

**APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO PARA A SOLUÇÃO DE
PROBLEMAS EM ARQUEOLOGIA E ARTE**

MARINA BEATRIZ AGOSTINI VASCONCELLOS

INFORMAÇÃO IEA N.º 24
Janeiro — 1973

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

**APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO PARA A SOLUÇÃO DE
PROBLEMAS EM ARQUEOLOGIA E ARTE**

Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

**Departamento de Radioquímica
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Informação IEA Nº 24
Janeiro - 1973**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof. Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO PARA A SOLUÇÃO DE PROBLEMAS EM ARQUEOLOGIA E ARTE

Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

RESUMO

Salienta-se inicialmente a importância da aplicação da análise científica ao estudo, composicional ou estrutural, de materiais artísticos e arqueológicos, e apresenta-se a análise por ativação como um dos métodos mais adequados para esse estudo, visto que as amostras disponíveis são, em geral, muito pequenas e que o método de ativação é altamente sensível.

Apresenta-se com algum detalhe estudos composicionais relativos a objetos de interesse arqueológico, constituídos de materiais como cerâmica, vidro, metais (principalmente moedas), ossos e dentes, juntamente com as conclusões tiradas pelos autores.

Quanto a aplicações no estudo de objetos artísticos, descrevem-se alguns trabalhos sobre a análise por ativação de pigmentos de pinturas, que se baseiam no estudo da composição, relativamente a elementos-traços, do branco de chumbo, que é o principal componente dos pigmentos.

São descritas em maiores detalhes duas publicações sobre o estudo da estrutura de quadros, realizados por meio da técnica de autoradiografia de ativação. Nesses estudos, chega-se a uma série de conclusões extremamente interessantes sobre as técnicas utilizadas pelos pintores e apresentam-se provas cabais de falsificação de um quadro do pintor americano Ralph A. Blakelock.

Finalmente, relata-se um trabalho sobre a regeneração de fotografias esmaecidas pelo tempo, também por meio da técnica de autoradiografia de ativação.

I - INTRODUÇÃO:

Uma das fases mais importantes, embora a menos romântica, de uma investigação arqueológica é a classificação dos artefatos colhidos nos sítios de escavação. Essa classificação pode ser baseada nos materiais com que foram fabricados os objetos, na técnica de manufatura, ou ainda na forma e uso que se atribui a esses objetos.

As subdivisões gerais de grupos de artefatos arqueológicos são usualmente feitas em termos dos materiais (por exemplo, argila, pedra, ossos, metal, madeira). Com o auxílio de várias técnicas analíticas (químicas, petrológicas, etc.), essas classificações gerais se aproximam mais da objetividade, o mesmo ocorrendo, em menor extensão, com as classificações baseadas na técnica original de manufatura. É nessas categorias que o arqueólogo depende mais das ciências da natureza e de seus processos de análise. Em conferência recente sobre as perspectivas modernas da arqueologia,⁽¹⁾ salientou-se a importância crescente da colaboração da arqueologia com outras disciplinas científicas.

Com o propósito de tecer interpretações culturais relativas a um dado grupo de objetos, as classificações baseadas na forma e uso atribuído aos artefatos são mais interessantes, embora sejam usualmente mais subjetivas.

No que diz respeito ao estudo de objetos de arte, parece, à primeira vista, inusitada a

associação da arte a uma técnica de análise científica. No entanto, há bastante tempo que os laboratórios relacionados com conservação de obras artísticas aplicam técnicas como radiografia e análise microscópica para estudar a estrutura interna de quadros e os tipos de pigmentos utilizados pelos pintores. Têm sido publicados também vários trabalhos sobre a análise por ativação de tintas utilizadas em pinturas, antigas e modernas, que permitem tirar conclusões sobre a origem, época, e até, em alguns casos, autoria de quadros famosos. A análise estrutural, por ativação, de quadros inteiros também é possível, através da técnica de autoradiografia, que revela a distribuição dos diversos pigmentos através do quadro. Dessa forma pode-se estudar detalhes da técnica e estilo de um determinado pintor. A autoradiografia permite ainda a regeneração de fotografias antigas, por meio da ativação dos compostos de prata relativamente incolores que se formam pela oxidação da prata, oxidação esta que resulta no esmaecimento da imagem.

Um fator que muitas vezes não pode ser deixado de lado quando se analisa a composição de um artefato arqueológico ou de uma obra de arte, qualitativa ou quantitativamente, é a impossibilidade de destruir o objeto ou retirar amostras maiores que uma quantidade mínima, cuja ausência deixa o objeto virtualmente inalterado. Neste caso, a análise por ativação é um dos métodos mais convenientes, pois alia à possibilidade de análise, de um grande número de elementos, uma sensibilidade extremamente alta, o que permite a análise, destrutiva ou não, de amostras muito pequenas.

Outra vantagem da análise por ativação é a possibilidade de análise superficial bem como em profundidade do material. No caso de artefatos arqueológicos, é geralmente mais interessante o estudo do interior do objeto, que tem maior probabilidade de permanecer inalterado, através do tempo, do que o exterior do objeto. No entanto, em alguns casos, o interesse reside especificamente em um produto de alteração superficial ou em uma cobertura aplicada à superfície. A análise por ativação com partículas carregadas permite, em muitos casos, o estudo da superfície de objetos. Isso é importante, por exemplo, na identificação de moedas falsas, que não são maciças, mas apenas recobertas de ouro ou prata.

As primeiras publicações sobre o estudo, por ativação com nêutrons, de materiais arqueológicos, surgiram no início da década de 50 e foram de natureza apenas qualitativa. Ambrosino e Lindrus,⁽²⁾ em 1953, divulgaram trabalho sobre a identificação de ouro e prata em moedas gaulesas antigas. Emoto⁽³⁾, em 1956, determinou prata nas telhas de chumbo do portão Ishikawa do castelo Kahazawa, no Japão, e numa folha de ouro presa a uma espada coreana.

Sayre publicou, recentemente, excelente revisão⁽⁴⁾ sobre a aplicação da análise por ativação em arte e arqueologia, englobando os trabalhos publicados até 1970.

Na última Conferência Internacional sobre as Tendências Modernas da Análise por Ativação, realizada em outubro de 1972, em Saclay, França, mencionou-se a existência, no momento, de bem mais de cem publicações sobre o assunto. Em muitas delas, analisa-se quantitativamente um número bastante elevado de elementos.

II - TÉCNICAS UTILIZADAS

II.1 - Ativação

Nos trabalhos com objetos artísticos e arqueológicos, o processo mais utilizado tem sido o de ativação com nêutrons térmicos, que, aliás, é o processo mais popular em análise por ativação, de um modo geral, em parte devido ao fato de ter esse processo uma alta sensibilidade e seletividade para elementos-traços. Os elementos mais comuns em materiais orgânicos e em rochas - carbono, oxigênio, hidrogênio, silício e alumínio - ou não se ativam bem com nêutrons térmicos, ou têm meias-vidas suficientemente curtas, de modo que não interferem na determinação dos elementos presentes em menor quantidade, que são o objeto da análise por ativação, em geral.

