

INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



AULA 8

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>

13 de junho de 2017

DISCIPLINA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES EM MUSEOLOGIA

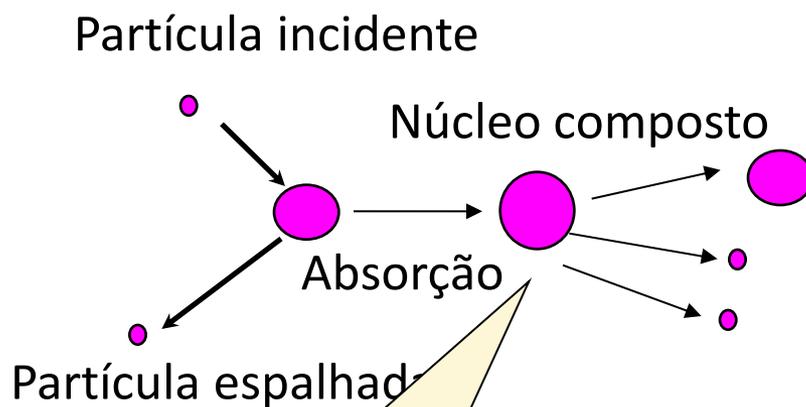
Programa

- **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

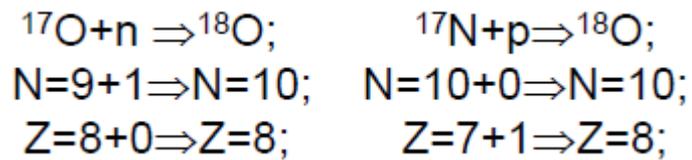
Do átomo para o núcleo

Reações Nucleares

Em uma reação nuclear dois núcleos se combinam formando um terceiro núcleo

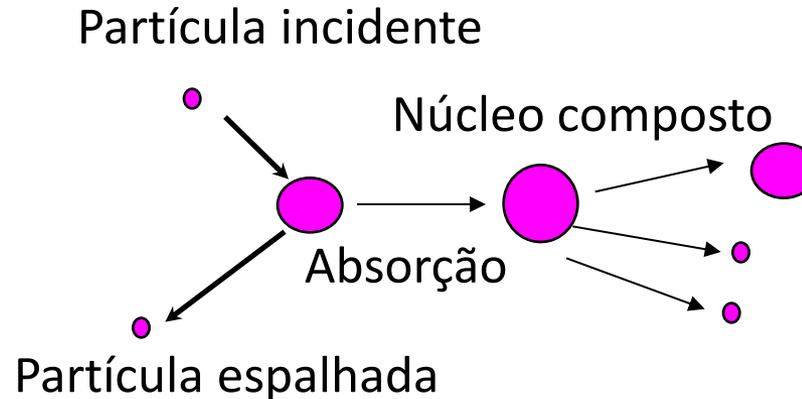


Formação de um núcleo composto e depois o seu decaimento

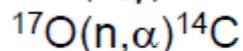
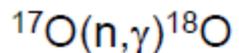


Do átomo para o núcleo

Reações Nucleares



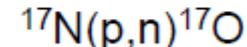
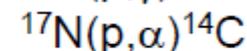
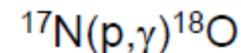
O decaimento do núcleo composto é por emissão de partículas ou radiação (gama) até o estado fundamental ou se quebra emitindo partículas leves (alfas) e resultando em um outro núcleo



capture reaction

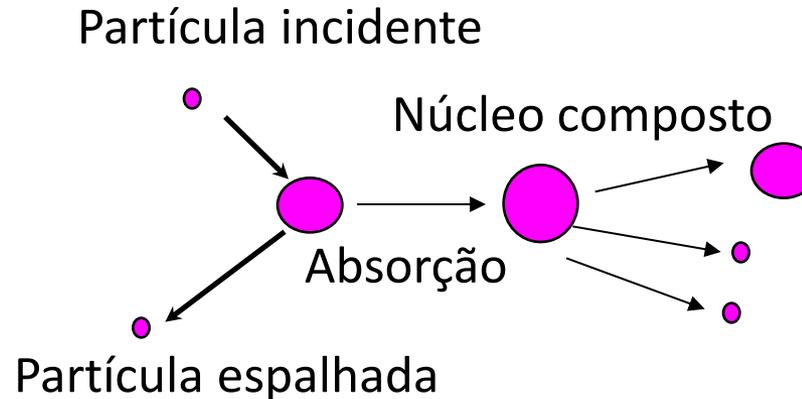
transfer reaction

charge exchange

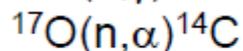
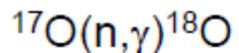


Do átomo para o núcleo

Reações Nucleares



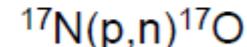
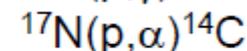
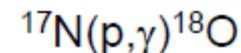
O decaimento do núcleo composto é por emissão de partículas ou radiação (gama) até o estado fundamental ou se quebra emitindo partículas leves (alfas) e resultando em um outro núcleo



capture reaction

transfer reaction

charge exchange

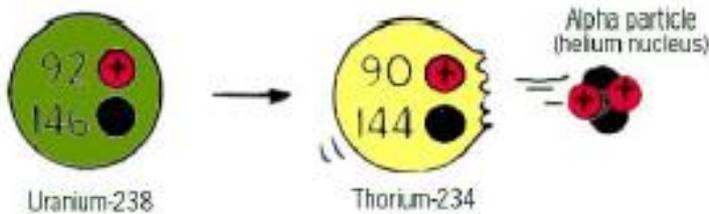


Do átomo para o núcleo

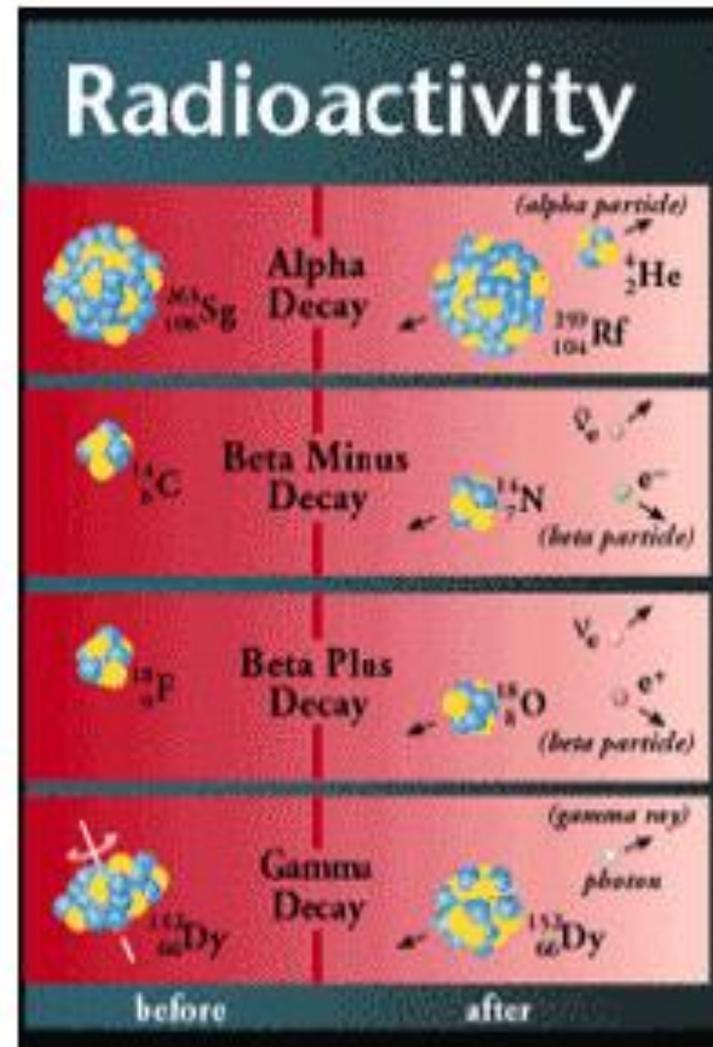
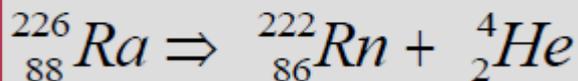
Decaimento Nuclear

O decaimento do núcleo composto pode ocorrer por vários processos: por emissão de partículas ou radiação (gama) até o estado fundamental

Decaimento alfa



Alpha particle $\alpha = {}^4_2\text{He}$



Radioactivity

- Alpha Decay:** ${}^{263}_{106}\text{Sg} \rightarrow {}^{259}_{104}\text{Rf} + {}^4_2\text{He}$ (alpha particle)
- Beta Minus Decay:** ${}^{12}_6\text{C} \rightarrow {}^{12}_7\text{N} + e^- + \bar{\nu}_e$ (beta particle)
- Beta Plus Decay:** ${}^{12}_7\text{N} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + e^+ + \nu_e$ (beta particle)
- Gamma Decay:** ${}^{152}_{66}\text{Dy} \rightarrow {}^{152}_{66}\text{Dy} + \gamma$ (gamma ray photon)

before after

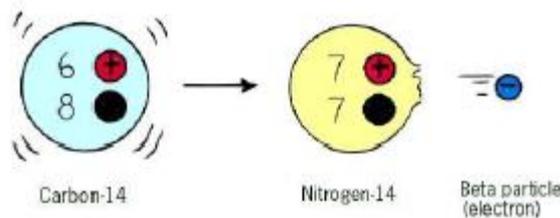


Do átomo para o núcleo

Decaimento Nuclear

O decaimento do núcleo composto pode ocorrer por vários processos: por emissão de partículas ou radiação (gama) até o estado fundamental

Decaimento beta



O decaimento beta (β) é a emissão de um elétron (e^-) ou um pósitron (e^+) para converter nêutron em próton ou próton em nêutron dentro do núcleo

