THIAGO SEVILHANO PUGLIERI

Investigação de efeitos sinérgicos na degradação de bens culturais: papel de íons metálicos na degradação de gorduras e na geração de formiatos

Dissertação de mestrado
apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Química (Físico-Química)

Versão corrigida da Dissertação

Orientadora: Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

01/12/2010

THIAGO SEVILHANO PUGLIERI

Investigação de efeitos sinérgicos na degradação de bens culturais: papel de íons metálicos na degradação de gorduras e na geração de formiatos

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Química da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Físico-Química

Aprovado em: ____ / ____ / ____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Dedico todo meu esforço principalmente aos meus pais, por
todo amor, carinho, dedicação e amizade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais pelo apoio frequente nas mais diversas situações e a todos demais familiares (tios, tias, primos e avós).

À minha excelente orientadora por toda atenção, disposição e dedicação no desenvolvimento da minha formação.

Aos integrantes (professores, alunos de pós-graduação e iniciação científica, técnicos e demais funcionários) do Laboratório de Espectroscopia Molecular e do Laboratório LEDA (USP Zona Leste) por todo apoio e companhia.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação e da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

A Ricardo Ribenboim pela disponibilidade do desenho de suposta autoria de Tarsila do Amaral e à Tarsila do Amaral (sobrinha neta de Tarsila do Amaral) pela cessão de desenhos originais da artista.

Ao Laboratório de Química Inorgânica Sintética e Estrutural do Instituto de Química da USP pela disponibilidade de equipamentos, em especial a Alfredo e Vanessa.

Ao Laboratório de Difractometria de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica da Universidade de São Paulo, em especial a Cláudio.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos amigos mais próximos que tornaram minha vida em São Paulo tão agradável quanto a vida que sempre tive no interior.

Agradeço finalmente ao Pai de todos nós pela força que me deu em enfrentar as mudanças e as dificuldades e por ter permitido encontrar muitas pessoas boas nesse percurso.

RESUMO

PUGLIERI, T. S. **Investigação de efeitos sinérgicos na degradação de bens culturais: papel de íons metálicos na degradação de gorduras e na geração de formiatos.** 2010. 176p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho teve por objetivo compreender o papel de íons metálicos na degradação de gordura vegetal e animal, assim como na geração de formiatos. Nesse contexto foram investigados:

1) o papel de formaldeído na corrosão de peças de chumbo e a possibilidade de CO_2 ser reduzido a ácido fórmico (ou formiato) por íons metálicos presentes em vidro;

2) o papel de íons metálicos na degradação de gordura animal e vegetal, desde que um grande número de pigmentos são minerais e tais gorduras foram frequentemente utilizadas em pinturas.

Espectroscopia Raman foi a principal técnica empregada nas investigações, nas quais também foram usadas FTIR, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, refletância no visível e análise elementar (C e H).

Os resultados obtidos indicaram que formaldeído é agressivo a Pb mesmo na ausência de oxidantes como H_2O_2 e formiatos foram detectados como produto de corrosão para concentrações de aldeído tão baixa quanto 100 ppb (100% de umidade relativa).

As concentrações investigadas de H_2CO foram 100 ppb, 500 ppb, 1,2 ppm, 44 ppm e $1,6 \times 10^2$ ppm e para todas essas foram observadas bandas de carbonato e de formiato, embora em muitos casos os espectros não foram simplesmente a soma das contribuições das bandas de $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ e PbCO_3 , revelando um complexo equilíbrio envolvendo as concentrações de H_2CO , CO_2 e H_2O .

O efeito de umidade relativa (54%, 75% e 100%) foi estudado e formiato foi detectado mesmo em umidade relativa de 54%. Os mesmos produtos de corrosão foram observados quando cupons de Pb e PbO foram expostos a formaldeído, evidenciando o papel da camada de óxido na oxidação de formaldeído a formiato.

Quando o efeito de Fe(III) foi considerado, câmaras climáticas foram usadas e o efeito de íons metálicos foi investigado na presença e ausência de luz. Linoleato de metila, gordura vegetal e animal foram mantidos por 8 dias sob condições controladas e as mudanças na composição foram acompanhadas por espectroscopia Raman e FTIR. As amostras mostraram ser sensíveis tanto a luz quanto a Fe(III), no entanto, problemas com as duplicatas não permitiram que conclusões pudessem ser obtidas dos experimentos.

Como uma etapa preliminar no intuito de estender os estudos de degradação de gorduras à química forense, um desenho de suposta autoria de Tarsila do Amaral que teria sido feito na década de 1920, foi analisado por microscopia Raman. Ftalocianina azul (ftalocianina de cobre) foi encontrada como componente dos traços verdes e desde que esse pigmento começou a ser comercializado em 1937, pelo menos a data assinalada ao desenho não é correta.

Palavras-chave: formaldeído, corrosão de Pb, conservação preventiva, espectroscopia Raman, forense, degradação de gordura.

ABSTRACT

PUGLIERI, T. S. **Synergic effects on the degradation of cultural heritage objects: role of metal ions on fat degradation and on formates formation.** 2010. 176p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present work aimed at the understanding of the role played by metal ions on the degradation of vegetal and animal fats and on formates formation.

The following issues were addressed:

- 1) the effect of formaldehyde on the corrosion of Pb objects and the possibility of CO₂ reduction to formic acid (or formate) by the metal ions present in glass framework;
- 2) the effect of metal ions on the degradation of vegetal and animal fats, since a large number of pigments are minerals and such fats were often used as paint binders in the past.

Raman microscopy was the main technique employed in the investigations which also used FTIR, XRD, SEM, UV-VIS absorption and elemental analysis (C and H).

The obtained results indicated that formaldehyde is harmful towards Pb even in the absence of oxidants such as H₂O₂ and formates were detected among the corrosion products for aldehyde concentrations as low as 100 ppb (100% relative humidity).

The investigated H₂CO concentrations were 100 ppb, 500 ppb, 1,2 ppm, 44 ppm and 1,6x10² ppm for all of them bands assigned to carbonates and formate were observed, although in most cases the spectra were not simply the sum of Pb(HCO₂)₂ and PbCO₃ contributions revealing a quite complex equilibria involving H₂CO, CO₂ and H₂O concentrations.

The effect of relative humidity (54%, 75% and 100%) was studied and formate was detected even at 54% RH. The same corrosion products were observed when both Pb coupons and PbO were exposed to formaldehyde thus making clear the role played by the oxide layer in the formaldehyde to formate oxidation.

When the effect of Fe(III) was considered, a home made environmental chamber was used and the effect of the metal ions was investigated in the presence and absence of light. Methyl linoleato, vegetal and animal fats were kept by 8 days under controlled conditions and the changes on composition were followed by Raman and FTIR spectroscopies. The samples proved to be sensitive to both light and Fe(III), however, problems with the replicates so far don't allow any conclusion to be driven from the experiments.