Os métodos de ativação que utilizam aceleradores, produzindo nêutrons, prótons, dêuterons, etc., com energia bem mais alta que os nêutrons térmicos possuem, por outro lado, a vantagem de permitir a determinação de elementos de baixo peso atômico e outros, como o chumbo, não determináveis com nêutrons térmicos. Vários desses métodos têm sido utilizados em arte e arqueologia.

Em alguns casos, é bastante prática a utilização de fontes de nêutrons portáteis, como as de Rádio-Berílio e Plutônio-Berílio, que, embora forneçam fluxos de nêutrons bem mais baixos que os reatores nucleares, permitem a ativação de um grande número de amostras ao mesmo tempo, num sistema tipo "linha de produção".

II.2 - Contagem

A espectrometria de raios gama é praticamente o único método de interpretação das radiações emitidas pelos átomos ativados que se têm utilizado no estudo de obras de arte e artefatos arqueológicos.

Os contadores de cintilação de iodeto de sódio, associados a analisadores de raios gama mono e multicanal, embora tenham sido utilizados nos primeiros trabalhos, não se mostraram muito convenientes quando era necessário a análise puramente instrumental de um grande número de elementos químicos, componentes de um objeto de arte ou artefato arqueológico, devido ao baixo poder de resolução desses aparelhos.

O estudo, por ativação com nêutrons, de artefatos arqueológicos e obras de arte, começou a se desenvolver efetivamente quando da introdução dos contadores de estado sólido, de Germânio-Lítio e Silício, que permitem determinar simultaneamente uma série de elementos, sem superposição de picos. Mais de trinta elementos químicos podem ser identificados em vidro ou cerâmica com esses contadores de alta resolução, embora apenas vinte, aproximadamente, possam ser determinados quantitativamente com facilidade.

Em alguns trabalhos têm sido utilizados processos de separação química aliados à espectrometria-gama, quando a interferência entre os picos é muito acentuada. No entanto, quando a amostra colhida é muito pequena, o que constitui a situação mais comum no caso de materiais artísticos e arqueológicos, nem sempre é possível empregar um esquema completo de separação.

III - ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS ARTÍSTICOS E ARQUEOLÓGICOS

Como já se mencionou na Introdução, um dos métodos de classificação de artefatos arqueológicos é o que se baseia nos materiais empregados na fabricação desses objetos. Embora

possa parecer, à primeira vista, que essa classificação não leve a conclusões esclarecedoras, os trabalhos publicados sobre a análise por ativação de elementos-traços em fragmentos de uma série de materiais (cerâmica, vidro, dentes e ossos velhos, papel e objetos metálicos) mostram que os modelos composicionais observados podem ser interpretados em termos de matéria-prima utilizada, origem geográfica, técnica de confecção, e, em alguns casos, época de fabricação dos artefatos. O mesmo pode ser dito da análise de pigmentos utilizados na pintura de quadros.

III.1 - Materiais Arqueológicos

III.1.1 - Cerâmica e Vidro

A ativação da cerâmica ou do vidro com nêutrons térmicos conduz à formação, principalmente, de radioisótopos de três elementos, isto é, de alumínio, de sódio e de manganês, a saber: ^{28}Al , de 2,3 minutos de meia-vida, ^{24}Na , de 15,0 horas de meia-vida, e ^{56}Mn , de 2,58 horas de meia-vida; em alguns vidros ricos em potássio, aparece também o ^{42}K , de 12,4 horas. O alumínio geralmente não é determinado, por ter meia-vida muito curta e por não ser muito útil em estudos composicionais. Após o decaimento desses radionuclídeos, outros isótopos de meia-vida mais longa podem ser observados, mas com atividade bem mais baixa que os primeiros. O que se costuma fazer é irradiar dois grupos de amostras separadamente: o primeiro por um tempo curto (alguns minutos), para determinar sódio e manganês e, eventualmente, alumínio e potássio, e o segundo por um tempo mais longo (várias horas), deixando "esfriar" por uma semana ou mais antes da contagem. No segundo grupo, são determinados os elementos de meias-vidas mais longas.

Os trabalhos publicados sobre a análise por ativação de fragmentos de cerâmica encontrados em sítios de escavação, mostraram a existência de vários grupos relacionados composicionalmente, o que foi interpretado na maioria das vezes em termos de origem comum dos objetos, evidenciando em alguns casos o comércio entre lugares distantes. Frequentemente determinou-se sódio e manganês ao lado de uma série de elementos-traços, que se mostraram muito úteis para interpretações de caráter arqueológico.

Fragmentos de Terrasigillata

Uma série de fragmentos de tigelas de terrasigillata, com selos da localidade de Arezzo, no centro-norte da Itália, foram analisados⁽⁵⁾ quanto às concentrações relativas de sódio, manganês, lantânio, escândio e cromo, verificando-se que essas concentrações nos fragmentos da mesma localidade eram aproximadamente iguais. Em outras regiões do Império Romano foram encontrados fragmentos de composição parecida com os de Arezzo, o que pode ser tomado como uma indicação de proveniência, já que Arezzo era um importante centro de manufatura de objetos de cerâmica, na época.

Cerâmica Americana e Inglesa do Período Colonial

Informações sobre as concentrações dos elementos presentes em fragmentos de uma dada proveniência podem ser úteis para distinguir ou relacionar fragmentos obtidos na escavação de sítios arqueológicos. A uniformidade de composição foi demonstrada em espécimes de vários níveis de escavação em um mesmo sítio, indicando que a cerâmica produzida em um lugar geográfico limitado pode ser identificada pela concentração de alguns dos elementos presentes.

Os "cacos" de cerâmica encontrados em escavações arqueológicas em determinados sítios servem para vários propósitos: auxiliam na datação dos sítios; refletem níveis culturais e econômicos nas áreas em que foram usados; elucidam a manufatura, comércio e distribuição. Um exemplo disso começou com a descoberta, em 1935, de dois tipos distintos, mas não identificados, de cerâmica nas escavações conduzidas em Jamestown, Virgínia, Estados Unidos. O primeiro era um objeto feito de um material amarelo muito elaborado, e o segundo uma chaleira grosseira, feita de uma pasta vermelha, bastante temperada com uma espécie de cascalho. Por muito tempo não se descobriu nenhuma relação entre eles, mas, posteriormente, interpretando dados fornecidos pela análise dos elementos químicos constituintes, mostrou-se que eles tinham a mesma origem, o que reflete as atividades de um centro de fabricação de cerâmica, localizado na Inglaterra, de magnitude não imaginada anteriormente.