Radioactivity

- Alpha Decay:** $^{263}_{106}\text{Sg} \rightarrow ^{259}_{104}\text{Rf} + \alpha$ (alpha particle ^4_2He)
- Beta Minus Decay:** $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + e^- + \bar{\nu}_e$ (beta particle)
- Beta Plus Decay:** $^{18}_9\text{F} \rightarrow ^{18}_8\text{O} + e^+ + \nu_e$ (beta particle)
- Gamma Decay:** $^{152}_{66}\text{Dy} \rightarrow ^{152}_{66}\text{Dy} + \gamma$ (gamma ray photon)

before after

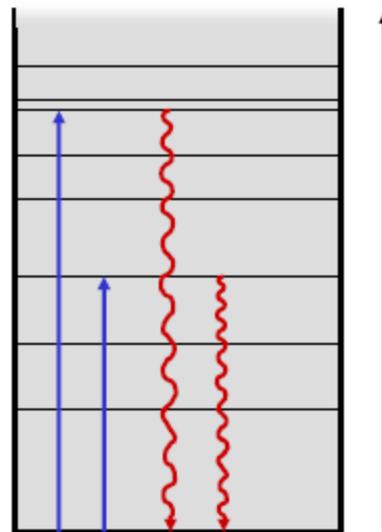
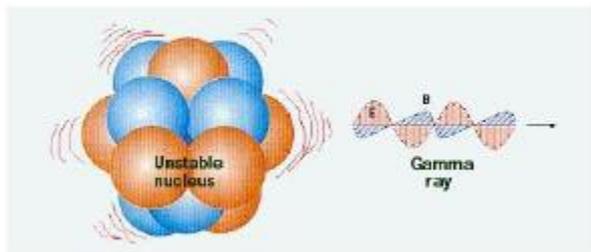


Do átomo para o núcleo

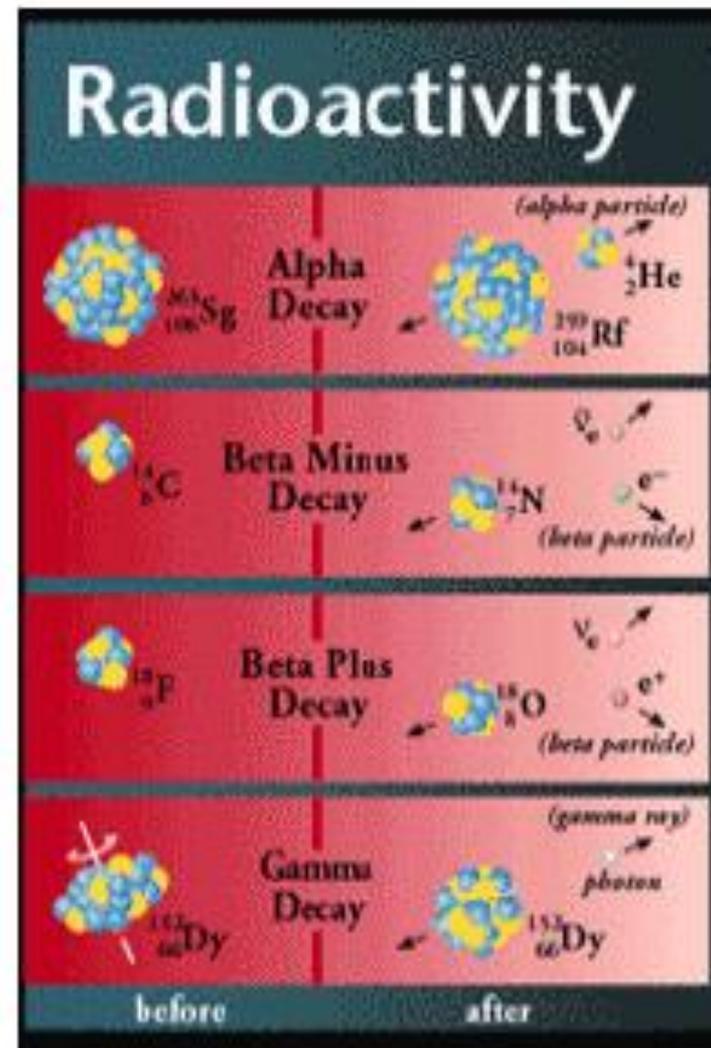
Decaimento Nuclear

O decaimento do núcleo composto pode ocorrer por vários processos: por emissão de partículas ou radiação (gama) até o estado fundamental

Decaimento gama



O decaimento gama (γ) é a emissão de radiação indo o núcleo do estado excitado para o estado fundamental



Lei de decaimento

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N$$

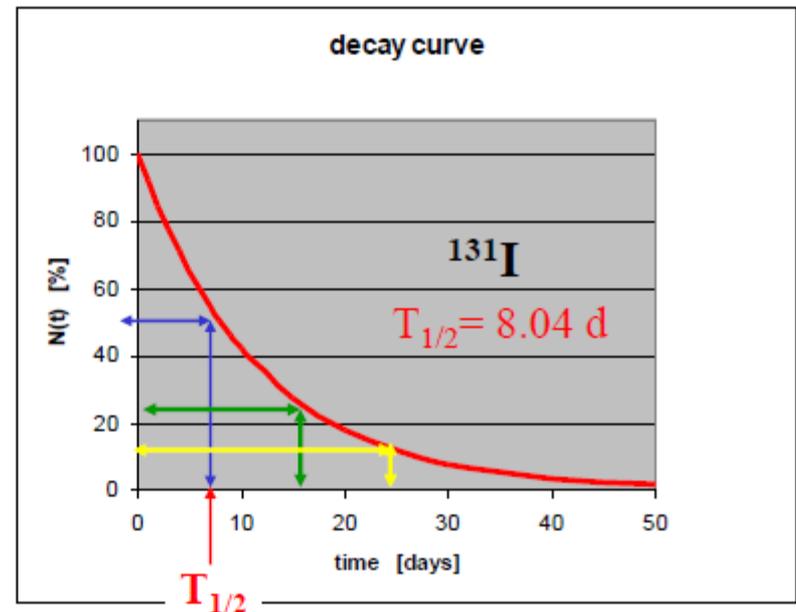
$$\frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt$$

$$N(t) = N(t_0) \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

λ : decay constant

time (days)	¹³¹ I (%)
0	100.0000
1	91.7411
2	84.1642
3	77.2132
4	70.8362
5	64.9859
6	59.6188
7	54.6949
8	50.1777
9	46.0335
10	42.2317
15	27.4446
20	17.8351
25	11.5903
30	7.5321
40	3.1809
50	1.3434
60	0.5673
70	0.2396
80	0.1012
90	0.0427
100	0.0180

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$



Lei de decaimento

$$N(T_{1/2}) = \frac{1}{2} N_0 = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot T_{1/2}}$$

$$\ln 2 = \lambda \cdot T_{1/2}$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

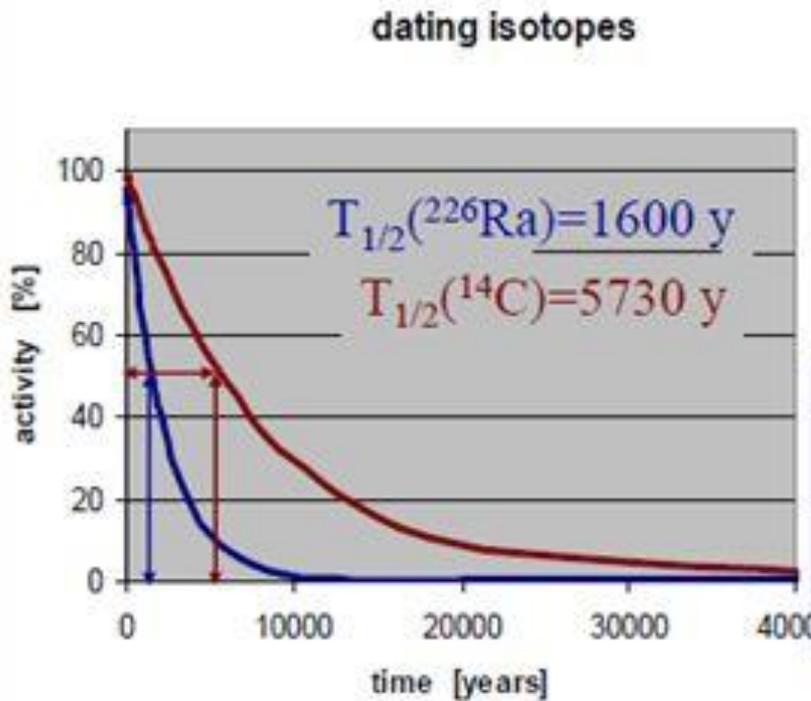
A constante de decaimento λ é inversamente proporcional ao tempo de meia vida ($T_{1/2}$)

A meia vida de uma substância radioativa determina uma escala de tempo → relógio

Relógios radioativos

Exemplo

Se sua amostra possui 22920 anos (corresponde a 4 vidas medidas do ^{14}C). Originalmente haviam 1000 isótopos de ^{14}C , quantos isótopos temos hoje?



$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,693}{5730} = 0,000121 \left(\frac{1}{\text{ano}}\right)$$

$$\lambda t = 0,000121 * 22920 = 2,773$$

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$N(t) = 1000 e^{-\lambda 22920}$$

$$N(t) = 1000 e^{-2,773}$$

$$N(t) = 1000 * 0,0625$$

$$N(t) = 62,5$$

Datação Absoluta

Isótopos radioativos e seus derivados

Isótopo Pai	Meia Vida	Filho Estável
Urânio-235	704 Milhões de anos	Chumbo-207
Potássio-40	1.25 Bilhões de anos	Argônio-40
Urânio-238	4.5 Bilhões de anos	Chumbo-206
Tório-232	14.0 Bilhões de anos	Chumbo-208
Lutécio-176	35.9 Bilhões de anos	Háfnio-176
Rubídio-87	48.8 Bilhões de anos	Estrôncio-87
Samário-147	106 Bilhões de anos	Neodímio-143

Espectrometria de massa

Convencional

Aceleradores (AMS)

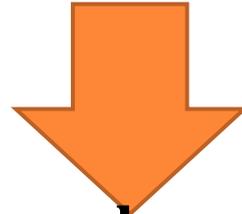
Decaimento Radioativo

Falaremos mais deste assunto em breve!!!!