As a preliminary step in the attempt to extend the fat degradation study to forensic, a draw supposedly authored by Tarsila do Amaral in the 1920 decade was investigated by Raman microscopy. Phthalocyanine Blue (copper phthalocyanine) was found as a component of the green traces and since phthalocynines trade started in 1937, at least the date assigned to the draw is not correct.

Keywords: formaldehyde, Pb corrosion, preventive conservation, Raman spectroscopy, forensic, fat degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo da formação de pátina em Pb na presença de ácido acético (figura adaptada de ALLEN; BLACK, 2000).

Figura 2 - Esquema de corrosão de Pb por ácidos orgânicos (figura adaptada de TURGOOSE, 1985).

Figura 3 - Ganho de massa vs tempo de exposição para Pb puro exposto a ar úmido com e sem 170 ppb de vapores de ácido acético. A temperatura foi 4,0 °C ou 22 °C e UR de 95% (figura extraída de NIKLASSON; JOHANSSON; SVENSSON, 2008).

Figura 4 - Esculturas policromadas de Pb do Museu do Oratório, Ouro Preto - MG, afetadas por processo corrosivo severo.

Figura 5 – Fórmula estrutural de glicerol e de um triacilglicerol.

Figura 6 – Desenho atribuído a Tarsila do Amaral e que teria sido produzido no final da década de 1920.

Figura 7 - Representação do sistema utilizado para os estudos de corrosão de Pb.

Figura 8 - Esquema da câmara utilizada nos ensaios de envelhecimento de gorduras sob condições controladas. 1: entrada de ar seco e purificado; 2: linha de ar seco; 3: linha de ar úmido; 4 e 5: rotômetros; 6a: alojamento dos tubos de permeação; 7: dispositivo de umidificação; 7a: Balão de fundo redondo parcialmente preenchido com água desionizada mantido a 40 °C por uma manta térmica; 7b: condensador; 7c: reservatório de água para reposição; 7d: dreno de água de condensação; 8: válvula solenóide de duas vias para a linha de ar seco; 9: válvula solenóide de duas vias para a linha de ar úmido; 10: pré-câmara de acondicionamento do ar. (figura retirada de PAIVA et al., 2010).

Figura 9 - Representação das câmaras de envelhecimento acelerado. 1: chapa de PTFE superior; 2: chapa de PTFE inferior; 3: estrutura de aço inox; 4: ventoinha; 5: resistência interna; 6: sensor ajustável de temperatura e UR; 7: janela de vidro ou quartzo; 8: encaixe para o sistema de entrada de ar; 9: encaixe para a válvula de saída de ar. (figura retirada de PAIVA et al., 2010).

Figura 10 – Fotografias de: (a) sistema com solução de formaldeído 1,0% e indicador AD exposto por aproximadamente 2 meses; (b) escala de cor do indicador AD em função da concentração do ácido (em ppm); (c) cupom de Pb limpo; (d) cupom de Pb exposto a solução de H_2CO 1,0% por 67 dias.

Figura 11 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de produtos de corrosão de Pb formados em exposição a vapores de solução de H_2CO 1,0% após: (a) 2 dias, (b) 5 dias, (c) 7 dias, (d) 28 dias e (e) 52 dias. Um espectro (785 nm) de $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ foi incluído para comparação.

Figura 12 - Espectros Raman (632,8 nm) mostrando a heterogeneidade da superfície dos cupons de Pb expostos por 2 dias à atmosfera saturada com vapor de solução de formaldeído 1,0%.

Figura 13 - (a) Espectro FT-Raman (1064 nm) do produto de corrosão de Pb em atmosfera de solução de formaldeído 1,0% depois de 28 dias de exposição; (b): idem a (a), porém espectro obtido com excitação em 632,8 nm (mesmo da Figura 11(d)).

Figura 14 – Espectros Raman de produtos de corrosão de Pb: (a) gerados por 52 dias de exposição em atmosfera de solução de formaldeído 1,0%; os outros espectros são o mesmo que (a), porém, depois de (b) 3 dias, (c) 30 dias e (d) 55 dias expostos à atmosfera aberta. O espectro de formiato de Pb (e) foi incluído para propósitos comparativos. Todos os espectros foram obtidos com linha laser de 632,8 nm, exceto (c) e (e), utilizada 785 nm.

Figura 15 – Detalhe da região de 1000 a 1600 cm^{-1} da Figura 14.

Figura 16 - Produto de corrosão em cupom de Pb gerado por vapores de solução de formaldeído 1,0%. A região esbranquiçada corresponde à não atingida pelo feixe de raios X enquanto a região amarelada corresponde à atingida.

Figura 17 - Difratoograma de raios X de cupom de Pb exposto a formaldeído 1,0% por cerca de 5 meses.

Figura 18 - Espectros Raman médio de Pb exposto a vapores de formaldeído 1% por: (a) 52 dias ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) e (b) aproximadamente 5 meses ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$).

Figura 19 - Espectros Raman (632,8 nm) de produtos de corrosão de Pb: (a) 16 dias de exposição de Pb à atmosfera de formaldeído 4,0% (de acordo com RAYCHAUDHURI;

BRIMBLECOMBE, 2000) e (b) 52 dias exposto à atmosfera de gerada por solução de formaldeído 1,0%.

Figura 20 - Espectros Raman (632,8 nm) de diferentes pontos da superfície do cupom de Pb corroído pela exposição a vapores de solução de formaldeído 4,0% (de acordo com RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000).

Figura 21 - Micrografias SEM da superfície de um cupom de Pb exposto a vapores de: (a) solução de formaldeído 1,0% por 115 dias e (b) 4,0% por 20 dias; (c) representa micrografia SEM da superfície de um cupom de Pb exposto a vapores de solução de formaldeído 1% por 67 dias e depois exposto ao ar por 45 dias; (d) representa a superfície de Pb limpa; e (e) Pb exposto por 67 dias a vapores de água desionizada mais 45 dias a ambiente aberto.

Figura 22 - Espectros Raman (632,8 nm) de (a) cupom de Pb exposto por 2 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0%; (b) sólido branco formado pela reação de PbO com vapores de solução de formaldeído 1,0% após 14 dias de exposição; (c) cupom de Pb corroído (52 dias em atmosfera confinada na presença de solução de formaldeído 1,0%) exposto por 3 dias a condições ambientes; (d) mesmo que (b) depois de 1 dia exposto à atmosfera aberta.

Figura 23 - Detalhamento da região de 1800 a 3200 cm^{-1} dos espectros da Figura 22.

Figura 24 - Espectro FTIR do sólido branco formado quando PbO foi exposto por 14 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0% e mantido 43 dias exposto a atmosfera ambiente do laboratório.

Figura 25 - Difratoograma de raios X de PbO sólido exposto a vapores de solução aquosa de formaldeído 1,0% por cerca de 14 dias e mantido por 43 dias em atmosfera aberta.