Um estudo foi realizado por Olin e Sayre⁽⁶⁾ com o objetivo de determinar se a cerâmica fabricada em North Devon, Inglaterra, no século XVII, apresentava uniformidade composicional, e se os fragmentos colhidos em sítios americanos podiam ser distinguidos de ou identificados com a cerâmica de North Devon. Os elementos químicos determinados nesse estudo foram escândio, lantânio, európio, cério, tório, crômio, ferro e cobalto. Os fragmentos foram analisados, não destrutivamente, por análise por ativação com nêutrons e espectrometria de raios gama, com detector de Ge-Li. As amostras foram irradiadas por vinte e quatro horas, a um fluxo de nêutrons de 10^{13} n/cm².s. Amostras de vidro padrão foram irradiadas ao mesmo tempo. Todos os elementos determinados na cerâmica estão presentes em concentrações mensuráveis no vidro, de modo que é possível monitorar individualmente cada fotopico que aparece no espectro gama pelo fotopico correspondente no vidro. As amostras foram contadas em quatro grupos separados, usando um detector de 30 mililitros para os elementos lantânio, escândio, európio, ferro e cobalto e um detector de 12 mililitros para cério, tório e crômio. Esperou-se nove dias, antes do início de contagem, para o decaimento das atividades de meia-vida curta. Todos os dados de contagem foram obtidos por meio de observação direta dos espectros de raios gama obtidos e os cálculos feitos por meio de computador.

Para analisar os dados obtidos para cada fragmento de cerâmica e estimar a probabilidade de manufatura inglesa ou americana dos espécimes, utilizou-se a estatística de Student para pequenas populações, visto que só um número limitado de espécimes era disponível. O resultado da comparação mostrou que a maioria dos espécimes americanos têm composição concordante com os de North Devon.

Estudos realizados sobre a composição de vidro, obsidiana e mármore revelaram que esses materiais se comportam frente à análise por ativação de modo semelhante à cerâmica. Dessa forma, é possível analisar objetos manufaturados com esses materiais quanto a suas fontes geográficas, a partir dos seus modelos composicionais em relação a elementos-traços.

III.1.2 - Moedas e Outros Objetos Metálicos

Os três elementos geralmente determinados nos estudos por ativação de objetos metálicos são: cobre, prata e ouro. No caso de ativação com nêutrons térmicos, formam-se os radioisótopos: ⁶⁶Cu (5,1 minutos de meia-vida), ⁶⁴Cu (12,8 horas de meia-vida), ¹⁰⁸Ag (2,4 minutos de meia-vida), ¹¹⁰Ag (249 dias de meia-vida), ^{110m}Ag (24 segundos de meia-vida) e ¹⁹⁸Au (64,8 horas de meia-vida). A atividade induzida em qualquer um dos três elementos é bastante intensa, de modo que eles tendem a dominar o espectro de raios gama, quando presentes em concentrações apreciáveis.

Um problema que não pode ser menosprezado no caso da ativação com nêutrons térmicos de moedas inteiras é o do **auto-sombreamento**. Quando um fluxo de nêutrons penetra num espécime qualquer, há um decréscimo no fluxo à medida que as partículas vão sendo absorvidas pelos átomos presentes nas partes superficiais da amostra. Resulta, então, que o interior da amostra se ativa menos que o exterior. A depressão no fluxo dependerá naturalmente da natureza da amostra, de forma que é conveniente que amostra e padrão sejam o mais semelhantes possível. Na análise de moedas, tem-se irradiado as amostras e padrões de formas bastante engenhosas, e até têm sido preparadas "moedas" artificiais, como padrões, numa tentativa de tornar mínimos os erros causados pelo auto-sombreamento.

Gibbons e Lawson⁽⁷⁾ realizaram um estudo muito interessante, em que analisaram moedas de prata romanas, cunhadas entre os períodos de 27 A.C. (Augusto) até 275 A.D. (Aureliano). Como o sistema monetário romano tinha como padrão a prata pura, as análises do conteúdo de prata na liga que constituía a moeda permitiram acompanhar a desvalorização e avaliar o curso da inflação.

Os autores escolheram a análise por ativação com nêutrons por ser um método não-destrutivo, de fácil aplicação, que permite estudar um grande número de amostras, e que, em comparação com a fluorescência por raios-X e os métodos espectrográficos, dá um conteúdo de prata livre de erros devidos à lixiviação ou enriquecimento superficial. Além disso, a análise por ativação permite identificar as moedas apenas chapeadas a prata.

Uma das preocupações dos autores foi a redução do custo de análise e por esse motivo o tempo de irradiação foi bastante curto (dez segundos) e o recipiente de irradiação foi totalmente aproveitado (vinte e cinco moedas de cada vez). Como o problema de depressão de fluxo torna-se mais sério nessa situação, imaginou-se uma forma bastante engenhosa para solucioná-lo: entre as moedas, colocou-se finas folhas de prata como padrões, e o conteúdo de prata foi calculado comparando a atividade de cada moeda com a média das atividades das folhas em cada lado. Nas duas extremidades da pilha de moedas, foram acomodadas "moedas" artificiais, para reduzir os efeitos dessas posições extremas.

A atividade das amostras foi analisada por espectrometria de raios gama, utilizando-se cintilador de iodeto de sódio para as contagens de rotina e contador de Ge-Li para verificar a presença de radioisótopos interferentes, como antimônio-122, antimônio-124 e manganês-54.

Como o número de moedas analisadas era muito grande, os dados obtidos no espectrômetro foram analisados por meio de computador. Preparou-se um programa que, em aproximadamente cinco segundos, realizava todas as operações necessárias para o cálculo do conteúdo de prata em cada moeda, tabelando os resultados.

Foram analisadas setecentas moedas pelo método de ativação, cujos conteúdos de prata variaram entre 3 e 70%, sendo os resultados interpretados em termos de época provável de cunhagem.

Sutherland e Harold⁽⁸⁾ estudaram moedas de cobre de época de Diocleciano, para determinar o seu valor monetário, em função da quantidade de prata nelas contida. As moedas denominadas "folles", das cidades de Roma e Trier, (cidade alemã fundada pelos romanos), foram avaliados em cinco denários, com base em um conteúdo de aproximadamente 3,9% de

prata, e os "radiados" e "laureados" romanos em dois denários, com conteúdo de prata de, aproximadamente, 0,1% e as de um denário com conteúdo de prata abaixo do limite de detecção.

Meyers⁽⁹⁾ estudou moedas romanas de ouro, prata e cobre e materiais relacionados, utilizando prótons, dêuterons e nêutrons rápidos, preocupando-se principalmente com a detecção de falsificações.

Bluyssen e Smith⁽¹⁰⁾ usaram a determinação de prata em moedas gregas, por ativação com nêutrons produzidos em acelerador Van der Graaf, como meio de separação rápida de moedas falsas (chapeadas) de moedas de prata sólidas.

Processos rápidos de ativação, do tipo "linha de produção", foram também desenvolvidos, utilizando fontes de nêutrons de Rádio-Berílio ou de Plutônio-Berílio, para a determinação de prata em moedas antigas

Um outro estudo interessante de um objeto metálico antigo foi a análise por ativação com nêutrons térmicos do Moulford Gold Torc, um ornamento pré-histórico inglês, de ouro. Verificou-se ser a proporção de cobre presente bastante alta (cerca de 14%), o que leva a crer na adição proposital desse metal, como liga. Seria este, então, o caso mais antigo de fabricação de uma liga metálica.

III.1.3. - Materiais Orgânicos

Schroeder, Kraner e Evans⁽¹¹⁾ procuraram estudar a natureza do metal dos tipos usados na impressão de livros dos séculos XV e XVI, a partir da determinação das impurezas-traços existentes nas folhas de papel. Irradiaram-se livros inteiros (como as "Orações" de Cícero, impressas em 1519), sem causar dano algum aos livros. O estudo dos "Proceedings of the Royal Society", 1775, revelou que o arsênio estava presente em páginas impressas e não impressas, mas o ouro apenas em páginas impressas.