Técnicas de Ativação neutrônica

As técnicas discutidas anteriormente para análise de materiais eram baseadas na caracterização da estrutura atômica dos elementos e associadas a assinatura das energias dos raios X característicos

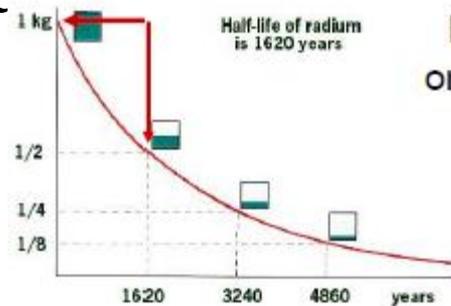


Técnicas alternativas e complementares são baseadas em assinaturas nucleares que são baseadas em estruturas do núcleo átomo, sua energia associada e a escala de tempo destes. Sendo assim estas técnicas não são somente utilizadas para análise elementar mas também para análise e é uma ferramenta poderosa para análise de material bem como datação de artefatos arqueológicos



Técnicas de Ativação neutrônica

As análises por ativação estão baseadas em características de decaimento



$$A = \lambda N$$

A atividade A (numero de decaimento / segundo) esta relacionada a abundancia de determinando material (N)

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

O tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) ou a constante de decaimento são únicas para cada isótopo radioativo

Produção de radioatividade

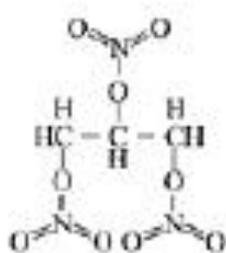
A radioatividade é tipicamente produzida através de reações nucleares onde há a troca do número de nêutrons e prótons na amostra nuclear.

Por exemplo: nêutron induz radioatividade de um núcleo estável de ^{238}U

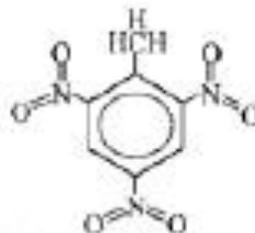


Cada decaimento é associado com a emissão de radiação característica β e γ

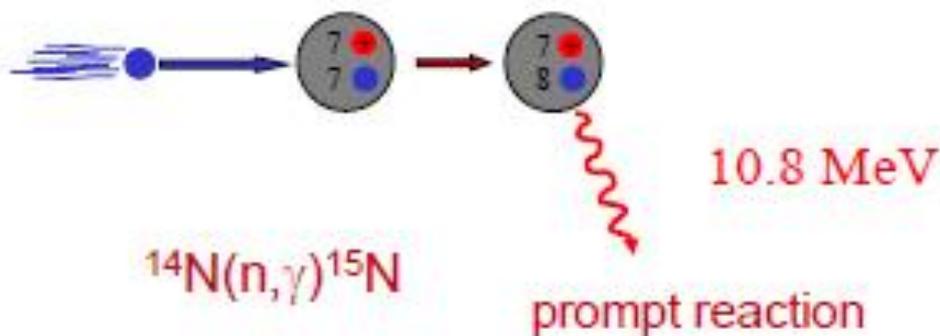
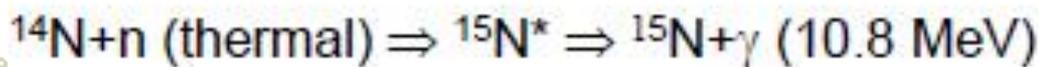
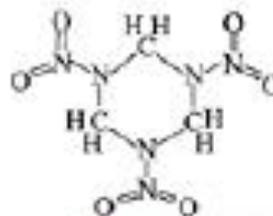
Airport security - neutron activation techniques for plastic explosive search



Ester
(Nitroglycerine)



Aromatic
(TNT)

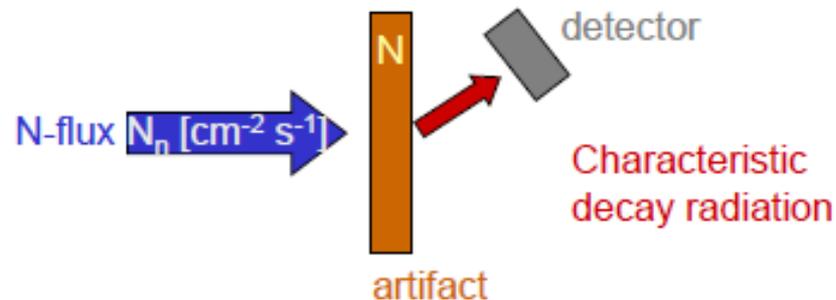


NAA- Neutron activation analysis

Análises por ativação neutrônica

Vantagens:

- **Nêutrons podem penetrar muito profundamente dentro do material**
- **Nêutrons podem ser produzidos por aceleradores e reatores**
- **Nêutrons induzem reações que tem alta secção de choque**

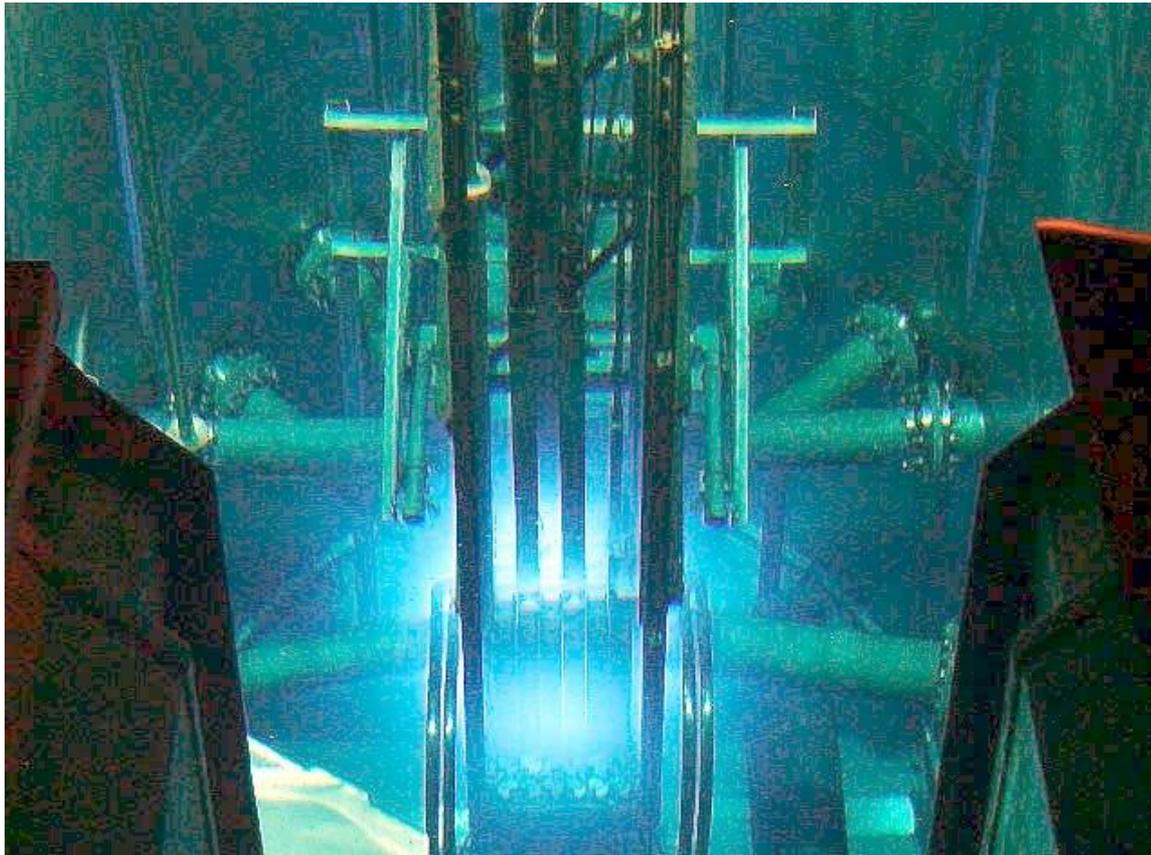


Desvantagens:

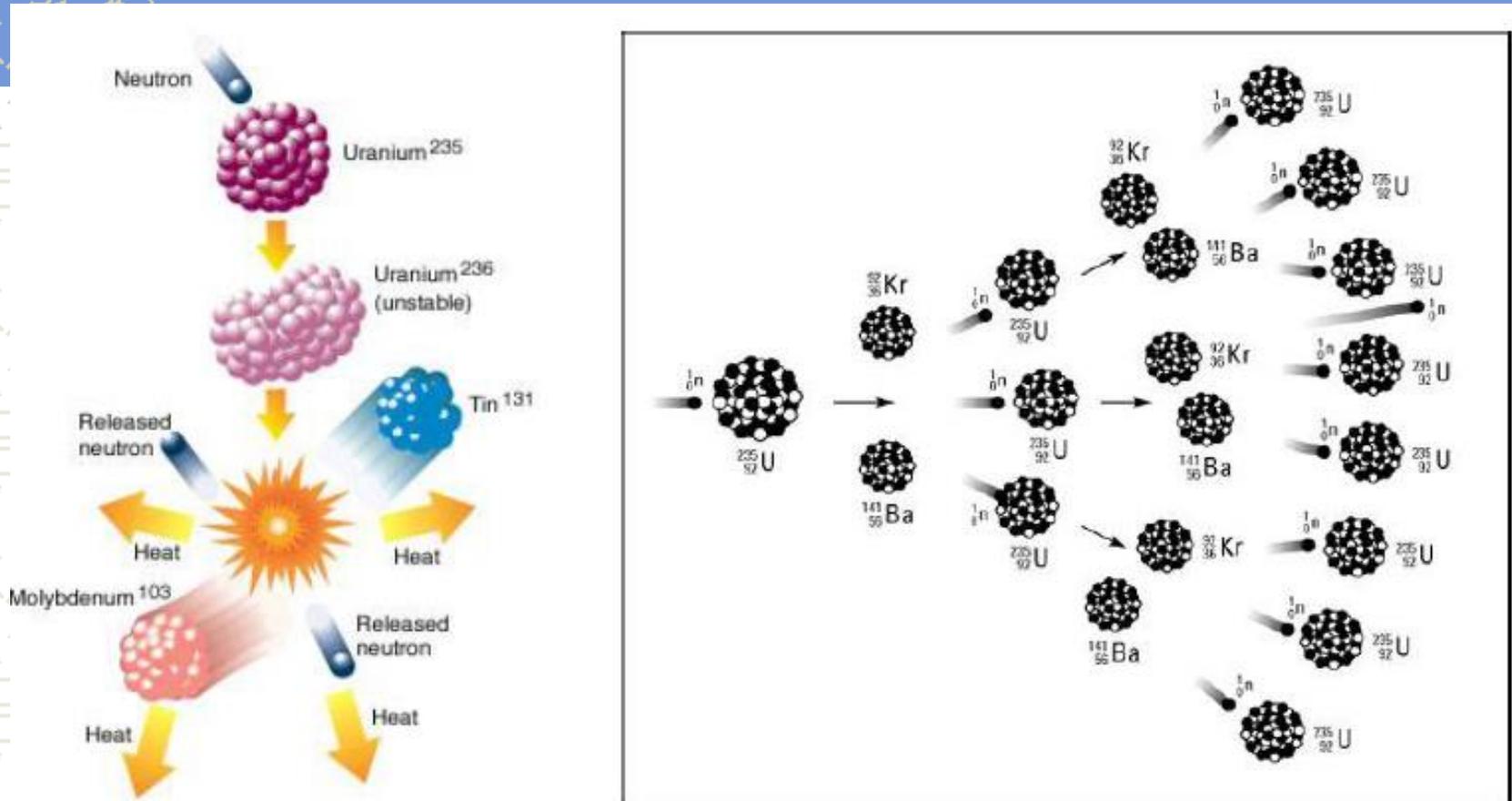
- **Não há resolução de profundidade**

reator

Nêutrons são produzidos por fissão de isótopos de ^{235}U no coração de um reator nuclear e subsequentemente se espalha o feixe de nêutrons para interagir com os objetos