Figura 26 - Média dos espectros Raman (785 nm) dos produtos de corrosão em Pb formados pela exposição a vapor d'água desionizada depois de: (a) 28 dias; (b) 68 dias; (c) idem a (b), porém com mais 68 dias exposto à atmosfera ambiente do laboratório; (d) idem a (c), porém com 92 dias ao invés de 68. Um espectro de formiato de Pb foi incluído (e) para propósitos comparativos.

Figura 27 - Detalhe da região de estiramento simétrico do íon carbonato nos espectros mostrados na Figura 26.

Figura 28 - Exemplo de ajuste de curva feito para as bandas de estiramento simétrico de carbonato da Figura 26.

Figura 29 - Micrografias SEM da superfície de um cupom de: (a) e (b) Pb exposto por 67 dias a vapores de água desionizada mais 45 dias a ambiente aberto; (c) superfície de Pb limpa.

Figura 30 - Espectros Raman médios (785 nm) dos produtos de corrosão de Pb formados pela exposição a vapor de água saturado com CO₂ depois de: (a) 28 dias; (b) 69 dias; (c) e (d) idem a (b), porém, respectivamente com mais 67 e 97 dias de exposição à atmosfera ambiente do laboratório. Espectro de formiato de Pb (e) foi incluído para propósitos comparativos.

Figura 31 - Detalhamento da região de estiramento simétrico do íon carbonato dos espectros da Figura 30.

Figura 32 - Efeito do microambiente na composição química da camada de corrosão de cupons de Pb expostos por 2 dias à concentração de formaldeído de 44 ppm e UR 100%. Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) de superfícies de Pb: (a) em atmosfera padrão, (b) em atmosfera saturada com CO₂, (c) em atmosfera saturada com O₂ e (d) em atmosfera saturada com N₂.

Figura 33 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) de produto de corrosão de cupom de Pb exposto: (a) vapores de solução aquosa de ácido fórmico 0,0014% (3 ppb na fase gasosa) por 2 dias e (b) vapores de solução aquosa de formaldeído 0,0014% (100 ppb na fase gasosa) por 10 dias.

Figura 34 - Detalhamento da região de 1000 a 1500 cm⁻¹ da Figura 33.

Figura 35 - Detalhamento da região de 180 a 540 cm⁻¹ da Figura 33.

Figura 36 - Espectros Raman de: (a) e (b) diferentes pontos de cupom de Pb exposto por 2 dias a ácido fórmico 1,0% (24 ppm na fase gasosa), com $\lambda_0 = 785$ nm; e (c) formiato de Pb, com $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Figura 37 - Espectros Raman de: (a) e (b) diferentes pontos de cupom de Pb exposto por 2 dias a formaldeído 1,0% (44 ppm na fase gasosa), com $\lambda_0 = 785$ nm; e (c) formiato de Pb, com $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Figura 38 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) das superfícies de cupons de Pb expostos por 2 dias a diferentes concentrações de formaldeído na fase gasosa a UR 100%. As concentrações de formaldeído foram (a) 0 ppm, (b) 1,2 ppm, (c) 44 ppm e (d) 160 ppm. (e) um espectro Raman de PbO exposto a vapores de formaldeído por 14 dias (concentração de formaldeído de 44 ppm) foi incluído para propósitos comparativos.

Figura 39 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) das superfícies de cupons de Pb expostos por 10 dias, em UR 100%, a concentrações de formaldeído na fase gasosa de: (a) 100 ppb e (b) 500 ppb. Um espectro Raman de formiato de Pb foi incluído para propósitos comparativos (c).

Figura 40 - Efeito da UR na corrosão de Pb por H_2CO 160 ppm. Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) da superfície de cupons de Pb expostos em UR: (a) 100%, (b) 75%, (c) 54% com 2 dias de exposição e (d) 54% com 31 dias de exposição (d).

Figura 41 - Ampliação do espectro Raman da Figura 40(c).

Figura 42 - Espectros Raman (785 nm) dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por: (a) 10 dias a substâncias voláteis geradas no processo de cura da tinta (seca por 10 dias) utilizada para pintar a base dos mostruários do Museu do Oratório de Ouro Preto - MG e (b) por 2 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0%; um espectro de formiato de Pb (c) foi incluído com propósitos comparativos.

Figura 43 - Espectro Raman (632,8 nm, com alisamento feito usando 15 pontos) dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por 10 dias à atmosfera contendo substâncias voláteis produzidas por tinta úmida.

Figura 44 - Espectros Raman (785 nm) dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por: (a) 24 dias a substâncias voláteis gerados por produto comercial de limpeza de vidros (Veja Vidrex) e (b) $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$. A depressão em 1250 cm^{-1} corresponde a um artefato.

Figura 45 - Espectros Raman dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por: (a) 20 dias a substâncias voláteis geradas por limpa vidro comercial (Cif) e (b) por 15 dias a substâncias voláteis de produto de limpeza alternativo; um espectro de formiato de Pb (c) foi incluído para propósitos comparativos. Foi utilizada linha laser de 632,8 nm em (a) e 785 nm nos demais.

Figura 46 - Representação das possíveis formas de interação do íon formiato com o metal: (a) através de 2 átomos de oxigênio, representada por η^2 ; (b) através de 1 átomo de oxigênio, representada por η^1 ; e (c) em ponte, representada por μ .

Figura 47 - Espectros vibracionais EELS. (a) Formaldeído condensado sobre Cu(110) a 90 K (5-10 camadas de espessura); tanto bandas atribuídas a H₂CO quanto a paraformaldeído são observadas. (b) Monocamada de formaldeído de 130-200 K; a espécie presente da superfície é paraformaldeído e não se observa a banda referente à carbonila do formaldeído. (c) Após reação com oxigênio atômico, íons espécies formiato são gerados de 230 a 470 K. (figura extraída de SEXTON; HUGHES; AVERY, 1985).

Figura 48 - Ilustração do mecanismo de Cannizzaro para reações envolvendo espécies adsorvidas em superfícies metálicas (figura adaptada de [PENG; BARTEAU, 1992]).

Figura 49 - Espectros Raman médios (632,8 nm), com detalhamento da região de 2000 a 2170 cm⁻¹, de produtos de corrosão de Pb formados em exposição a vapores de solução de H₂CO 1,0% após: (a) 2 dias, (b) 5 dias, (c) 7 dias, (d) 28 dias e (e) 52 dias.

Figura 50 - Espectros FTIR de : (a) linoleato de metila sintetizado e (b) ácido linoléico.

Figura 51 - Espectros Raman de gordura animal comercial utilizando-se radiação laser em 632,8 nm (a) e 785 nm (b).

Figura 52 – Espectros Raman de linoleato de metila: (a) não envelhecido, (b) envelhecido por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e (c) envelhecido por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na presença de luz.

Figura 53 - Ampliação da região característica de estiramento CH da Figura 52.

Figura 54 - Ampliação da região característica de estiramentos C=C e C=O e deformações CH₂ da Figura 52.