A datação relativa de restos de animais (ossos e dentes), enterrados há muito tempo, pode ser feita pela determinação da relação nitrogênio/flúor, visto que esses materiais tendem a perder nitrogênio e ganhar flúor durante o tempo que permanecem sob a terra. Meyers⁽¹²⁾ verificou que é possível determinar uma relação precisa de nitrogênio para flúor, por ativação com fótons. Mais recentemente, Tamers⁽¹³⁾ mostrou que o conteúdo de flúor de ossos antigos pode ser determinado por ativação com nêutrons térmicos, sem ser necessário remover-se pequenos pedaços da amostra principal.

III.2 - Pigmentos de Pinturas

Os trabalhos sobre a análise de pigmentos de pinturas, com métodos de ativação, baseiam-se no estudo da composição do branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), que é o principal componente de todos os pigmentos.

Kuhn⁽¹⁴⁾ analisou o branco de chumbo de pinturas antigas e recentes, por meio de espectrografia de emissão, encontrando pequenas quantidades de cobre e prata no material retirado de pinturas antigas, mas não no de pinturas recentes. Verificou-se também a presença de cobre nos quadros de velhos mestres alemães (Altdorfer, Dürer), mas não prata. No entanto,

a espectrografia de emissão só pode fornecer informações qualitativas quanto a elementos presentes em quantidades tão pequenas. Somente a análise por ativação permite uma determinação quantitativa em casos como esses.

Houtman e Turkstra⁽¹⁵⁾, estudando o branco de chumbo de pinturas holandesas e flamengas, por ativação, fizeram as seguintes observações sobre quadros de diversas épocas: na metade do século XVII, houve um decréscimo notável no conteúdo de crômio nos pigmentos e na metade do século XIX, um decréscimo semelhante em prata, mercúrio e cobre. O branco de chumbo das últimas décadas do século XX, por outro lado, contém freqüentemente quantidades relativamente altas de zinco e de um composto insolúvel de antimônio. Com base nesses fatos, os autores mencionados prepararam uma tabela cronológica que pode ser utilizada como auxiliar na detecção de falsificações dos velhos mestres da pintura.

Lux, Braunstein e Strauss⁽¹⁶⁾ realizaram investigações sobre a idade e origem de quadros de pintores holandeses e flamengos dos séculos XVI e XVII (Rubens, Vermeer, Hemessen, Janssens, Roymerswaele) e venezianos do século XVI (Ticiano, Tintoretto), por análise por ativação com nêutrons. Nos parágrafos seguintes, descreve-se esse trabalho mais detalhadamente.

Para evitar contaminação do material a ser analisado (branco de chumbo) com outros pigmentos, as amostras de branco de chumbo foram retiradas dos pontos claros das pinturas, isto é, dos pontos onde a luz é indicada. A massa das amostras era usualmente menor que 1 mg; em alguns casos, apenas 10 a 20 μ g eram disponíveis. Foram determinados os elementos: crômio, manganês, cobre, prata, estanho, antimônio, bário, ouro, mercúrio, utilizando um método combinado de separação radioquímica e espectrometria de raios gama. Cada amostra foi dividida em duas partes, uma sendo usada para irradiação curta e a outra para irradiação longa.

Várias conclusões puderam ser tiradas através do estudo da distribuição de elementos-traços no branco de chumbo. Em primeiro lugar, verificou-se que o conteúdo de manganês, prata e antimônio depende da região geográfica em que um determinado quadro foi pintado. Essa diferença na concentração de componentes-traços no branco de chumbo entre regiões ao sul dos Alpes e ao norte dos Alpes foi encontrada até em pinturas diferentes de um mesmo artista. Assim, a análise por ativação pode auxiliar a resolver a questão de se um quadro teve origem na Itália ou norte dos Alpes, que é um problema várias vezes levantado na História da Arte Européia.

O conteúdo de prata e antimônio permitiu classificar o branco de chumbo em diversos tipos. Dessa forma, conseguiu-se pela primeira vez tomar a distribuição de elementos-traços como uma característica de um determinado pintor. É o caso dos quadros de Cândido, nos quais foi encontrado branco de chumbo de um tipo apenas, o qual não foi encontrado em nenhum dos quadros de outro pintor, Fischer. O ponto importante no caso é que as pinturas de Fischer foram por muito tempo erroneamente atribuídas a Cândido. Esse fato já era conhecido pelos historiadores de Arte, e veio a ser confirmado através da análise por ativação. A tentativa de estabelecimento de uma cronologia a partir da composição do branco de chumbo não foi nesse caso bem sucedida.

Um outro resultado interessante obtido foi a distinção entre o branco de chumbo antigo e

o branco de chumbo fabricado em nossos dias, por meio da concentração de cobre encontrada (1 ppm para o material novo e 5 ppm para o antigo). Teríamos aí mais um auxiliar na detecção de falsificações.

IV - ESTUDOS ESTRUTURAIS DE PINTURAS POR MEIO DE AUTORADIOGRAFIA DE ATIVAÇÃO

Um processo que oferece muitas possibilidades, do ponto de vista do estudo da estrutura sub-superficial de pinturas, é a autoradiografia de ativação, que é um processo semelhante à radiografia comum, a qual utiliza raios-X.

A autoradiografia é obtida ativando o objeto a ser analisado (um quadro, por exemplo) com partículas nucleares, geralmente nêutrons térmicos, e colocando a seguir o objeto em contacto com um filme fotográfico ou de raios-X, por um tempo conveniente, de modo que as radiações emitidas pelos radioisótopos formados impressionem o filme. O aspecto da autoradiografia obtida depende do tempo após a irradiação em que o filme é exposto, pois os vários núclídeos ativos formados possuem em geral meias-vidas bastante diferentes.

A radiografia clássica, com raios-X, revela a distribuição apenas dos pigmentos densos, como o branco de chumbo, enquanto que autoradiografia de ativação revela a distribuição de uma série de pigmentos, dando uma informação mais completa. Embora as duas técnicas sejam muito semelhantes, elas se complementam em vez de fornecer dados idênticos e devem ser utilizadas juntas. Aliás, como já foi mencionado, há bastante tempo que os laboratórios de conservação de arte utilizam a radiografia, aliada ao exame microscópico de fragmentos de tinta, para obter uma série de informações não aparentes sobre as pinturas. A autoradiografia de ativação, por outro lado, pode ser aliada à espectrometria de raios gama para identificar os elementos presentes nos pigmentos empregados pelo artista em cada região do quadro.

IV.1 - Autoradiografia de Pinturas a Óleo

IV.1.1 - Estudos de um Quadro do Século XVII

Os primeiros trabalhos publicados sobre autoradiografia de ativação aplicada à arte foram os de Sayre e Lechtman, que chegaram a conclusões extremamente interessantes.

Os resultados obtidos foram apresentados na I Conferência Internacional sobre a Aplicação da Análise por Ativação às Ciências Forenses, realizada em 1966 em San Diego, Califórnia, valendo a pena descrevê-lo com algum detalhe.