Mecanismo de Fissão e fluxo de nêutrons



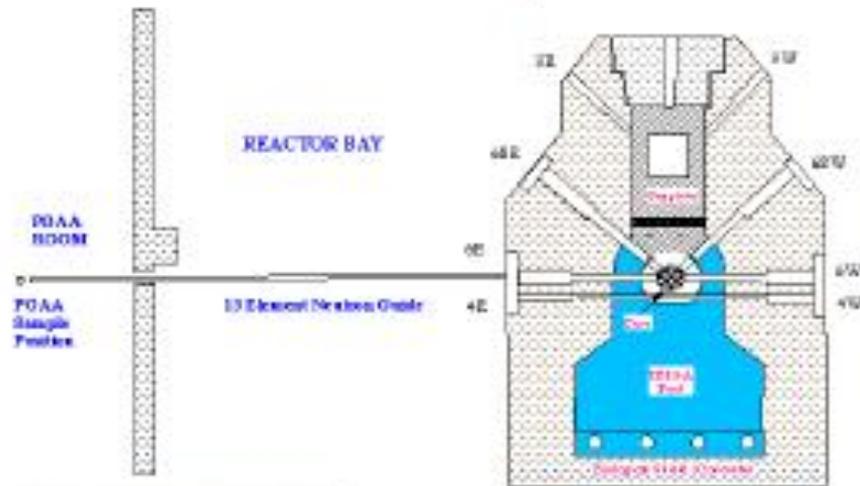
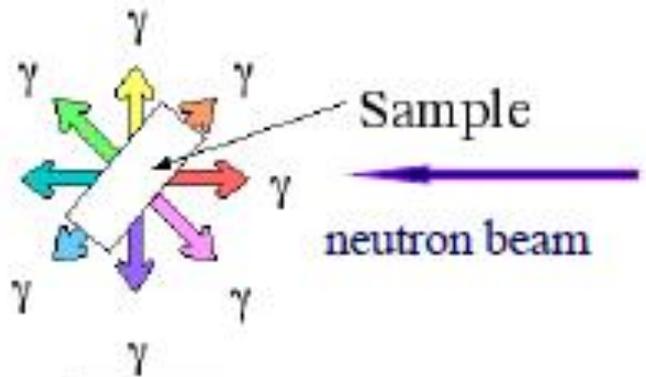
Nêutrons induzem fissões do ${}^{235}\text{U}$ em dois fragmentos de fissão mais três nêutrons.

O Fluxo de nêutrons multiplica a fissão e chega de 10^9 até 10^{14} nêutrons/cm³.

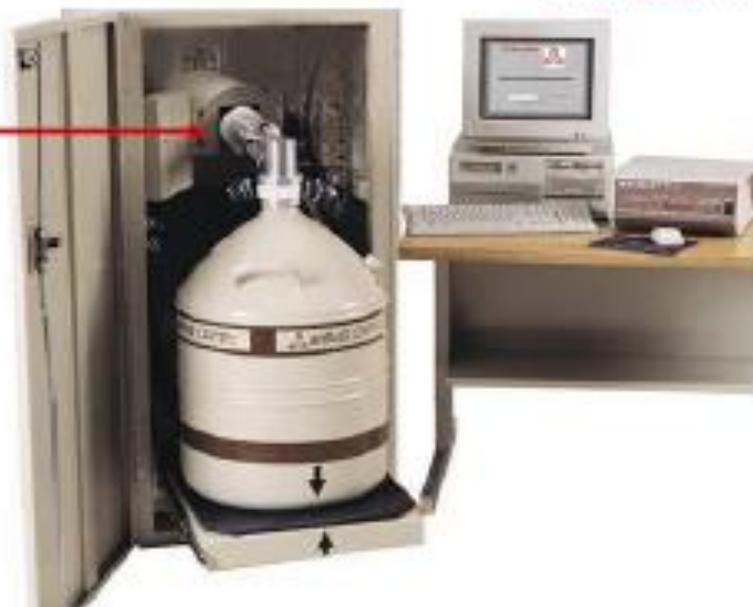
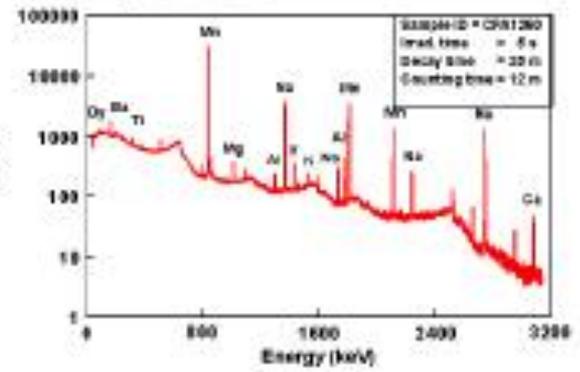
O processo de fissão é controlado por material que absorvem o nêutron

Este material é colocado entre os elementos de urânio

Typical NAA-set-up



HPGe Detector



3.2. Neutron activation of paintings



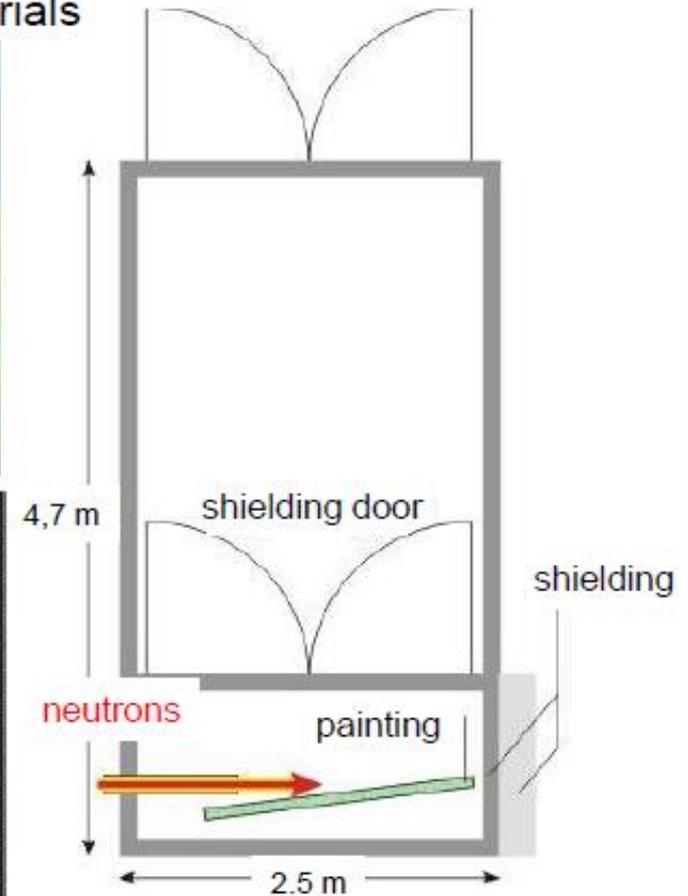
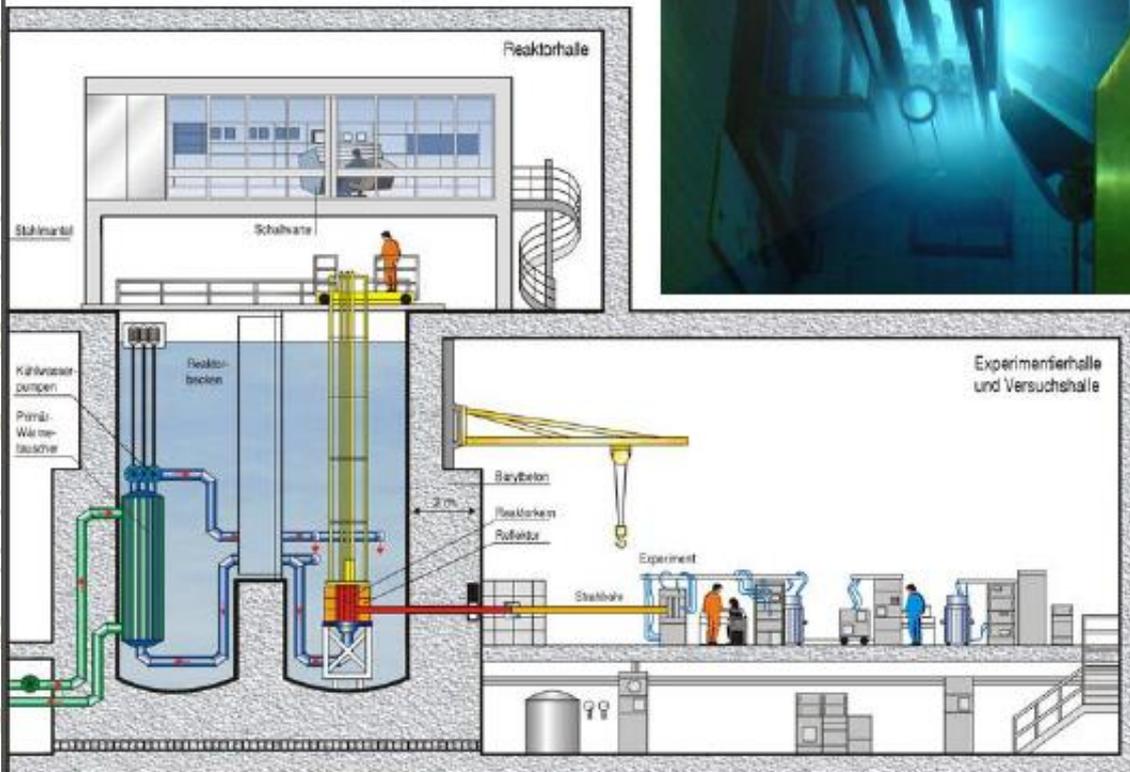
Possible applications:

- Pigment analysis by activation techniques
- Neutron radiography by neutron absorption
⇒ Autoradiography

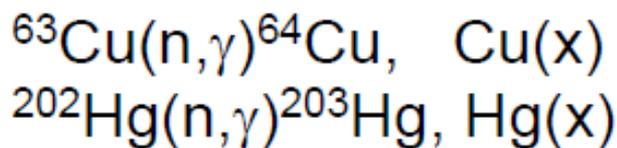
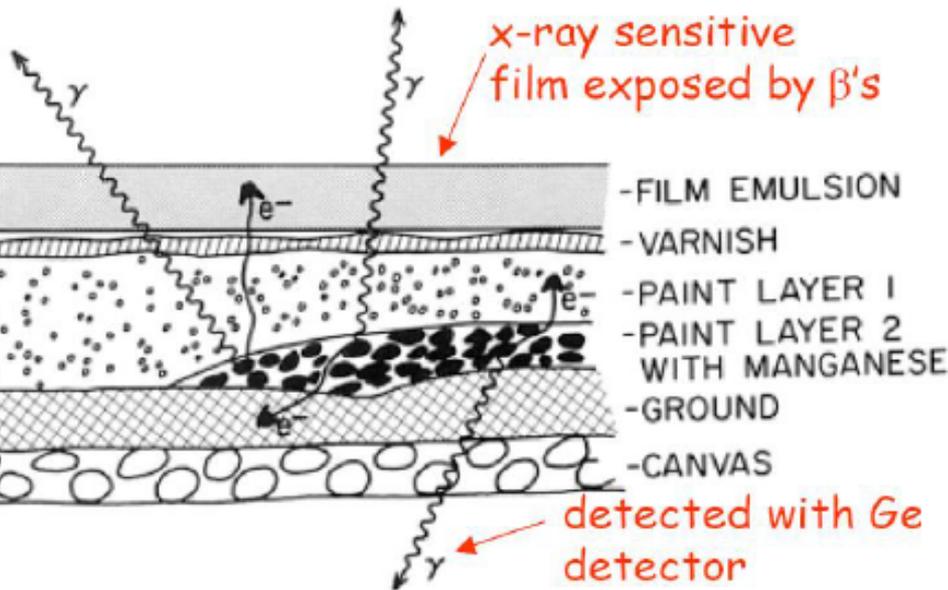
Requires neutron irradiation of the entire painting using homogenous neutron flux followed by subsequent point by point raster activation measurement.

Technical approach with reactors

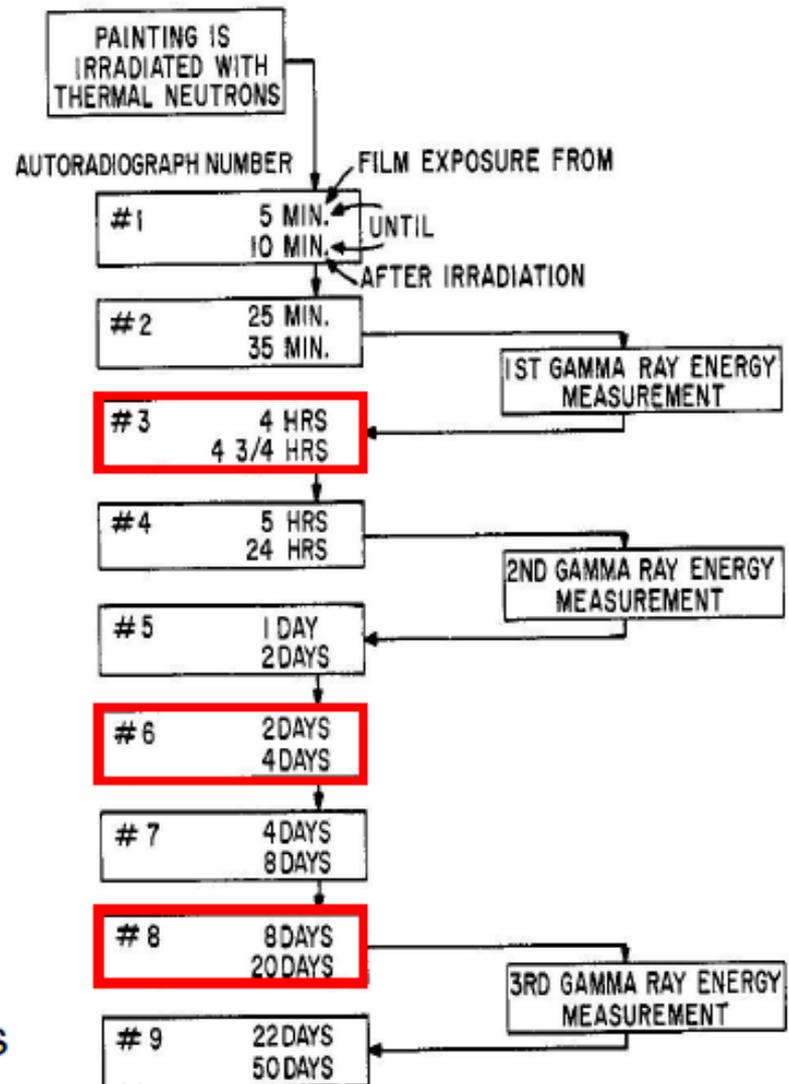
Neutron guide line is needed for providing sufficient neutron flux ($\sim 10^{14}$ neutrons/cm²/s) for activation of bulky materials outside the reactor core!



Activation with subsequent X-ray and γ -ray detection



X-ray data provides pigment position
 γ -ray data provides pigment characteristics



Timescale and Radiation Sensitivity

Chemical element	Associated pigment	Radioactive isotope formed during activation and its half-life	Time period after activation during which best images in autoradiographs are produced
manganese	umber, dark ocher	Mn ⁵⁶ , 2.6 hours	0–24 hours
copper	malachite, azurite, verdigris	Cu ⁶⁶ , 5.1 minutes Cu ⁶⁴ , 12.8 hours	0–20 minutes 1–3 days
sodium	glue, medium, canvas, ultramarine	Na ²⁴ , 15.0 hours	1–3 days
arsenic	smalt, glass	As ⁷⁶ , 26.5 hours	2–8 days
phosphorus	bone black	P ³² , 14.3 days	8–30 days
mercury	vermilion	Hg ²⁰³ , 48 days	more than 25 days
cobalt	smalt, glass	Co ⁶⁰ , 5.3 years	more than 25 days

Chemical elements and associated pigments most frequently observed in autoradiography of seventeenth-century Dutch and Flemish paintings.

The following pigments generally do not cause distinct images in autoradiographs: chalk, lead white, ocher, lead-tin yellow, lakes, madders, and indigo.

Estudios de casos

St. Sebastian ca 1649



Painting in the Gemäldegalerie Berlin
original by Georges de la Tour (1593-1652)
French Court Painter

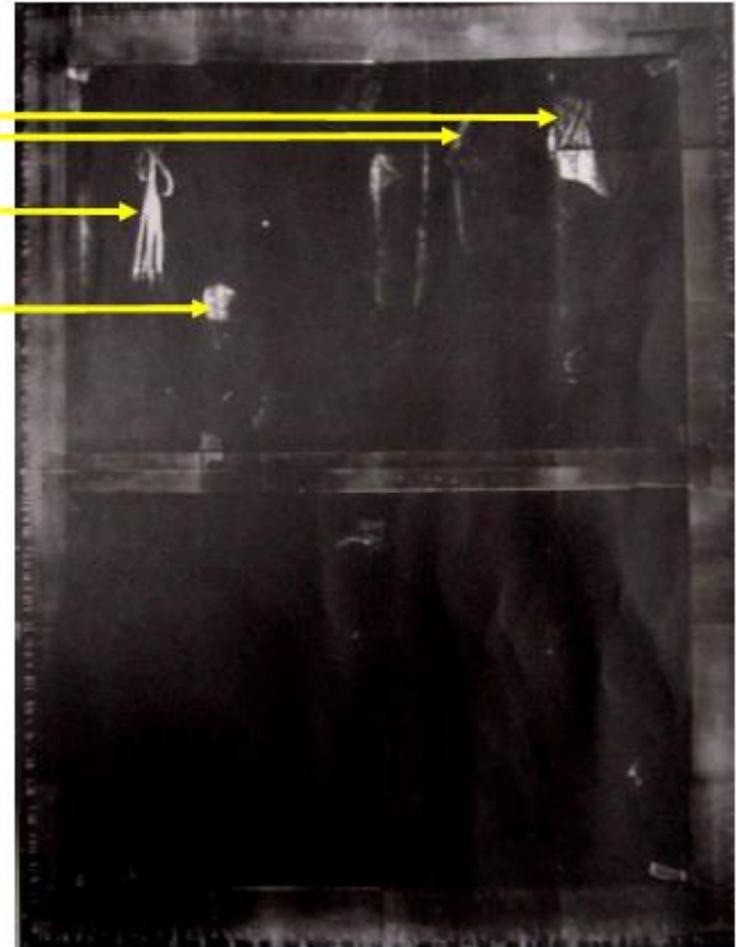
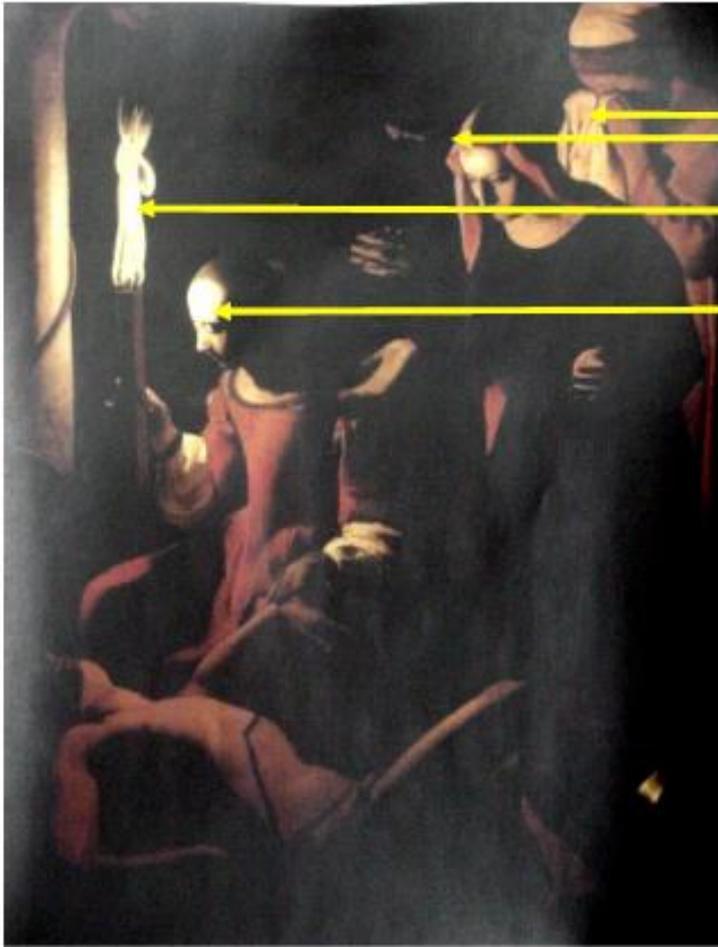
Original in Louvre, question about authorship
of copy, George de la Tour himself or by
his son Entienne de la Tour?