Figura 55 - Esquema de auto-oxidação de óleos não conjugados, como linoleato de metila (Esquema extraído de AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991).

Figura 56 - Esquema da ação dos radicais livres alcóxila na degradação de óleos (esquema adaptado de COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 1987).

Figura 57 - Espectros FTIR de linoleato de metila envelhecido por 8 dias, em UR 50 % e 35 °C: (b) na ausência de luz e íons Fe(III), (c) na ausência de luz mas na presença de íons Fe(III), (d) na presença de luz e ausência de íons Fe(III) e (e) na presença de luz e íons Fe(III); (a) espectro de linoleato de metila não envelhecido foi adicionado para comparação.

Figura 58 - Detalhamento da Figura 57.

Figura 59 - Espectros Raman de gordura vegetal comercial: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na presença de luz.

Figura 60 - Detalhamento da Figura 59.

Figura 61 - Espectros FTIR de gordura vegetal: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e íons Fe(III) e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na presença de luz e ausência de íons Fe(III).

Figura 62 - Espectros Raman de gordura animal comercial: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias em UR 50% e na ausência de luz e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50% e na presença de luz.

Figura 63 - Espectros FTIR de gordura animal: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e íons Fe(III) e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na ausência de íons Fe(III) mas na presença de luz.

Figura 64 - Espectro Raman (785 nm) do papel do desenho atribuído a Tarsila do Amaral.

Figura 65 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traços azuis do desenho atribuído à Tarsila do Amaral; (b) Azul da Prússia.

Figura 66 - Detalhamento da janela e do tronco que foram feitos mapeamentos Raman.

Figura 67 - (a) imagem feita com luz branca de uma das janelas no desenho atribuído a Tarsila do Amaral (ver Figura 66) e (b) respectiva imagem Raman (785 nm) obtida empregando a intensidade da banda ν_{C-N} em 2147 cm^{-1} .

Figura 68 - Fórmula estrutural plana da ftalocianina de cobre.

Figura 69 - Espectros Raman (785 nm): (a) traço de lápis azul escuro (Eco 043) e (b) de lápis azul claro (Eco 047) produzidos pela Faber-Castell (Brasil); (c) ftalocianina de Cu(II); (d) traço de lápis indicado como Azul da Prússia produzido pela Faber-Castell (Brasil); (e) traço de lápis indicado como Azul da Prússia produzido pela Caran d'Ache; (f) Azul da Prússia.

Figura 70 - Espectros de Refletância no Visível dos lápis de: (a) cor azul claro e (b) azul escuro da Faber-Castell nacional e (c) azul da Prússia da Faber-Castell alemã e (d) Caran d'Ache.

Figura 71 – Desenho feito com lápis de cor de autoria de Tarsila do Amaral mostrando menina com vestido longo com detalhes em azul (coleção particular, 1921).

Figura 72 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traço azul da Figura 71 e (b) padrão de azul da Prússia.

Figura 73 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traço marrom do chão e (b) traço laranja no cabelo da menina representada na Figura 71; (c) carvão amorfo e (d) hematita mineral.

Figura 74 - Espectros Raman (785 nm): (a) traços verdes do desenho atribuído a Tarsila do Amaral; (b) traços feitos por lápis de cor verde claro (Eco 070); (c) traços feitos por lápis de cor verde claro (Eco 063); (d) ftalocianina de Cu(II); (e) traço feito por lápis de cor amarelo (Eco 005).

Figura 75 - Fórmula estrutural plana da diarilida 14.

Figura 76 - (a) imagem feita com luz branca da área do tronco de uma das árvores no desenho atribuído a Tarsila do Amaral e (b) respectiva imagem Raman (785 nm) obtida empregando a intensidade da banda em 1529 cm^{-1} correspondente a um modo normal que contém contribuições de estiramento C=C e C=N do macrociclo.

Figura 77 – Esboço de rosto masculino com chapéu de autoria de Tarsila do Amaral e pintado com lápis de cor verde (coleção particular, 1921).

Figura 78 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traços do desenho representado na Figura 77 e (b) azul da Prússia.

Figura 79 - Espectros Raman (785 nm): (a) distintos pontos de traços marrons do suposto desenho de Tarsila do Amaral; (b) carvão; (c) traço feito com lápis de cor marrom (Eco 076); (d) Fe_2O_3 , ou hematita.

Figura 80 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traços marrons do desenho mostrado na Figura 81; (b) carvão amorfo e (c) hematita mineral.

Figura 81 - Esboço original de rosto masculino de perfil feito por Tarsila do Amaral e pintado com lápis de cor marrom (coleção particular, 1921).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físicas de ácido acético, ácido fórmico e formaldeído de acordo com LIDE, 2001-2002, exceto para as pressões de vapor.

Tabela 2 - Características de algumas técnicas empregadas em estudos de objetos artísticos.

Tabela 3 - Condições experimentais para os estudos da influência da UR e da concentração de formaldeído, CO₂ e O₂ na corrosão de Pb por H₂CO. Todos os sistemas foram expostos por 2 dias, exceto os de concentração 0,0014 e 0,0078%, mantidos por 10 dias.

Tabela 4 - Condições experimentais para os estudos do efeito de substâncias voláteis liberadas pela tinta utilizada nos mostruários do Museu do Oratório e por alguns produtos de limpeza do tipo limpa vidros.

Tabela 5 - Condições experimentais nos ensaios de envelhecimento controlado de aglutinantes.

Tabela 6 - Posições das bandas (cm⁻¹) e intensidades relativas das principais bandas presentes nos espectros Raman formados em Pb quando exposto à atmosfera gerada por vapores de uma solução de formaldeído 1,0% (2 e 52 dias de exposição) e do cupom exposto por 52 dias e submetido a condições abertas por 30 dias. Os mesmos dados para formiato de chumbo foram incluídos com propósitos de comparação.

Tabela 7 - Dados de análise química elementar (C e H) do sólido branco formado quando PbO foi exposto por 14 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0% e mantido 43 dias exposto a atmosfera ambiente do laboratório.

Tabela 8 - Frequências referentes aos espectros da Figura 33.

Tabela 9 – Posições e intensidades relativas dos 2 tipos distintos de formiatos detectados como produto de corrosão quando Pb foi exposto a vapores de ácido fórmico 24 ppm.

Tabela 10 - Frequências vibracionais, descrição e atribuição para formaldeído gasoso no estado fundamental.

Tabela 11 - Frequências vibracionais, descrição e atribuição para $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$.

Tabela 12 - Comparação entre microscopia Raman e XRD.

Tabela 13 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros Raman obtidos de linoleato de metila expostos a diferentes condições.

Tabela 14 – Posições, intensidades relativas e atribuições tentativa das principais bandas de espectros FTIR obtidos de linoleato de metila expostos a diferentes condições.

Tabela 15 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros Raman obtidos de gordura vegetal exposta a diferentes condições.

