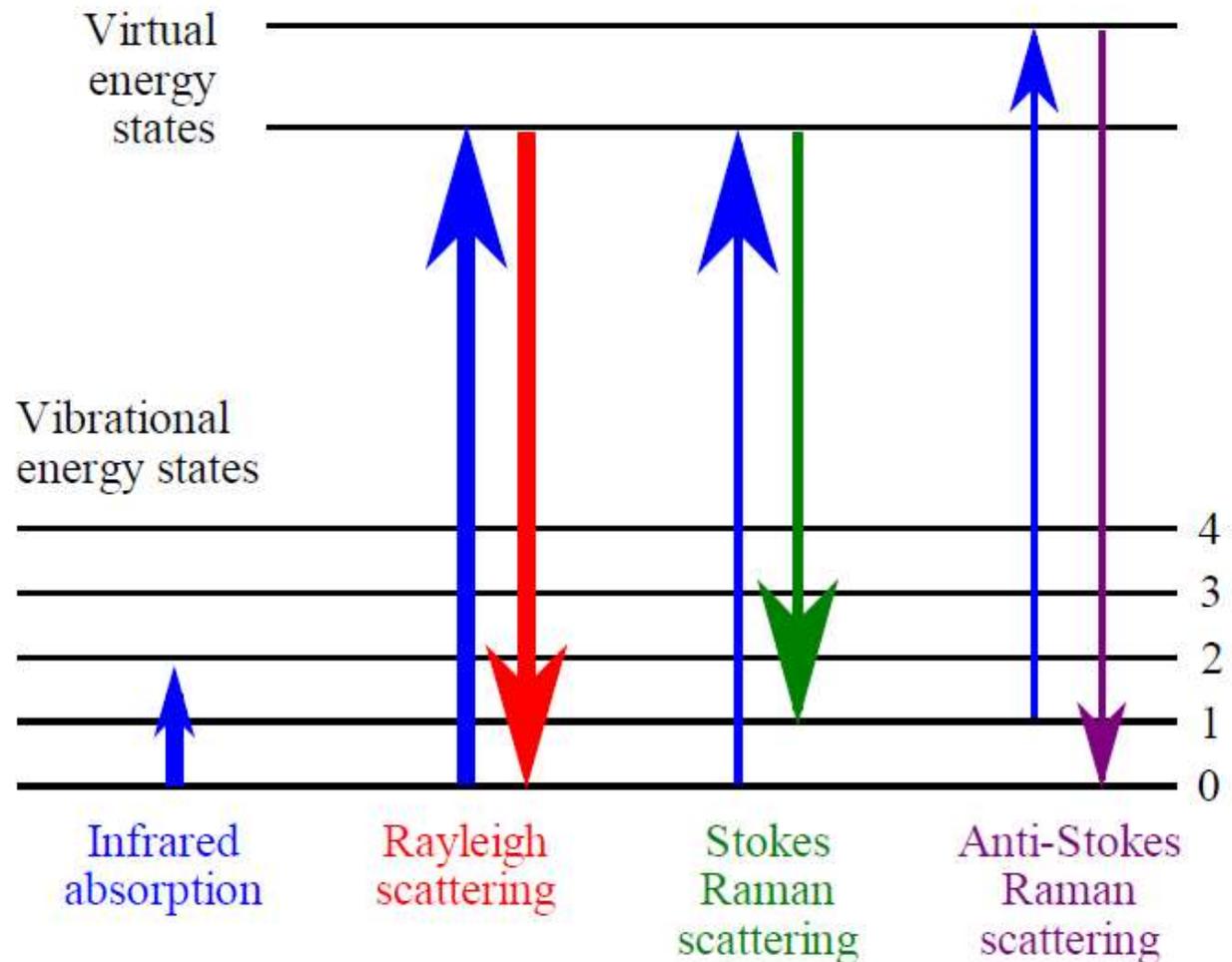
	1900	
	1910	Studies on scattering of light
	1920	Prediction of the Raman effect Discovery of the Compton effect Discovery of the Raman effect
	1930	Notions on the use of the Raman effect for chemical analyses
Double monochromator Raman grating spectrometer	1940	
	1950	Resonance Raman spectra
	1960	First laser Raman spectra Stimulated Raman effects Hyper Raman spectra
Invention of the CCD	1970	Basic principles of Raman microscopy Surface-enhanced Raman scattering
	1980	FT-Raman spectroscopy with NIR excitation First use of CCD detectors for Raman spectroscopy
	1990	
	2000	