Neutron radiated 10^9 n/cm²s

Neutron induced γ activity is
recorded in two different time
steps: e.g.

1 day for ^{64}Cu ($T_{1/2}=12.8\text{h}$),
5 days for ^{203}Hg ($T_{1/2}=46.6\text{d}$)
and ^{32}P ($T_{1/2}=14.2\text{d}$)

X-ray radiograph



Painter used white lead for brightly lit areas.
(white lead was the only medieval white paint available.)

Comparison to x-ray radiograph

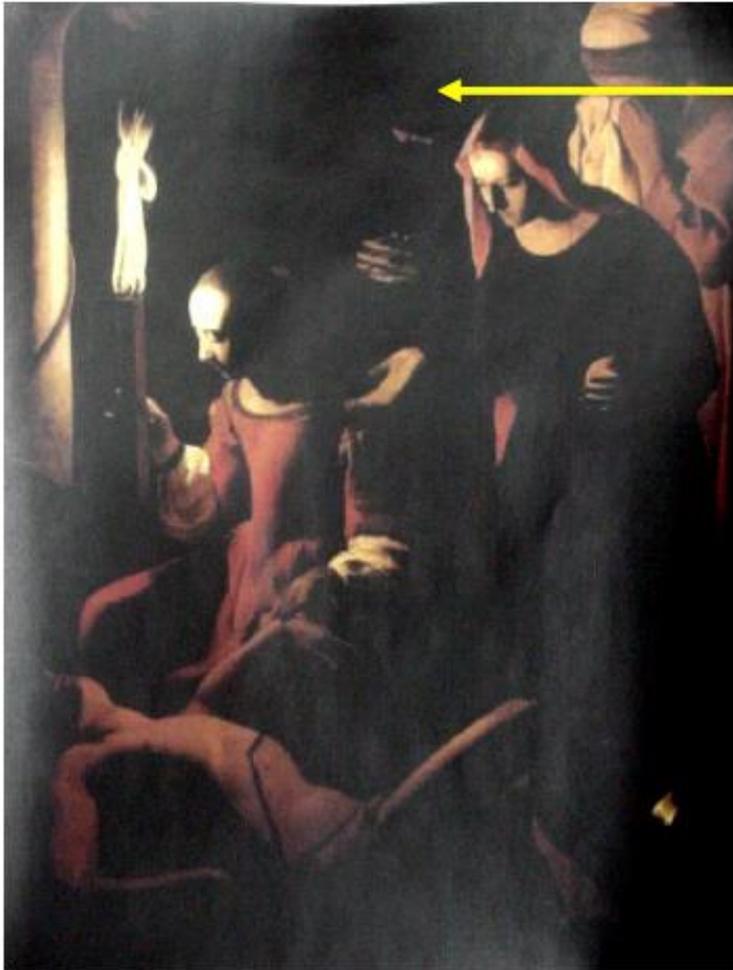


X-ray radiograph (white lead paint is main absorber for x-rays → visible)



Neutron activation (lead is not activated → invisible)

1 day: Azurite distribution (^{64}Cu)

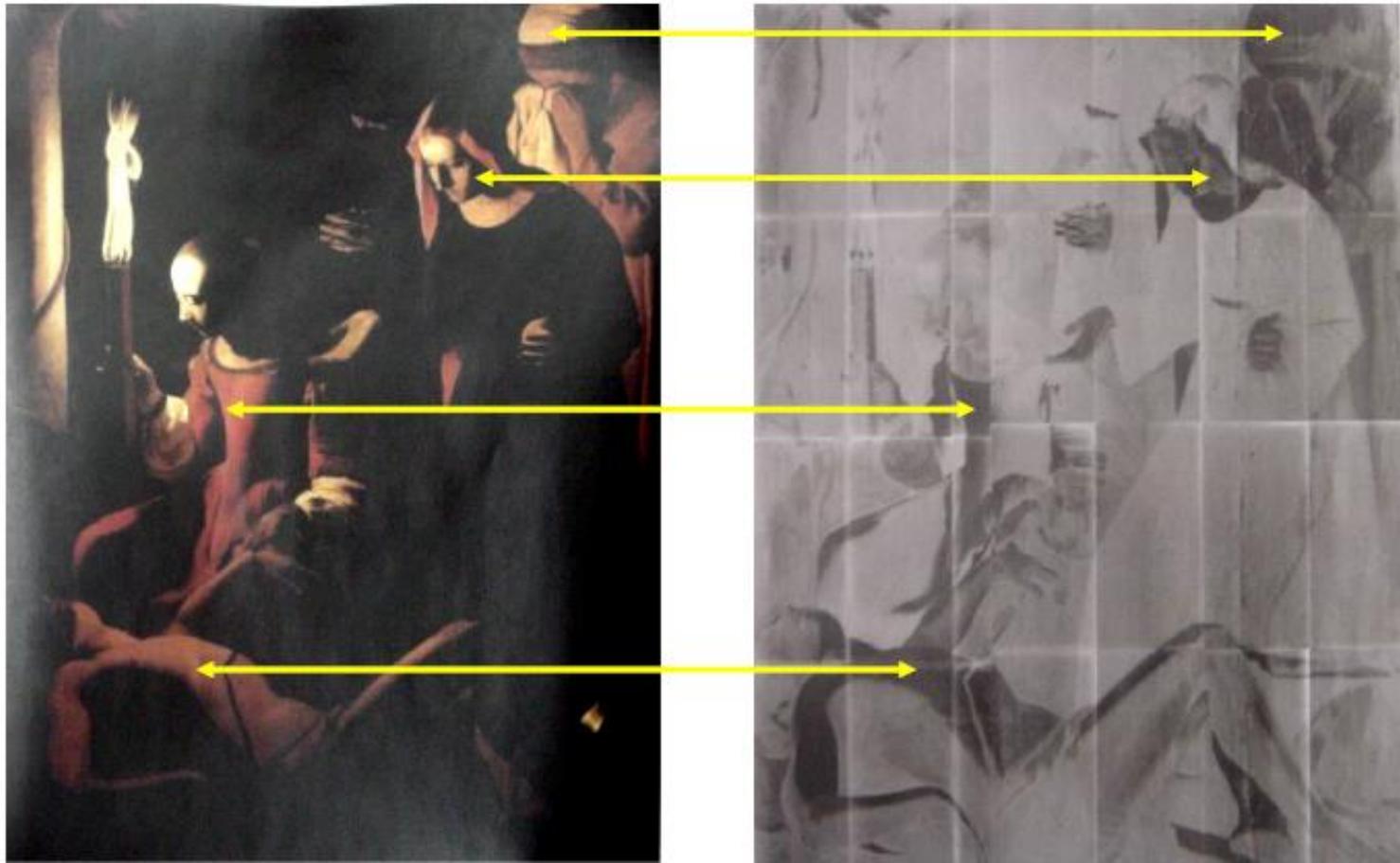


Azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) is mainly visible in mourners veil.
Contour of body is reinforced with ivory black $\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (^{32}P)

azurite

• $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

5 days: The long-lived component ^{203}Hg



The long-lived activity of ^{203}Hg (vermillion HgS) is clearly recognizable in the red dress and the lighter flesh colors. Also the body contour shows as ^{32}P decay.

The Depiction of St. Sebastian



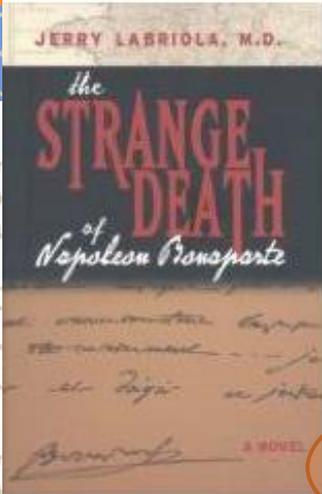
Analysis gives evidence that painting is original copy by Georges de la Tour himself!

- Paint stroke similar to the one used in other paintings
- Clear outline and lack of overlap between painted areas indicates the use of cartoons which is also typical for Georges de la Tour

Napoleao foi envenenado ?

Napoleon's Death

The circumstances of Napoleon's demise on 5 May 1821 have been shrouded by suspicion. The generally held belief was that he fell victim to carcinoma of the stomach – the supposed cause of his father's death in 1785. But an analysis of five samples of Napoleon's hair taken after his death showed a largely enhanced level of arsenic. Was he poisoned?