Tabela 16 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros FTIR obtidos de gordura vegetal exposta a diferentes condições.

Tabela 17 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros Raman obtidos de gordura animal exposta a diferentes condições.

Tabela 18 – Posições, intensidades relativa e atribuição tentativa das principais bandas de espectros FTIR obtidos de gordura animal exposta a diferentes condições.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EELS – Espectroscopia por perda de energia de elétrons

ESEM – Microscopia eletrônica de varredura ambiental

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

FT-Raman – Raman com transformada de Fourier

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

HREELS – Espectroscopia de alta resolução por perda de energia de elétrons

IR – Infravermelho

NMR – Ressonância magnética nuclear

PIXE/PIGE – Emissão de raios X induzida por prótons/Emissão de raios Gama induzida por prótons

PTFE – Politetrafluoretileno

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

STM – Microscopia eletrônica de tunelamento

UR – Umidade relativa

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons produzidos por raios X

XRD – Difractometria de raios X

XRF – Fluorescência de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

λ – comprimento de onda

δ – deformação angular

$^{\circ}$ – grau

Δ – variação não infinitesimal

v_{as} – estiramento antissimétrico

v_s – estiramento simétrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO E PATRIMÔNIO HISTÓRICO E CULTURAL	25
1.2. CORROSÃO DE CHUMBO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	29
1.3. REATIVIDADE DE GORDURAS E AGLUTINANTES	39
1.4. TARSILA DO AMARAL.....	43
1.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN E PATRIMÔNIO HISTÓRICO E CULTURAL	44
2. OBJETIVOS	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1. CORROSÃO DE CHUMBO POR FORMALDEÍDO GASOSO	50
3.2. AÇÃO DE ÍONS METÁLICOS (Fe(III)) NA DEGRADAÇÃO DE GORDURAS.....	57
3.3. ANÁLISE DE DESENHO ATRIBUÍDO À TARSILA DO AMARAL	59
3.4. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1. CORROSÃO DE Pb POR FORMALDEÍDO	65
4.1.1. EFEITO DE FORMALDEÍDO GASOSO SOBRE CHUMBO.....	65
4.1.2. EFEITO DA UMIDADE RELATIVA E CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO NA CORROSÃO DE Pb.....	96
4.1.3. EFEITO DE ALGUNS PRODUTOS COMERCIAIS NA CORROSÃO DE CHUMBO	102
4.1.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A INTERAÇÃO DE H ₂ CO GASOSO COM Pb METÁLICO	107
4.1.5. CORROSÃO DE Pb POR FORMALDEÍDO: CONCLUSÕES.....	115

4.2. EFEITO DE ÍONS METÁLICOS NA DEGRADAÇÃO DE	
AGLUTINANTES	118
4.2.1. AÇÃO DE ÍONS METÁLICOS (Fe(III)) NA DEGRADAÇÃO DE	
GORDURAS	118
4.2.2. DEGRADAÇÃO DE GORDURAS: CONCLUSÕES	138
4.3. INVESTIGAÇÃO DE DESENHO ATRIBUÍDO A TARSILA DO	
AMARAL.....	138
4.3.1. DESENHO ATRIBUÍDO A TARSILA DO AMARAL: CONCLUSÕES	155
5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	157
6. REFERÊNCIAS.....	161
LISTA DE ANEXOS	171

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe um interesse crescente na aplicação de técnicas espectroscópicas na investigação de objetos como gravuras, imagens, mapas etc, pertencentes ao Patrimônio Histórico e Cultural, principalmente para caracterização de substâncias empregadas, visando sua restauração, verificação de autenticidade ou conservação preventiva. O termo Patrimônio Histórico e Cultural refere-se ao conjunto de bens móveis ou imóveis, tangíveis ou intangíveis, que caracterizam uma população, representando, portanto, um conjunto único e insubstituível de valores que desempenha papel essencial na autodeterminação dos povos [ICOMOS, 2000]. A preservação desse Patrimônio é, portanto, vital para que a identidade cultural de uma dada população possa ser transmitida para gerações futuras.

Como consequência da necessidade de adoção de metodologias científicas na definição de estratégias de conservação e também de prevenção à degradação desse patrimônio, surge a Ciência da Conservação. Especificamente no caso da Conservação Preventiva, a compreensão dos aspectos químicos das variadas substâncias empregadas e das interações que estabelecem entre si, além dos mecanismos envolvidos em sua degradação por agentes externos como poluentes atmosféricos e luz, é absolutamente essencial para a adoção de estratégias que minimizem o decaimento desses materiais.

Pb metálico encontra-se entre os diversos materiais utilizados para produção de esculturas, moedas e estruturas arquitetônicas. Apesar de em obras de arte o uso desse metal e de seus compostos, como branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), litargírio (PbO tetragonal) e amarelo de crômio (PbCrO_4), ter diminuído drasticamente devido à reconhecida toxicidade, no passado chumbo foi amplamente empregado devido a algumas propriedades como maleabilidade e relativa estabilidade. Ainda que exista uma considerável resistência à oxidação devido à formação de óxido em sua superfície [NIKLASSON, 2007], a corrosão de

chumbo é um fato bastante conhecido [ALLEN; BLACK, 2000], sendo um processo que depende, dentre outros fatores, da composição do ambiente no qual o objeto se insere. Os principais agentes corrosivos ao chumbo em ambientes internos, como interior de casas e museus, são os compostos orgânicos voláteis, como ácidos orgânicos (principalmente acético e fórmico) e aldeídos (principalmente formaldeído) [NIKlasson; JOHANSSON; SVENSSON, 2008; NIKlasson; JOHANSSON; SEVENSSON, 2004; CHIAVARI *et al.*, 2008; NIKlasson; JOHANSSON; SVENSSON, 2007; TÉTREAULT *et al.*, 2003; RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000]. Apesar da ação corrosiva dos ácidos acético e fórmico ser incontestável, o papel do formaldeído é alvo de controvérsias, embora predomine a posição de que ele é pouco agressivo [NIKlasson; JOHANSSON; SVENSSON, 2007; TÉTREAULT *et al.*, 2003; TÉTREAULT, 2009; BRADLEY; TICKET, 2010]. Em um caso específico (Museu do Oratório, Ouro Preto - Minas Gerais) foi observada corrosão de chumbo em esculturas expostas no interior de caixas de vidro. Um dos produtos de corrosão identificados foi formiato de Pb, mesmo que na ausência de fontes óbvias de ácido fórmico, o que causou a necessidade de identificar-se possíveis novas fontes de formiatos. Inicialmente foram levantadas 2 hipóteses:

1) ação corrosiva de formaldeído presente em produtos de limpeza (limpa vidros) fora da especificação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a qual proíbe o uso dessa substância como conservante em saneantes, a partir de 2008, devido à sua toxicidade [BRASIL; Diário Oficial da União, 2008];

2) ação corrosiva de ácido fórmico possivelmente gerado pela redução de CO₂ catalisada por íons metálicos, conforme sugerido na literatura para explicar a presença de formiato de sódio em produto de corrosão de vidros [FEARN *et al.*, 2006].