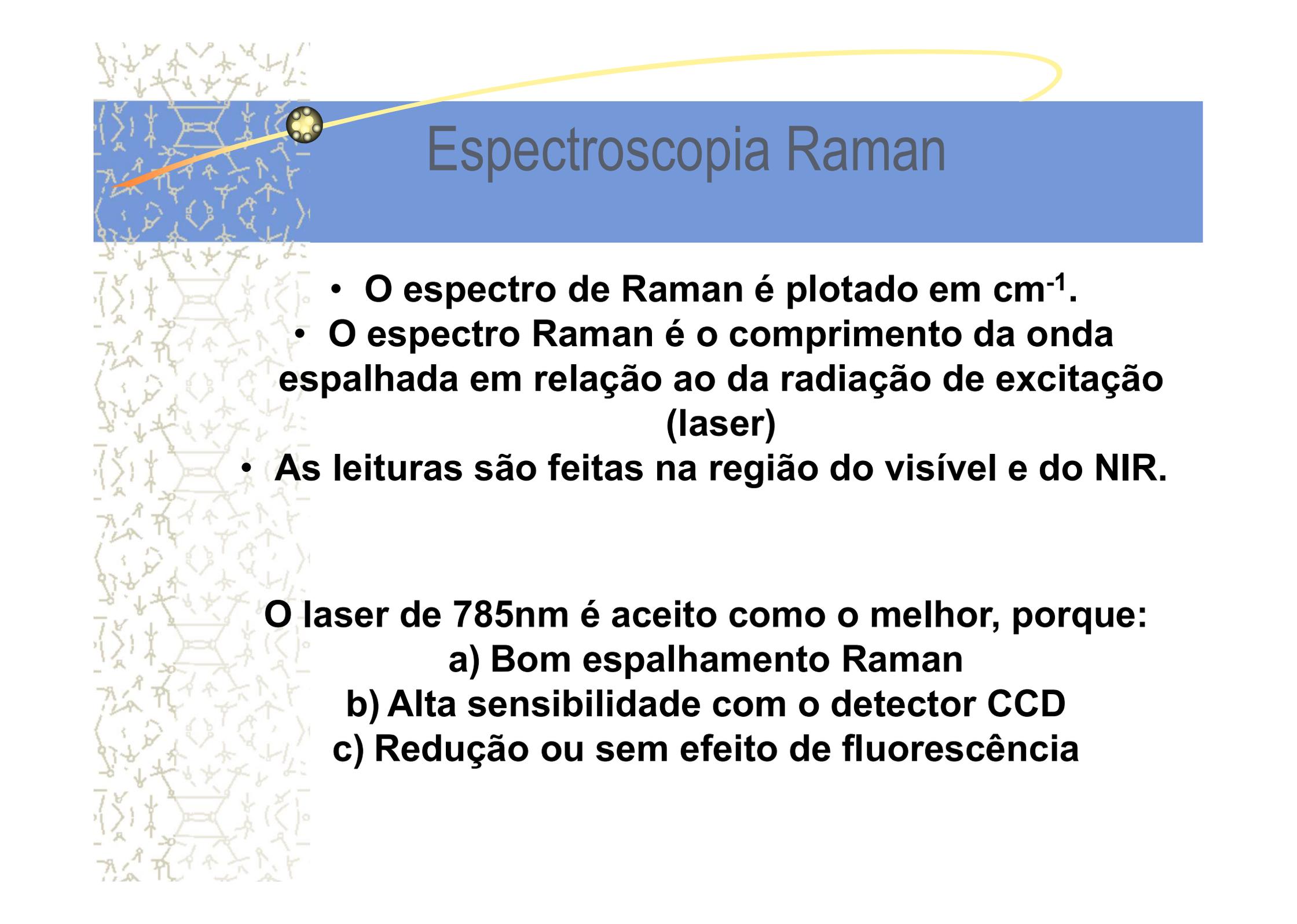
Se a molécula absorve energia ΔE é positiva, $\nu_{incidente} > \nu_{espalhado}$, estas são as linhas Stokes do espectro (regra de Stokes de fluorescência, $\nu_{incidente} > \nu_{fluorescência}$)

Se a molécula perde energia, ΔE é negativa, $\nu_{incidente} < \nu_{espalhado}$, linhas

Anti-Stokes do espectro.