Os autores apresentaram a análise de uma porção de um quadro do século XVII. A radiografia clássica no caso não revela quase nada do "design" da pintura. Suspeita-se que o branco de chumbo tenha sido passado sobre a tela como uma camada preparatória, antes da pintura propriamente dita, e que o branco de chumbo não foi largamente utilizado em outros lugares da pintura. O branco de chumbo absorve os raios-X com muito mais intensidade que os outros componentes e é por isso que a radiografia clássica revela praticamente só a distribuição desse material. Felizmente, nenhum dos macro componentes do branco de chumbo se ativa bem por bombardeio com nêutrons térmicos.

Os autores analisaram uma região de um quadro do século XVII, que está representada

pelo primeiro croquis marcado "Original". (Figura 1). Nele aparecem: no canto superior esquerdo e em quase toda a porção inferior uma folhagem, contra o céu e, no canto superior direito, um pedaço de cajado.

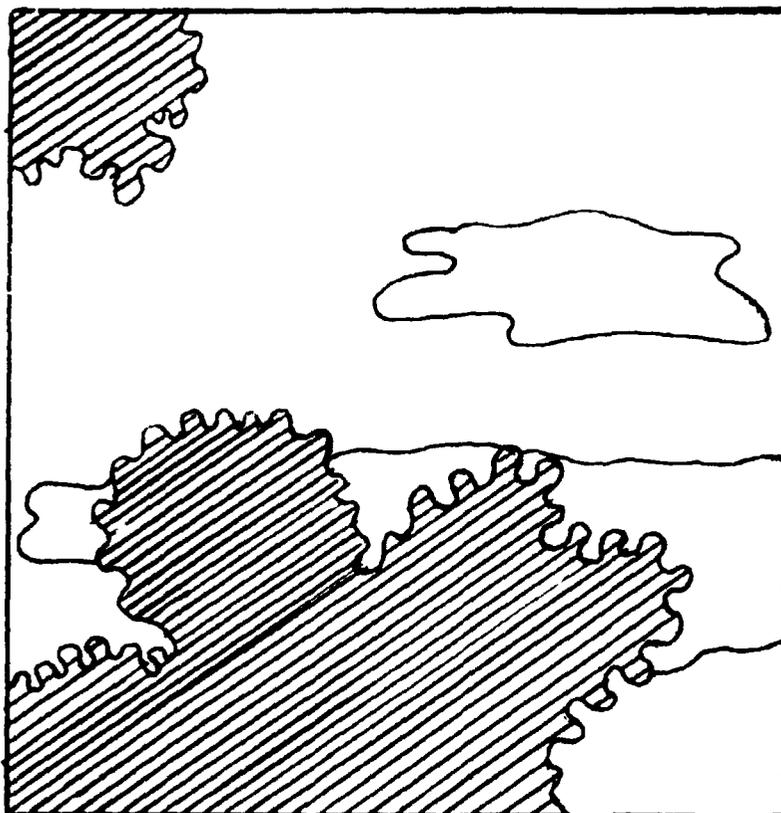


Figura 1 - Original

Os outros "croquis" representam as autoradiografias obtidas, após irradiação do quadro original com nêutrons térmicos.

A primeira autoradiografia foi feita alguns minutos após a ativação com nêutrons térmicos (Figura 2). A atividade principal que se forma é devida ao radioisótopo ^{66}Cu , de meia-vida igual a 5,1 minutos. Essa atividade cai rapidamente, mas como o ^{64}Cu de 12,8 horas de meia-vida também é gerado, uma autoradiografia similar pode ser obtida um dia após a ativação. Esse esquema de decaimento já revela por si próprio que um pigmento de cobre foi usado na folhagem. A confirmação dessa dedução pode ser obtida prontamente por espectrometria de raios gama. Dentro da folhagem, a autoradiografia revela claramente diferenças na espessura do pigmento. A técnica de pincelar do artista é mais claramente revelada pela autoradiografia que por uma inspeção superficial da pintura.

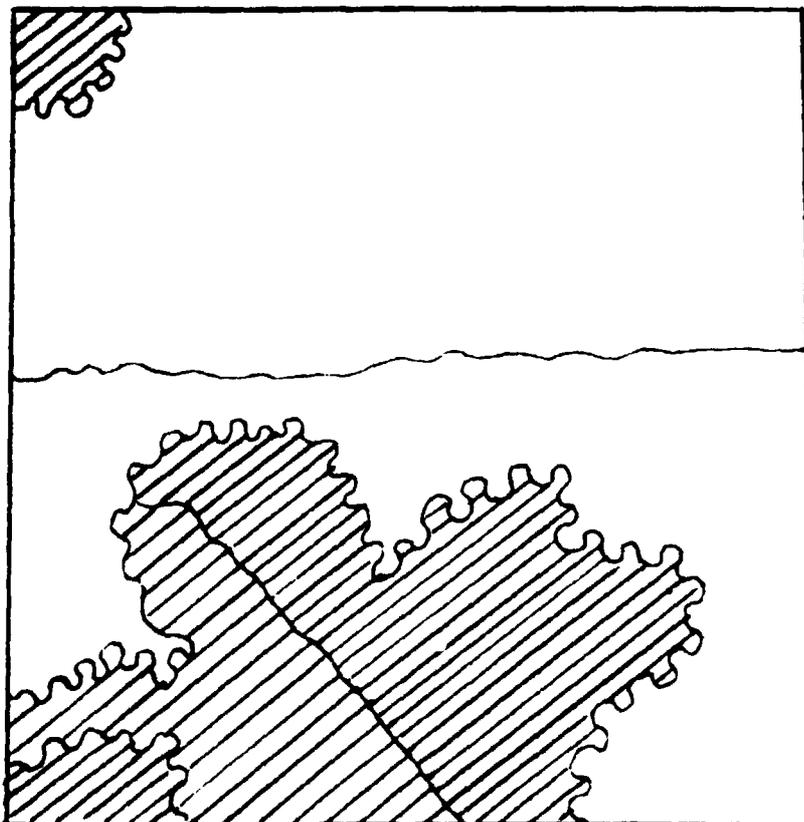


Figura 2 - Primeira Autoradiografia

A segunda autoradiografia (Figura 3) foi feita algumas horas após a ativação, com uma folha de chumbo de espessura conveniente colocada entre a pintura e o filme para barrar toda a emissão de partículas beta da pintura irradiada, exceto as partículas de energias muito altas do ^{56}Mn . Foi observado que a emissão gama contribui muito pouco para o escurecimento do filme. As autoradiografias foram essencialmente uma medida da emissão beta, ou possivelmente de positrons. Dessa forma, na autoradiografia número 2 apenas a distribuição dos pigmentos contendo manganês, foi muito bem isolada. Pode-se concluir que o artista pintou primeiro a região em que a folhagem verde de cobre seria aplicada com um pigmento escuro, contendo manganês.