A presença de íons metálicos também pode ser importante na degradação de substâncias orgânicas usadas em práticas artísticas, como é o caso de gorduras usadas como

aglutinantes de tintas que tenham pigmentos inorgânicos. A rápida degradação de gorduras animais e vegetais, devido principalmente às reações de auto-oxidação [CHRINTI, 1982], dificulta sua detecção e compromete a discussão de seu possível uso como aglutinantes em arte rupestre visto o tempo de exposição desses trabalhos em condições geralmente desfavoráveis à sua conservação. Estudos recentes [MAIER *et al.*, 2007] detectaram resquícios de gorduras misturados com hematita (Fe_2O_3) em *crayons* pré-históricos, sugerindo seu uso como aglutinantes; tal observação sugere que íons metálicos de pigmentos como Fe_2O_3 podem ter efeito inibidor na degradação de gorduras.

Atualmente, os aglutinantes empregados em lápis de cor e *crayons* não são gorduras animais e vegetais, mas sim compostos sintéticos como metilcelulose ou outros derivados de celulose, entre outros [COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 1987]. Informações sobre aglutinantes ainda não são utilizadas em análises forenses para autenticação de documentos a qual, em geral, é feita pela caracterização de pigmentos com datas bem definidas de uso. A identificação de pigmentos pode revelar o período histórico em que o documento foi produzido, no entanto, nem sempre essa técnica é conclusiva. O estudo do efeito de íons metálicos na degradação de gorduras e aglutinantes também tem por objetivo contribuir nessa área.

1.1. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO E PATRIMÔNIO HISTÓRICO E CULTURAL

A degradação de bens do Patrimônio Histórico e Cultural é um processo natural que pode ser acelerado ou inibido por fatores como, por exemplo, umidade relativa, luz, composição química do ambiente e microorganismos. O decaimento desses objetos

eventualmente é produzido por processos químicos como corrosão ou reações fotoquímicas, ou ainda pela ação de microorganismos como fungos.

Estudos voltados para conservação preventiva são relativamente recentes e têm atraído cada vez mais interesse, visto que objetos históricos sofrem uma acentuada degradação principalmente pela emissão de materiais particulados, gases e vapores agressivos liberados frequentemente por processos industriais, veiculares e de decomposição de materiais estruturais.

O ar é composto principalmente de N_2 e O_2 , porém, frequentemente apresenta em sua composição gases e vapores como H_2O , O_3 , SO_2 , formaldeído e os NO_x em concentrações mais baixas. Sob determinadas condições esses gases e vapores podem ser classificados como poluentes, causando, por exemplo, corrosão em objetos de valor agregado.

Adotou-se neste trabalho, conforme a Resolução CONAMA N° 3 de 28/06/1990, o conceito de que poluente atmosférico é “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” [Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008; CETESB, 2009]. Tais poluentes podem ser classificados como primários (aqueles liberados diretamente pelas fontes de emissão, por exemplo, CO , NO_2 e formaldeído) ou secundários (aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes e/ou constituintes naturais na atmosfera, como o O_3) [Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008; CETESB, 2009].

As diferentes fontes de emissão acarretam composições distintas do ar em ambientes internos (por exemplo, interior de casas e museus) e externos.

Os poluentes comumente encontrados em ambientes externos são [Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008; CETESB, 2009]:

- material particulado, originado principalmente de processos de combustão (indústria e veículos automotores), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa e fontes naturais como pólen e solo;
- dióxido de enxofre (SO_2), liberado principalmente por processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de papel e fertilizantes;
- dióxido de nitrogênio (NO_2), gerado principalmente por processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás e incinerações;
- monóxido de carbono (CO), principalmente de origem da combustão incompleta em veículos automotores;
- ozônio, o qual, em geral, não é emitido diretamente para a atmosfera, mas é produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.

Em ambientes internos, apesar de ser comum a detecção de poluentes abundantemente encontrados em ambientes externos, há a presença de poluentes característicos emitidos por produtos industrializados que liberam compostos voláteis como solventes e outras substâncias. A baixa ventilação que geralmente existe em locais fechados favorece o acúmulo desses poluentes e a conseqüente aceleração de processos de corrosão, enfatizando a importância de estudos de degradação preventiva.

Geralmente em ambientes internos, além dos poluentes citados para ambientes externos, são encontrados, principalmente:

- ácido fórmico, liberado em grande parte pela madeira, produtos industrializados à base de madeira e seus compósitos, tintas, adesivos, vernizes, selantes e alguns silicones [THICKETT; LEE, 2004];
- ácido acético, liberado essencialmente pelas mesmas fontes do ácido fórmico [THICKETT; LEE, 2004];
- formaldeído, emitido por materiais que apresentam em sua composição resinas como uréia-formaldeído (alguns derivados de madeira, colas, adesivos, alguns papéis e carpetes) [PIRES; de CARVALHO, 1999], fumaça de tabaco [LI *et al.*, 2002], alguns materiais de revestimento (como tintas e vernizes) [SALTHAMMER; MENTESE; MARUTZKY, 2010], a madeira e seus compósitos [THICKETT; LEE, 2004], além de produtos que contenham formaldeído (por exemplo, produtos saneantes que não estejam de acordo com as regras estipuladas pela ANVISA, que proíbe o uso dessa substância como conservante devido à sua toxicidade) [BRASIL; Diário Oficial da União, 2008].
- acetaldeído, acetona e glutaraldeído [PIRES; de CARVALHO, 1999].

Devido à presença de ácido fórmico, ácido acético e de formaldeído ser bastante comum em ambientes internos, é de especial interesse o estudo da degradação de materiais artísticos por esses compostos.

Apesar de agentes externos como os poluentes atmosféricos agredirem diretamente os materiais, os componentes químicos que constituem estes últimos também podem influenciar seus processos de decaimento, acelerando-os ou inibindo-os, tornando-se essencial a elucidação do efeito da composição química de um dado material pictórico em seu decaimento, como é o caso do efeito catalítico de íons metálicos na decomposição de óleos e gorduras.

1.2. CORROSÃO DE CHUMBO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) corrosão é definida como uma “reação interfacial irreversível de um material (metal, cerâmica, polímero) com o seu ambiente que resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente do ambiente no material”. Processos exclusivamente físicos ou mecânicos, tais como fusão ou evaporação, abrasão ou fratura mecânica não estão incluídos no termo de corrosão. [HEUSLER; LANDOLT; TRASATTI, 1989]

O processo de corrosão é um fenômeno complexo que depende de vários fatores como morfologia da superfície [LI; LI, 2006] e composição do material [NIKLISSON, 2007]. Os produtos a serem formados na superfície dependem essencialmente da natureza da mesma (composição do metal e de camadas de produtos de corrosão), da natureza dos componentes químicos que se encontram no ambiente e de outros fatores secundários como umidade relativa (UR) e temperatura. Esses fatores são bastante evidenciados em estudos já realizados na corrosão de Pb por ácido acético e ácido fórmico [NIKLISSON; JOHANSSON; SVENSSON, 2008; NIKLISSON; JOHANSSON; SEVENSSON, 2004; CHIAVARI *et al.*, 2008; NIKLISSON; JOHANSSON; SVENSSON, 2007; TÉTREAUULT *et al.*, 2003].