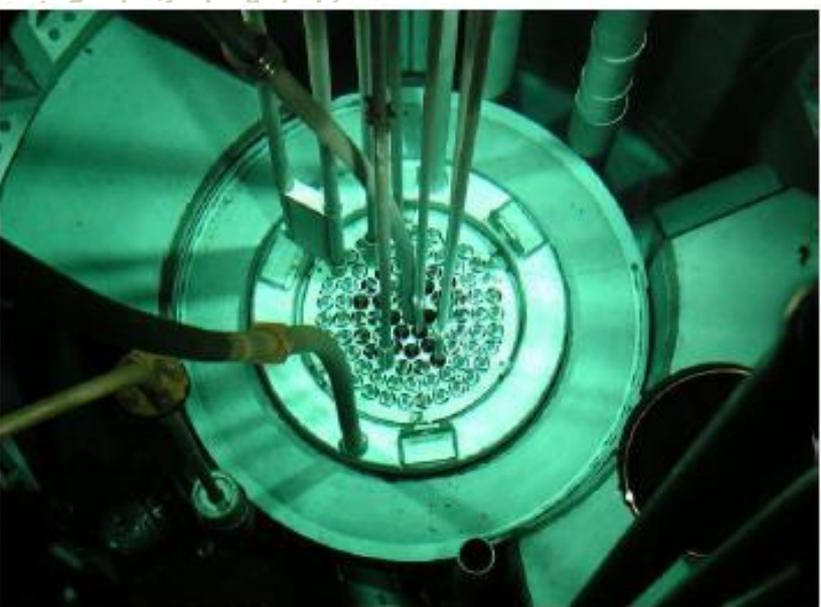
Napoleon has declared in his will that 'I die before my time, murdered by the English oligarchy and its hired assassin'.

<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/02/080211131357.htm>

^{75}As is the only stable isotope of Arsenic



Several hair samples taken from Napoleon at different stages of his life as well as from other persons living at this period (The King of Rome, Empress Josephine) were placed in capsules near the core of the reactor at the University of Pavia, Italy for neutron activation. The Arsenic concentration was determined from the 559 and 563 keV γ activity from the activation product ^{76}As .

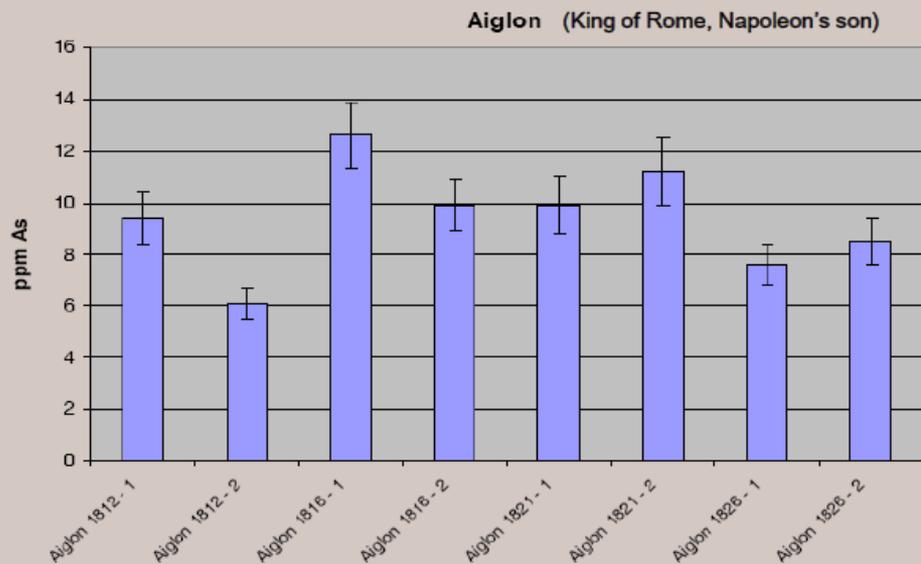


$^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}; T_{1/2} = 26.4 \text{ h}$



Arsenic levels

The Arsenic level in the hair was high but comparable with the typical level at that time.



Sample

As ($\mu\text{g/L}$)

N.1

1.0000

N.2

1.5000

N.3

2.0000

N.4

1.2500

N.5

1.1000

N.6

0.8000

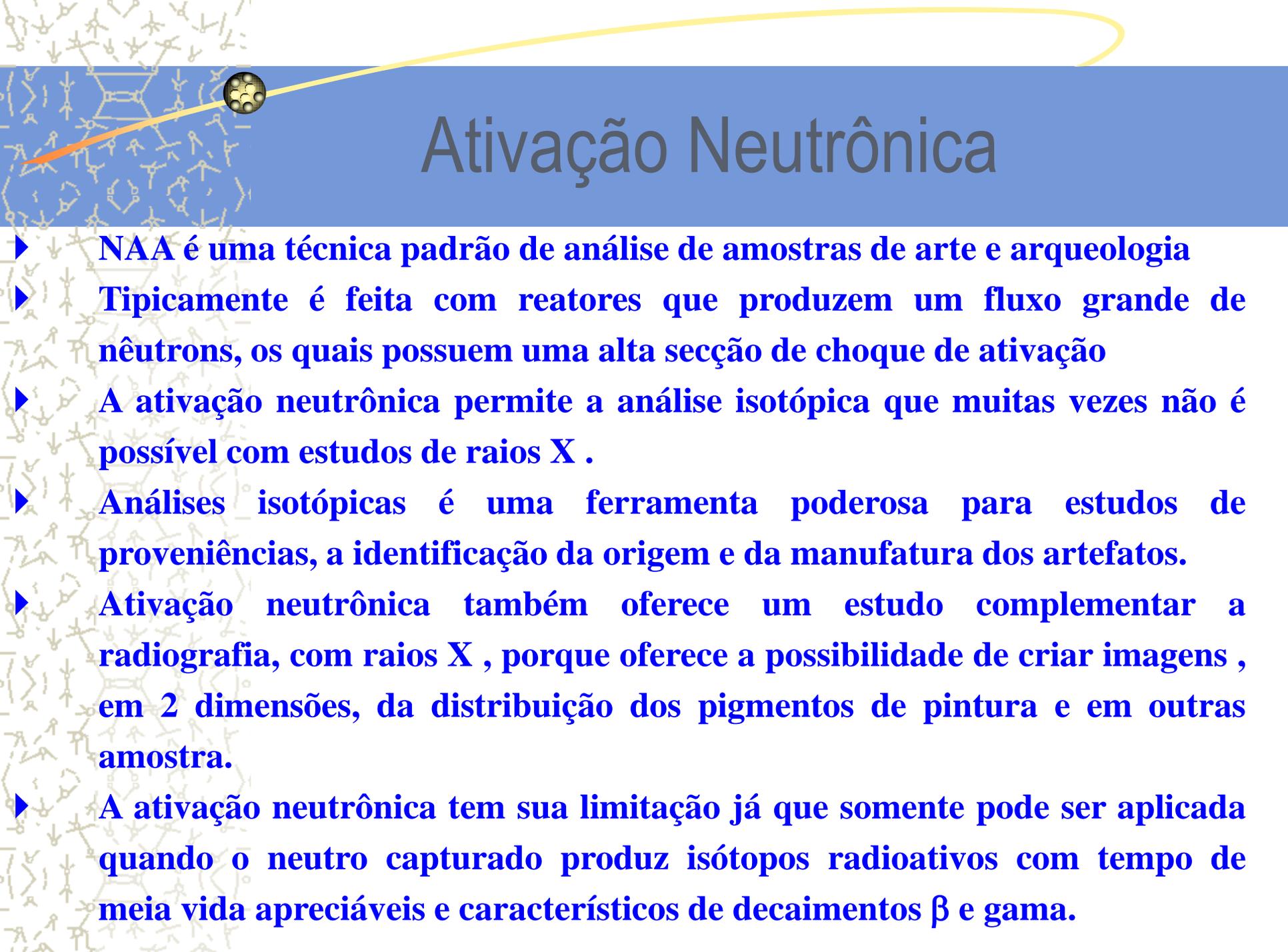
Average

$1.28 \pm .43$

Presently legally accepted limit: ≈ 10

Os níveis de arsênio nas amostras de cabelo de Napoleão de 200 anos atrás foi 100 vezes maior que a média detectada em amostras de cabelos de pessoas que vivem hoje.

O nível médio de Arsênio nos cabelos do Imperador foi de 10 partes por milhão ($\sim 10\text{-}15$ ppm), no entanto o nível de arsênio nas amostras de pessoas que viviam hoje é de aproximadamente um décimo de parte por milhão (0.1 ppm)



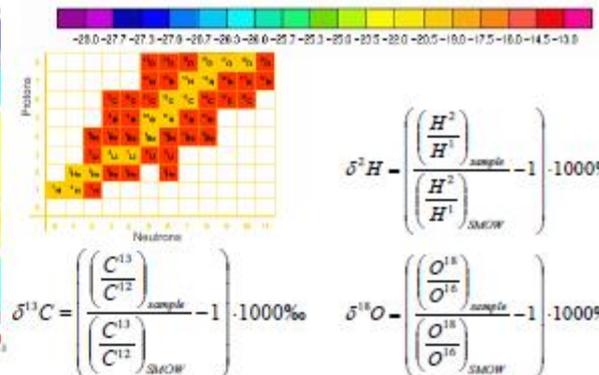
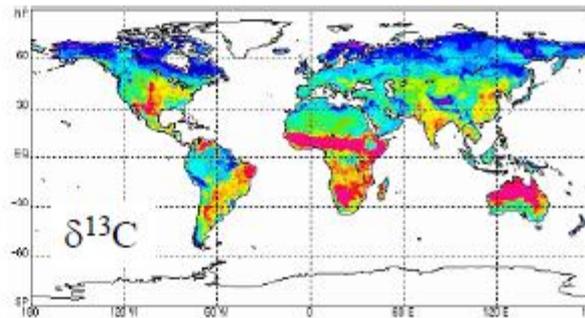
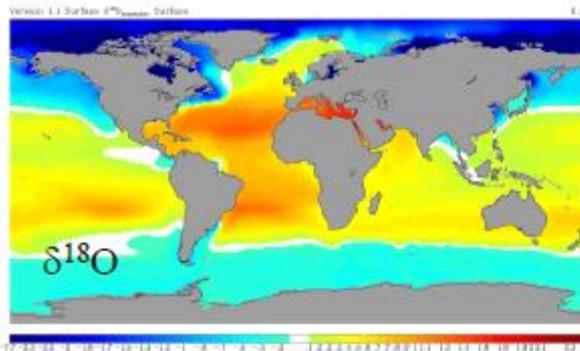
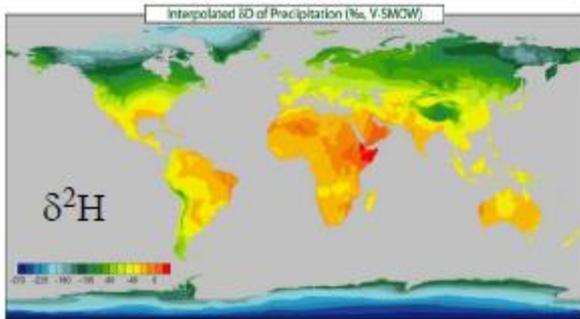
Ativação Neutrônica