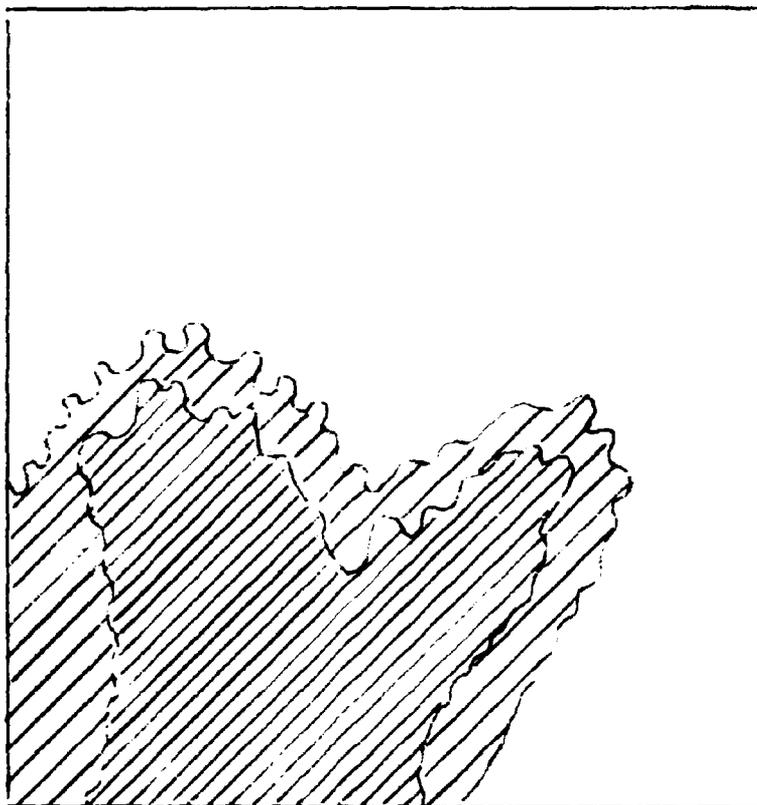


Figura 3 - Segunda Autoradiografia

A terceira autoradiografia (Figura 4) foi obtida um ou dois dias após a irradiação, depois que a atividade do ^{56}Mn (meia-vida igual a 2,58 horas) tinha caído. Um filtro fino de chumbo, colocado entre a fotografia irradiada e o filme foi usado para tirar essa autoradiografia, filtro esse de espessura suficiente para absorver as partículas de energia relativamente baixa do ^{64}Cu (meia-vida igual a 12,8 horas). De outra forma, a imagem da folhagem apareceria. Pode se observar nessa autoradiografia a existência de um "background", além da folhagem. É óbvio que, colocando esse "background", o artista deixava relativamente nua a região em que ele tencionava colocar a folhagem. Essa autoradiografia provavelmente surge de vários componentes (radioisótopos dos vários elementos químicos constituintes da pintura) mas há razões para acreditar que a atividade do ^{24}Na do pigmento azul, ultramarino, é um dos principais contribuintes.

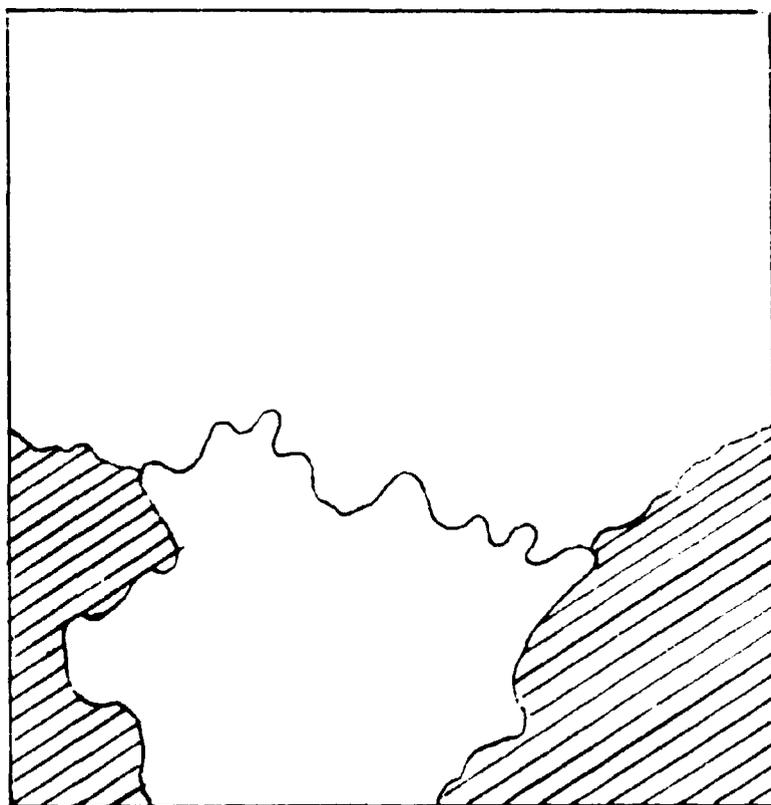


Figura 4 - Terceira Autoradiografia

A quarta autoradiografia (Figura 5) foi feita vários meses após a irradiação e mostra o uso de um pigmento azul de cobalto em regiões do céu. A meia-vida (cinco anos) do radioisótopo correspondente, ^{60}Co é muito longa.

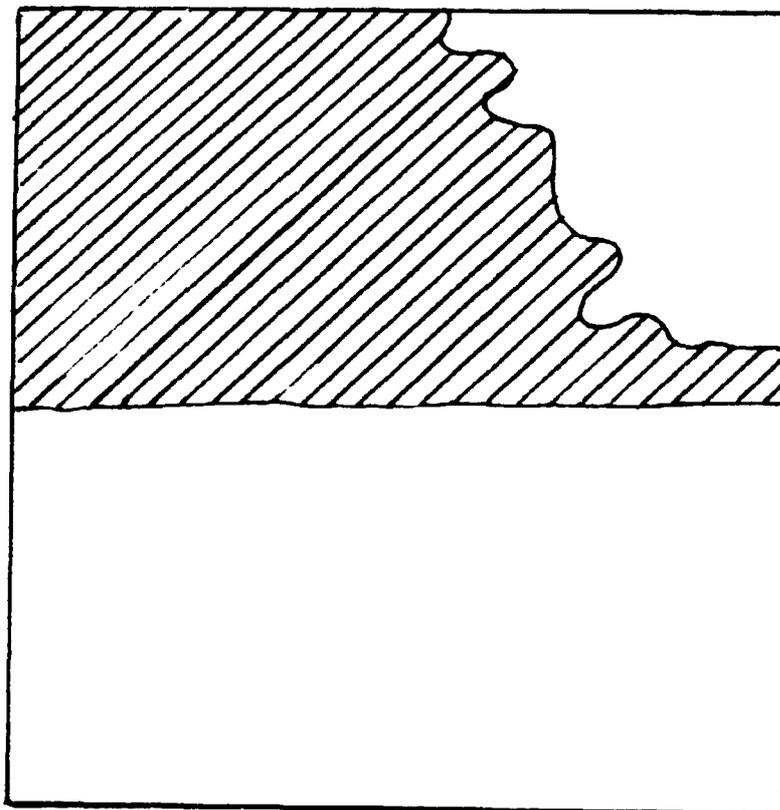


Figura 5 - Quarta Autoradiografia

Os detalhes do processo de pintura tais como o "underpainting" na área da folhagem e em torno dela, devem ser bem característicos do modo de um determinado artista trabalhar.