A resistência do Pb frente à corrosão é explicada pela formação de uma camada passivante de óxido (geralmente PbO) em sua superfície [NIKLISSON, 2007]. PbO é encontrado em duas formas: litargírio (PbO tetragonal, vermelha) e massicote (PbO ortorrômbico, amarela) [BLACK; ALLEN, 1999].

O filme protetor de sais de chumbo insolúveis que se forma na superfície de um metal quando exposto à atmosfera é chamado de pátina [BLACK; ALLEN, 1999], contudo, quando chumbo é exposto à atmosferas contendo vapores de ácidos orgânicos a pátina não é eficiente

na proteção do metal [ALLEN; BLACK, 2000]. A ação corrosiva dos vapores dos ácidos acético e fórmico tem sido extensivamente observada e investigada em diferentes materiais [BRADLEY, 2005], principalmente em metais como chumbo [NIKlasson; JOHANSSON; SVENSSON, 2008; NIKlasson; JOHANSSON; SEVENSSON, 2004; CHIAVARI *et al.*, 2008; NIKlasson; JOHANSSON; SVENSSON, 2007; TÉTREAULT *et al.*, 2003; NIKlasson, 2007], sendo que menor atenção foi dada à ação do formaldeído a esse metal. Atualmente o uso de Pb e seus compostos têm diminuído drasticamente devido à sua reconhecida toxicidade, no entanto, como esse metal foi largamente utilizado na produção de muitas obras de arte e também de componentes estruturais da arquitetura passada, é de grande interesse histórico e cultural o entendimento de seus processos de degradação para estipular condições que os minimizem.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas relevantes para ácido acético, ácido fórmico e formaldeído.

Tabela 1- Propriedades físicas de ácido acético, ácido fórmico e formaldeído de acordo com LIDE, 2001-2002, exceto para as pressões de vapor.

	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Formaldeído
Massa molar / g mol⁻¹	60,05	46,03	30,03
Ponto de fusão / °C	16,6	8,3	-92
Ponto de ebulição / °C	117,9	101	-19,1
Densidade / g cm⁻³	1,0446	1,220	0,815
$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol⁻¹	-484,3 (líquido) -432,2 (gás)	-425,0 (líquido) -378,7 (gás)	-108,6 (gás)
$\Delta_f G^\circ$ / kJ mol⁻¹	-389,9 (líquido) -374,2 (gás)	-361,4 (líquido)	-102,5 (gás)
Pressão de vapor / atm	0,0263 (29,8 °C) *	0,0562 (25 °C) **	0,00135 (20 °C) ***

*[POTTER Jr.; RITTER, 1954]; substância pura

**[RAMSPERGER; PORTER, 1926]; substância pura

***[DONG; DASGUPTA, 1986], solução aquosa 13,5 mol L⁻¹

Sabe-se que os ácidos apresentados na Tabela 1 têm acentuada ação deletéria sobre diversos metais. Em mostruários de museus, níveis de ácido acético de 100 ppb já são suficientes para gerar corrosão de Pb [ALLEN; BLACK, 2000]. Segundo Allen e Black [ALLEN; BLACK, 2000], na presença de ácido acético a pátina é rapidamente convertida em dois intermediários: carbonato básico de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e acetato básico de chumbo ($2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), como ilustra a Figura 1, além de promover a formação da forma tetragonal de PbO.

Figura 1 - Representação esquemática do processo da formação de pátina em Pb na presença de ácido acético (figura adaptada de ALLEN; BLACK, 2000).

Tal mecanismo está de acordo com o sugerido por Turgoose [TURGOOSE, 1985], exemplificado na Figura 2, no qual uma camada de carbonato de Pb se forma sobre a de óxido. Como as propriedades físicas dos dois materiais são diferentes, ocorrem fraturas na camada de corrosão, permitindo que ácidos orgânicos penetrem, dissolvam a camada de PbO e ataquem o metal, originando uma nova camada de carbonatos e PbO.

Figura 2 - Esquema de corrosão de Pb por ácidos orgânicos (figura adaptada de TURGOOSE, 1985).

Niklasson e outros [NIKLASSON; JOHANSSON; SVENSSON, 2008], estudando a influência da UR (30, 40, 50, 60 ou 95%) e da temperatura (4,0 ou 22,0 °C) na corrosão de Pb por ácido acético (170 ppb) durante um período de exposição de 1 a 4 semanas, mostraram que apesar do efeito ser relativamente pequeno, há uma correlação positiva entre UR e corrosão. Como produtos de corrosão foram encontrados, para UR 95%, plumbonacrita ($\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6$), óxido acetato de chumbo hidratado ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_2.2\text{PbO}.\text{H}_2\text{O}$) e massicote; para UR 60%, óxido acetato de chumbo hidratado, hidrocerussita ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), massicote e plumbonacrita; para UR 50%, óxido acetato de chumbo hidratado, hidrocerussita e massicote; para UR 40%, óxido acetato de chumbo hidratado e massicote (PbO ortorrômbico); para UR 30% apenas litargírio foi detectado; para UR 95%, na ausência de ácido acético, foram encontrados plumbonacrita e litargírio. Nesse trabalho ainda é enfatizado que a ação de ácido acético não depende da UR no intervalo de 40 a 95%, no entanto, a quantidade de carbonato formado diminui com a diminuição da UR. Quanto ao efeito da temperatura em ar com ausência de ácido acético, os autores atestaram que em 22 °C a

aparência do metal é acinzentada e composta principalmente de plumbonacrita e litargírio, enquanto que em 4 °C a aparência do metal é brilhante e nenhum produto cristalino de corrosão foi detectado na superfície; essa conclusão, no entanto, não é condizente com os resultados experimentais apresentados no artigo, como mostra a Figura 3, na qual há expressivo ganho de massa na presença de ácido acético mesmo a 4 °C. Quando os estudos da dependência da temperatura foram realizados na presença de ácido acético (170 ppb), os resultados exibiram uma correlação negativa. Tais investigações envolveram técnicas como gravimetria, cromatografia de íons, análise quantitativa de carbonatos, microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM) e difratometria de raios X (XRD).

Figura 3 - Ganho de massa vs tempo de exposição para Pb puro exposto a ar úmido com e sem 170 ppb de vapores de ácido acético. A temperatura foi 4,0 °C ou 22 °C e UR de 95% (figura extraída de NIKLASSON; JOHANSSON; SVENSSON, 2008).