- ▶ **NAA é uma técnica padrão de análise de amostras de arte e arqueologia**
- ▶ **Tipicamente é feita com reatores que produzem um fluxo grande de nêutrons, os quais possuem uma alta secção de choque de ativação**
- ▶ **A ativação neutrônica permite a análise isotópica que muitas vezes não é possível com estudos de raios X .**
- ▶ **Análises isotópicas é uma ferramenta poderosa para estudos de proveniências, a identificação da origem e da manufatura dos artefatos.**
- ▶ **Ativação neutrônica também oferece um estudo complementar a radiografia, com raios X , porque oferece a possibilidade de criar imagens , em 2 dimensões, da distribuição dos pigmentos de pintura e em outras amostra.**
- ▶ **A ativação neutrônica tem sua limitação já que somente pode ser aplicada quando o neutro capturado produz isótopos radioativos com tempo de meia vida apreciáveis e característicos de decaimentos β e gama.**

Separação isotópica e análise

Razões Isotópicas de elementos específicos podem variar localmente devido a processos geológicos, climatológicos, biológicos, químicos e físicos durante a história da terra

Isotope Distribution, Isoscapes



→ **isotope landscape**

São previsões das razões isotópicas elementares

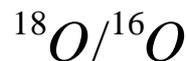
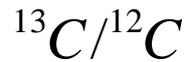
As razões isotópicas são expressas em ‰ como:

$$\delta^N E = \left(\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

SEPARAÇÃO ISOTÓPICA E ANÁLISE

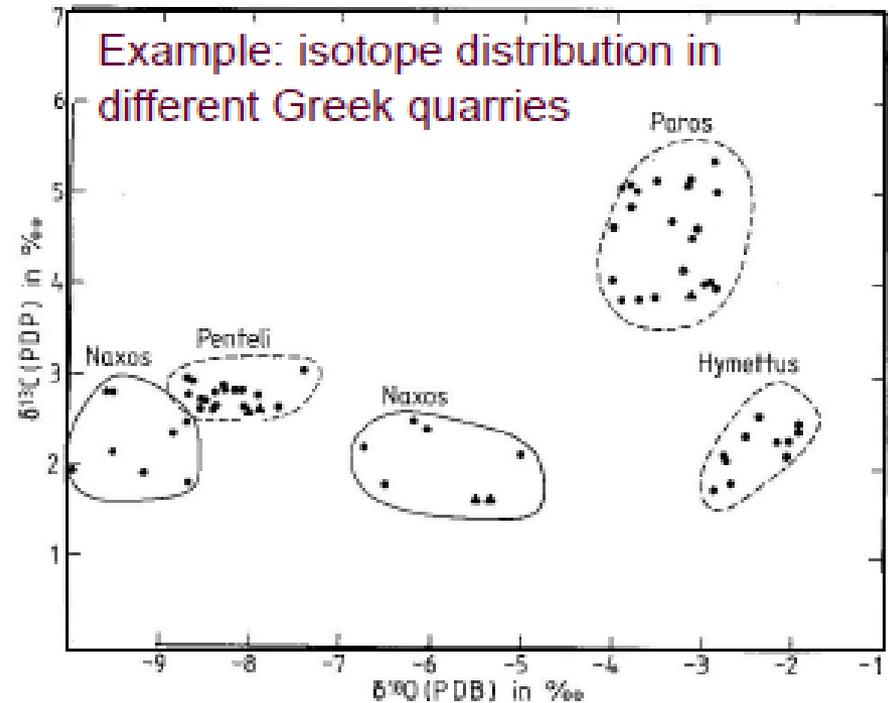
As análises das razões isotópicas e uma das únicas capacidades de estudos de proveniências.

As razões isotópicas usados nestes estudos são:



$$\delta^{204}\text{Pb} = \left(\frac{\left(\frac{\text{Pb}^{204}}{\text{Pb}^{208}} \right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{\text{Pb}^{204}}{\text{Pb}^{208}} \right)_{\text{padrão}}} - 1 \right) * 1000$$

Pedreiras Gregas



SEPARAÇÃO ISOTÓPICA E ANÁLISE

DETERMINAÇÃO DA RAZÃO DO ISÓTOPO DE Pb

Análise por ativação neutrônica:

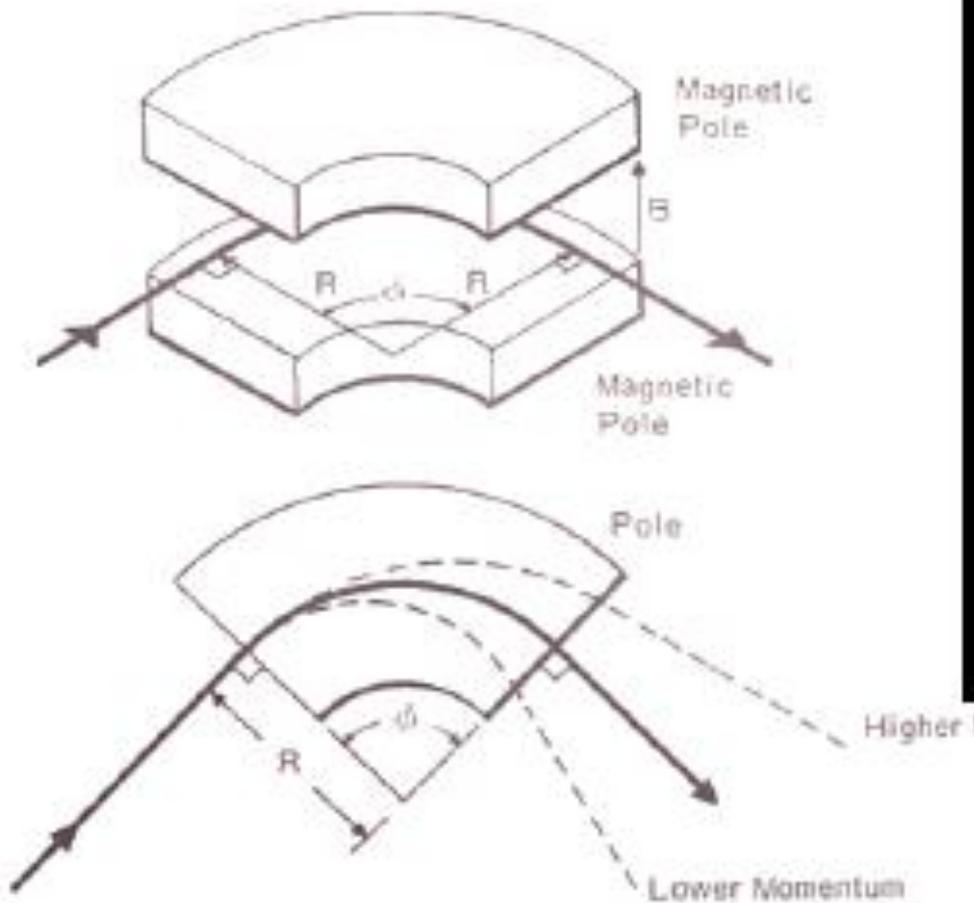


Não é possível pois a seção de choque é extremamente fraca e ^{205}Pb e ^{209}Pb não possuem radiação de decaimento gama característico

MÉTODO ALTERNATIVO: ANALISE ISOTÓPICA POR TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO DE MASSA

^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	^{210}Pb
203.97302	205.97444	206.97588	207.97663	$t_{1/2}=22.6\text{yrs}$
1.40%	24.10%	22.10%	52.40%	
Stable	Radiogenic	Radiogenic	Radiogenic	Cosmogenic

ANALISE ISOTÓPICA POR TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO DE MASSA



Partículas com velocidades v são separadas pela razão m/q para um campo magnético, B , fixo e um espectrômetro de raio R :

$$\frac{m}{q} = \frac{B.R}{v}$$

ANÁLISE ISOTÓPICA POR TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO DE MASSA

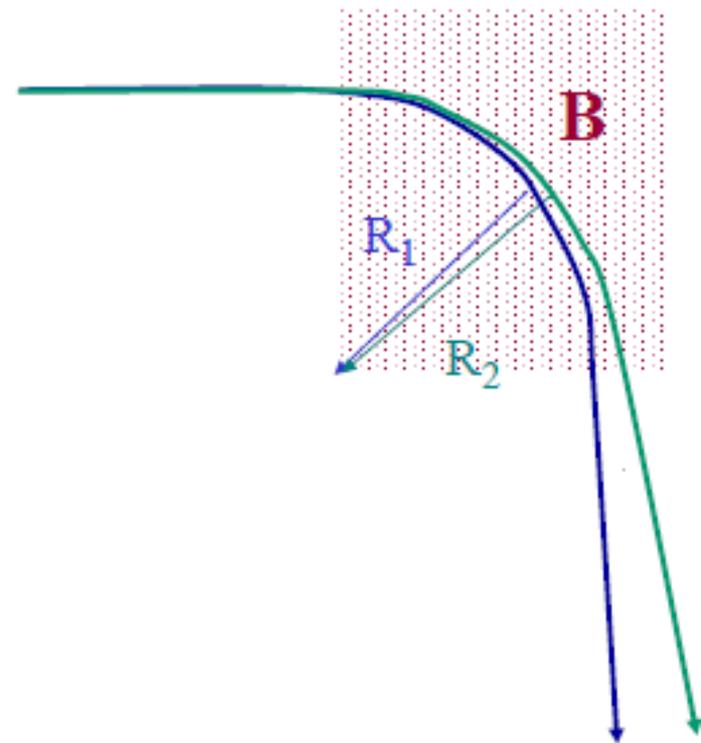
Example: Separation of ^{204}Pb and ^{208}Pb

$$\frac{m}{q} = m \frac{B \cdot R}{v}; \quad m = \left(\frac{q \cdot B}{v} \right) \cdot R$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\left(\frac{q \cdot B}{v} \right) \cdot R_1}{\left(\frac{q \cdot B}{v} \right) \cdot R_2} = \frac{R_1}{R_2}$$

$$\frac{204}{208} = \frac{R_1}{R_2} \quad \text{for } R_2 = 1 \text{ m};$$

$$R_1 = \frac{204}{208} \text{ m} = 0.98 \text{ m}$$



Separated ^{204}Pb , ^{208}Pb beams