IV.1.2 - Estudo de Quadros de R.A. Blakelock e Artistas Relacionados

Após o desequilíbrio mental de Ralph A. Blakelock, que o deixou inválido para o resto da vida, os seus quadros começaram a ser muito valorizados, no início do século sendo que, em 1916, um deles foi vendido, em leilão, por 20 000 dólares. Surgiu concomitantemente um grande número de falsificações. Sua filha, Marian Blakelock, que pintava em um estilo muito semelhante ao do pai, teve várias das suas assinaturas inescrupulosamente substituídas pela dele, por comerciantes desonestos de arte.

No trabalho de Sayre e colaboradores, apresentado na Segunda Conferência Internacional sobre Aplicação da Análise por Ativação às Ciências Forenses, realizada em outubro de 1972, em Glasgow, Escócia, foram estudados cinco quadros de Blakelock, autenticados por vários peritos, e dois de autenticidade duvidosa. Analisou-se também um quadro reconhecido como de Marian Blakelock, dois quadros de George Inness e um de Albert Ryder. Inness e Ryder foram dois pintores contemporâneos de R.A. Blakelock, que pintavam num estilo semelhante ao dele.

Em geral, as autoradiografias de pinturas são visualmente semelhantes ao original. É o que acontece com os quadros de Inness e Ryder analisados. No entanto, as autoradiografias dos quadros de Blakelock em geral apresentam pouca ou nenhuma correlação com o original. É o que acontece com as autoradiografias de "Moonrise".

Em dois quadros de Blakelock, "Moonrise" e "Moonlight", observa-se que a primeira autoradiografia, feita no mesmo dia em que os quadros foram irradiados com nêutrons térmicos, mostra áreas de densidade irregular, algumas das quais apresentam a aparência de arranhadas, como se o material tivesse sido colocado com espátulas.

O espectro de raios gama do quadro "Moonrise" irradiado, revelou que, no mesmo dia da ativação, a atividade do manganês predominava. Parece provável que o artista tenha preparado um fundo com um pigmento que continha uma quantidade apreciável de manganês, o que é uma prática mais ou menos comum.

A atividade predominante um dia após a ativação era a do sódio, que não é um elemento provável de ser encontrado em pigmentos do século XIX. Supõe-se que esse elemento estivesse presente no veículo da tinta. No século XIX, o óleo de linhaça usado como veículo, era tratado freqüentemente com álcalis ou salmouras, o que pode introduzir sódio. Os vernizes resinosos naturais também têm um conteúdo apreciável de sais inorgânicos, que podem conter sódio. Supõe-se que os veículos de pintura do século passado contenham um ou ambos os materiais (óleo de linhaça e vernizes resinosos naturais). Essas autoradiografias, portanto, indicam mais a distribuição do veículo do que da pintura propriamente dita. Todas as cinco pinturas de Blakelock apresentam quantidades significativas de sódio.

Depois que a atividade do sódio decaiu completamente, o que ocorre vários dias após a ativação, observa-se nas autoradiografias dos quadros de Blakelock estruturas mais detalhadas, que aparecem em contraste bem definido. Entre esses detalhes aparecem alguns um tanto peculiares, que são característicos desses quadros. São filamentos irregulares, muito densos, que podem ser resultado da aplicação de pequenas quantidades de uma tinta viscosa, separadamente, que depois foram incorporadas à pintura. Em muitos casos, as regiões de alta densidade de tinta parecem estar divididas por listras claras que as atravessam. Essas listras podem ter sido provocadas por um objeto pequeno e duro, tal como a ponta de madeira de um pincel. Em todos os cinco quadros de Blakelock examinados, as listras aparecem mais nitidamente quando a atividade do arsênio, e em menor extensão, a de antimônio, são predominantes. Em muitos casos, podem ser correlacionadas com regiões luminosas dentro das árvores, isto é, regiões em que o artista retratava quebras na continuidade da folhagem. Pode-se concluir que o artista aplicou pequenas quantidades de um pigmento contendo arsênio, provavelmente, para conseguir o efeito desejado.

Depois que o arsênio e o antimônio decaem suficientemente, manifesta-se a atividade do

mercúrio (^{203}Hg). Isso ocorreu com **"Moonrise"**, **"Landscape"** e **"Canoe Builders"**. As autoradiografias desses três quadros mostram que o pigmento contendo mercúrio, possivelmente "vermillion" foi empregado de uma forma pouco usual. Nas autoradiografias, as regiões em que o mercúrio ocorre parecem ter sido pintadas com uma tinta muito fluida, de tal forma que se pode observar zonas em que a tinta escorreu. A tinta foi aplicada em largas pinceladas, semelhantemente à técnica muito usada em aquarelas. Aparecem também manchas de um pigmento muito fino, circundadas de anéis mais densos. Esse é o tipo de mancha que se forma quando um líquido muito fluido contendo sólidos em suspensão é seco sobre uma superfície plana. Nesse processo, uma fração apreciável dos sólidos passa para a borda externa. Nos três Blakelocks já citados, as autoradiografias revelam uma outra característica comum, isto é, uma aparência granular, o que parece indicar que o pigmento de mercúrio foi grosseiramente moído.

Assim, uma série de características muito semelhantes podem ser observadas nos cinco Blakelocks examinados:

- 1.) Fundo arranhado, no caso de pintura sobre madeira.
- 2.) Presença de sódio no veículo da tinta.
- 3.) Emprego de pigmentos de uma forma densa em determinados locais o que produz formas características.
- 4.) Emprego de um pigmento de mercúrio grosseiramente moído suspenso em um líquido muito ralo, o que resulta em escorrimento da tinta e borões.

Com raras exceções, essas características não apareceram nas autoradiografias dos quadros utilizados como comparação. É claro que nem todas essas características são observadas em todos os quadros de Blakelock, mas a observação de algumas delas nas autoradiografias de um quadro atribuído a Blakelock daria maior crédito a essa atribuição.

A análise dos elementos químicos contidos nos pigmentos não foi muito útil, pois os quadros de Inness e Ryder apresentaram um grupo de elementos semelhantes aos dos quadros de Blakelock. Felizmente, as autoradiografias dos quadros de Inness e Ryder são apreciavelmente diferentes das dos quadros de Blakelock.

No entanto, no caso de um quadro atribuído inicialmente a Blakelock (**"A Nocturnal Vista"**), do qual ultimamente se tem questionado a autenticidade, constatou-se o uso freqüente de um pigmento contendo alumínio e a escassa utilização de pigmentos contendo arsênio e antimônio. Esses fatos estão em contraste com o que se verificou em relação aos pigmentos utilizados por Blakelock. Por outro lado, nenhuma das características observadas nas autoradiografias dos Blakelocks puderam ser constatadas para **"A Nocturnal Vista"**. E mais ainda, em algumas autoradiografias aparecem as iniciais D.G. no canto inferior direito do quadro, que obviamente não correspondem às de Ralph Blakelock.