Desafio está em filtrar a transição fraca do sinal Raman do sinal forte da transição do espalhamento Rayleigh





Espectroscopia Raman

- O espectro de Raman é plotado em cm^{-1} .
- O espectro Raman é o comprimento da onda espalhada em relação ao da radiação de excitação (laser)
- As leituras são feitas na região do visível e do NIR.

O laser de 785nm é aceito como o melhor, porque:

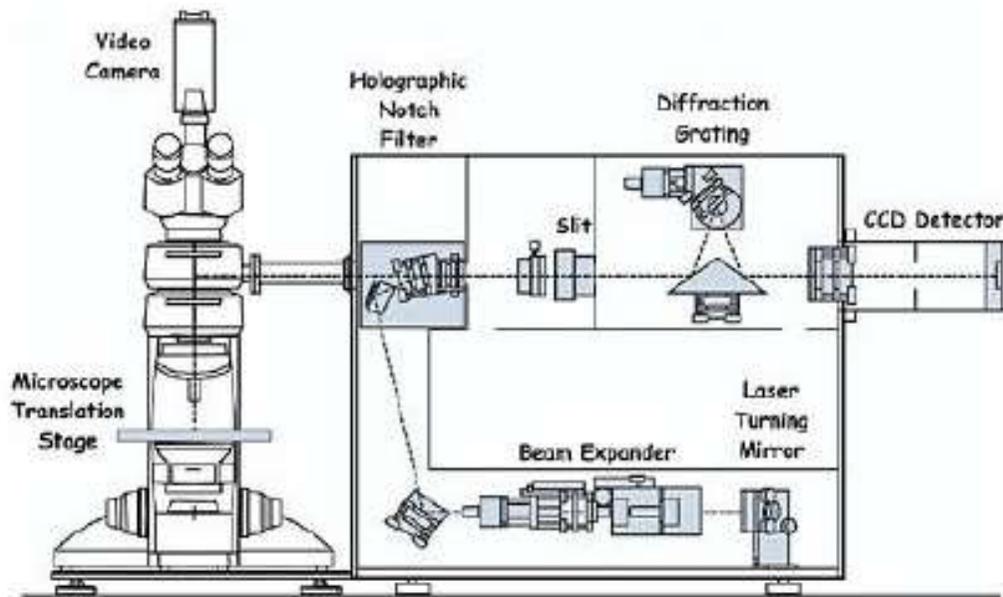
- a) Bom espalhamento Raman**
- b) Alta sensibilidade com o detector CCD**
- c) Redução ou sem efeito de fluorescência**

Espectroscopia Raman

- ▶ É uma técnica complementar ao infravermelho
- ▶ Assim como o infravermelho, o espectro Raman pode ser usado para identificação (“finger print”)
- ▶ Fornece informações sobre vibrações homo – nucleares simétricas como os estiramentos $-C=C-$ e $-S=S-$ que são fracas ou inativas no infravermelho
- ▶ Os anéis aromáticos possuem bandas fortes
- ▶ As amostras precisam de pouca ou nenhuma preparação
- ▶ É uma técnica não destrutiva. Analise “in situ”
- ▶ O vidro é um bom material para ser usado como janela para medidas por Raman
- ▶ Não requer acessórios especiais
- ▶ Não há interferência de umidade



Instrumentos Raman



O laser fornece uma fonte de excitação de fótons monocromático. Fótons emitidos são opticamente focados em rede de difração para análise espectroscópica e são registrados por um detector CCD

A análise microscópica possui resolução de $\sim 0,5\mu\text{m}$
Amostras precisam ter no mínimo o tamanho de $\sim 5 \times 10^{-7} \text{mm}^3$ ou 10^{-9}g

USP



Equipamento Raman Enwave Optronics Inc. – Irvine, USA



EZRaman®-I-Dual-G *Laser 785nm e 532nm*



785 nm (6 cm^{-1} resolução com espectro no intervalo de 100 até 2200 cm^{-1}) e o laser de 532nm (6.5 cm^{-1} resolução com espectro no intervalo de 100 até 3100 cm^{-1}).