Outro caso interessante é o do quadro **"Woman in Red"**, pintado num estilo semelhante ao de Blakelock e com a assinatura R.A. Blakelock no canto inferior direito. A maioria dos dados autoradiográficos dessa pintura são diferentes dos obtidos para os cinco Blakelocks examinados. A descoberta, mais surpreendente ainda, foi a de uma assinatura parcialmente raspada, tornada visível pela técnica autoradiográfica, no canto inferior esquerdo. Essa assinatura é composta de duas palavras relativamente longas, a primeira das quais começa com M e termina com n. A segunda palavra é ilegível. Suspeita-se que seja a assinatura de Marian

Blakelock. A autoradiografia de um outro quadro, autenticado como de Marian, mostrou que o M e o n são formados de um modo semelhante nos dois casos. Há poucos motivos para duvidar que "Woman in Red" seja uma pintura de Marian Blakelock, da qual sua assinatura foi raspada e substituída pela de seu pai.

IV.2 - Regeneração, por Autoradiografia, de Impressos, Desenhos ou Documentos

Outra aplicação extremamente interessante do processo de autoradiografia consiste na regeneração de fotografias antigas, desbotadas com o passar do tempo. Por meio da ativação da prata, de emulsão da fotografia, pode-se obter uma fotografia nova, bem mais nítida, sem destruir o original. Para atingir tal finalidade, a fotografia é irradiada com nêutrons térmicos durante um tempo relativamente curto, cerca de um minuto. Como consequência da irradiação há a formação, entre outros, dos radioisótopos ^{108}Ag (meia-vida igual a 2,3 minutos) e ^{110}Ag (de 24 segundos de meia-vida). Onde a fotografia antiga tinha bastante prata, mas cuja zona correspondente se encontrava esmaecida em virtude da oxidação dos grãos de prata, haverá uma grande atividade devido aos isótopos ^{108}Ag e ^{110}Ag . Colocando-se a fotografia irradiada sobre um filme fotográfico ou de raios-X virgem, o filme irá ser mais intensamente impressionado nas zonas correspondentes à fotografia que se procura regenerar, onde houver maior concentração de prata. Ao se revelar o filme, ter-se-á como resultado a imagem correspondente à fotografia original antes de se tornar esmaecida pela oxidação dos grãos de prata.

REFERÊNCIAS

- (1) - Conferência Proferida pelo Prof. Dr. Ulpiano Menezes, do Museu de Arqueologia da USP, Instituto de Física, USP, outubro de 1972.
- (2) - Ambrosino, G., P. Lindrus, "Analyse Non Destructive D'Objets Métalliques Anciens", Rev. Métall., 50, 136 (1953).
- (3) - Sayre, E.V., "Activation Analysis Applications in Art and Archaeology", in "Advances in Activation Analysis". Edited by Lenihan, J.M.A., S.J. Thomson, V.P. Guinn, Academic Press, London and New York, 1972, Vol. 2, 154.
- (4) - Emoto, Y., "Application of Radio-Activation Analysis to Antiques and Art Crafts", Scient. Pap. Japan, Antiques, 13, 37 (1956).
- (5) - Sayre, E.V., A. Murrenhoff, C.F. Weick, "The Nondestructive Analysis of Ancient Potsherds Through Neutron Activation", BNL, Rep., 508 (1958).
- (6) - Olin, J.S., E.V. Sayre, "The Analysis of English and American Pottery of the American Colonial Period", NBS Spec. Publ., 312(I), 246 (1969).
- (7) - Gibbons, D., D. Lawson, "An Investigation of the Silver Content of Roman Coinage by Neutron Activation Analysis", NBS Spec. Publ., 312(I) 226 (1969).
- (8) - Sutherland, C.H.V., M.R. Harold, "The Silver Content of Diocletian's Early Post-Reform Copper Coins", Archaeometry, 4, 56 (1961).
- (9) - Meyers, P., "Nondestructive Activation Analysis of Ancient Coins Using Charged Particles and Fast Neutrons", NBS Spec. Publ., 312(I), 230 (1969).
- (10) - Bluysen, H., P.B. Smith, "Determination of the Silver Content of Greek Coins by Neutron Activation", Archaeometry, 5, 113 (1962).
- (11) - Schroeder, G.L., H.W. Kraner, R.D. Evans, "Lithium Drifted Germanium Detectors: Application to Neutron Activation Analysis", Science, N.Y., 151, 815 (1966).

- (12) - Meyers, P., "Nondestructive Activation Analysis with Protons, Deuterons and Gamma Photons", in "Practical Aspects of Activation Analysis with Charged Particles", Proc. Liege Conf., 1967, Euratom, Brussels.
- (13) - Tamers, M.A., "Nondestructive Dating of Fossilbones", C.R. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris, 268, 489 (1969).
- (14) - Kuhn, H., "Trace Elements in White Lead and Their Determination by Emission Spectrum and Neutron Activation Analysis", Stud. Conserv., 11, 163 (1966).
- (15) - Houtman, J.P.W., J. Turkstra, "J. Radiochem. Methods of Analysis", Vol. I, IAEA, Vienna, 85 (1965).
- (16) - Lux, F., L. Braunstein, R. Strauss, "Investigation on the Age and Place of Origin of Paintings by Neutron Activation Analysis", NBS, Spec. Publ., 312(1), 216 (1969).

ABSTRACT

The importance of the application of scientific analysis to the compositional and structural study of artistic and archaeological objects is discussed.

Activation analysis is presented as one of the most adequate methods for this kind of study, due to the fact that the available specimens are generally very small and the activation method is highly sensitive.

Some compositional studies of several objects of archaeological interest, made of materials such as ceramic, glass, metal (mainly coins) bones and teeth are also presented, together with the conclusions drawn by the authors.

A few papers about the study of pigments from paintings by activation analysis are described. In these studies, the concentration of trace elements in white lead, which is the principal components of all the pigments, is determined.

Two papers about the structural study of paintings by neutron activation radiography are described. In these papers, some very interesting conclusions about the techniques employed by the painters are drawn. In the case of a painting of the american artist Ralph A. Blakelock, the authors present irrefutable evidence of forgery.

Finally, a study of the regeneration of faded photographs by neutron activation radiography is related.

RÉSUMÉ

L'application de l'analyse scientifique pour étudier la composition et la structure de matériaux artistiques et archéologiques est très important, et on décrit l'analyse par activation comme l'une des meilleures méthodes pour ces études, parce que les échantillons disponibles sont, en général, très petites et la méthode est très sensible.

On présente les conclusions des études effectuées sur la composition d'objets d'intérêt archéologique constitués de matériaux tels que: la céramique, le verre, les métaux (surtout les sous), les os et les dents.

En ce qui concerne les objets d'art, on décrit l'analyse par activation de pigments des peintures, c'est-à-dire l'analyse des éléments traces du blanc de plomb, le principal composé des pigments.

Deux publications sur l'étude des structures de cadres réalisée par la technique d'autoradiographie d'activation sont aussi décrites. Par ces études on arrive à des conclusions très intéressantes sur la technique utilisée par les peintres et on présente des preuves de falsification d'un cadre du peintre américain Ralph A. Blakelock.

On a décrit aussi un travail sur la régénération des photographies abimées par le temps, à l'aide de la technique d'autoradiographie d'activation.