Tétreault e outros [TÉTREAULT *et al.*, 2003], usando medidas gravimétricas, microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) e XRD, observaram um efeito significativo de ácido acético sob condições controladas quando expuseram Pb a vapores do ácido (0,2 e 11 ppm) em ambiente com UR de 75% por 135 dias, observando principalmente a formação de plumbonacrita. Nesse trabalho foi constatado ainda que ácido acético ocasiona uma maior formação de produtos de corrosão do que o ácido fórmico. Foi mostrado também que na presença de ácido fórmico, a capacidade do ácido acético gerar produtos de corrosão é altamente inibida em parte pela modificação da natureza química da camada de corrosão, que pode aumentar as propriedades protetoras. Ainda nesse trabalho foi mostrado que Pb na presença de ácido fórmico (0,2 e 8 ppm) tende a formar uma camada estável composta principalmente por formiato de chumbo e formiato básico de chumbo ($\text{Pb}(\text{CHO}_2)(\text{OH})$), sendo que para formaldeído (0,6 e 3 ppm) não foi observado um efeito significativo sob as condições controladas de exposição ao Pb (UR de 75% por 27 dias).

Raychaudhuri e Brimblecombe [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] estudando corrosão de Pb na presença de HCO_2H (vapores de solução 1,0%) e H_2O_2 (vapores de solução 3%), através de XRD e gravimetria, encontraram plumbonacrita, hidrocerussita, formiato de chumbo, óxido de chumbo e hidróxido formiato de chumbo após 17 e 56 dias de exposição aos vapores. Na ausência de H_2O_2 os mesmos produtos foram encontrados, indicando que a presença de um agente oxidante não é relevante. O mesmo experimento foi repetido substituindo-se ácido fórmico por formaldeído sendo que, ao contrário do observado para o ácido fórmico, há uma dependência entre a ação corrosiva do formaldeído e a presença de um agente oxidante, como será detalhado mais adiante neste texto.

A ação corrosiva do formaldeído sobre o chumbo, contrariamente a dos ácidos acético e fórmico, é uma questão ainda bastante discutida, havendo estudos que indicam uma menor

agressividade [NIKLAJSSON; JOHANSSON; SVENSSON, 2007; TÉTREAULT *et al.*, 2003; BRADLEY; TICKET, 2010] e uma agressividade comparável quando na presença de agentes oxidantes [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000; TÉTREAULT, 2009; RAYCHAUDHURI, 2009] ou na sua ausência [EREMIN, 2009].

Formaldeído, sintetizado pela primeira vez por Hofmann em 1868 passando vapor de metanol/ar sobre um fio aquecido de platina [FARBER, 1968], é uma substância incolor facilmente polimerizada por impurezas e no estado gasoso reage rapidamente com água formando metileno glicol (HOCH₂OH) e paraformaldeído ((CH₂O)_x, também chamado de polioximetileno, POM) [WALKER, 1933], sendo que sua solução aquosa é geralmente estabilizada com metanol. Seu espectro vibracional na fase gasosa apresenta bandas em 2782 cm⁻¹ (v_s C-H), 1746 cm⁻¹ (v C=O), 2843 cm⁻¹ (v_{as} C-H), 1667 cm⁻¹ (deformação angular fora do plano), 1500 cm⁻¹ (δ C-H) e 1249 cm⁻¹ (ρ CH₂) [CLOUTHIERL; RAMSAY, 1983]. Paraformaldeído apresenta bandas características em 1493 cm⁻¹ (δ(CH₂), m), 1344 cm⁻¹ (*twisting* CH₂, m), 1091 cm⁻¹ (v_a(COC) - δ(OCO), w), 932 cm⁻¹ (v_s(COC) + *rocking*(CH₂), w) e 919 cm⁻¹ (v_s(COC) - δ(OCO) cm⁻¹) [TADOKORO *et al.*, 1963] e metileno glicol em 3435 cm⁻¹ (estiramento OH), 2991 cm⁻¹ (estiramento antissimétrico CH₂), 2920 cm⁻¹ (estiramento simétrico CH₂), 1488 cm⁻¹ (*scissor* CH₂), 1453 cm⁻¹ (deformação angular no plano COH), 1412 cm⁻¹ (deformação angular no plano COH), 1316 cm⁻¹ (*wag* CH₂), 1262 cm⁻¹ (*twist* CH₂), 1111 cm⁻¹ (*rock* CH₂), 1055 cm⁻¹ (estiramento CO), 907 cm⁻¹ (estiramento CO), 627 cm⁻¹ (torção CO), 570 cm⁻¹ (torção CO), 540 cm⁻¹ (deformação OCO) [MATSUURA; YAMAMOTO; MURATA, 1980].

Schirmer e outros [SCHIRMER *et al.*, 2010], em trabalho recente (2008), apontaram formaldeído como o composto orgânico volátil mais encontrado em ambientes internos. Pires e Carvalho [PIRES; de CARVALHO, 1999], estudando a presença de compostos carbonílicos como formaldeído e acetaldeído no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo,

mostraram também que formaldeído foi encontrado como a espécie mais abundante, seguida pela acetona e pelo acetaldeído, acentuando a preocupação com a ação de H_2CO em acervos.

Tétreault e outros [TÉTREAULT *et al.*, 2003], usando gravimetria, SEM, XPS e XRD, não observaram um efeito significativo do aldeído sob condições controladas quando expuseram Pb a vapores de formaldeído (0,6 e 3 ppm) em ambiente com UR de 75% por 135 dias. Mesmo quando misturado com os ácidos fórmico e acético sua ação não contribuiu significativamente para a corrosão. Os mesmos autores afirmaram também [TÉTREAULT, 2009] que formaldeído não corroeu o metal diretamente, mas sim sua forma oxidada (ácido fórmico), havendo, portanto, necessidade desse aldeído ser incluído numa lista de poluentes danosos.

Outros estudos concluíram que formaldeído somente apresenta perigo quando oxidado a ácido fórmico [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000; TÉTREAULT, 2009; RAYCHAUDHURI, 2009]. Raychaudhuri e Brimblecombe [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] estudando Pb na presença de H_2CO (vapores de solução 4,0%) e H_2O_2 (vapores de solução 3%), através de XRD e gravimetria, encontraram carbonato básico de Pb, plumbonacrita, hidrocerussita e formiato de Pb após 17 e 56 dias de exposição aos vapores. Na ausência de H_2O_2 , porém, formiato de chumbo não foi detectado. Foi explorada ainda a ação da luminosidade, sendo que em atmosferas contendo H_2CO e livres de agentes oxidantes observou-se que houve maior corrosão quando na presença de luz. Foi sugerido, portanto, que ácido fórmico seja mais agressivo ao Pb que formaldeído, exceto em atmosferas muito oxidantes, concluindo-se assim que a concentração de formaldeído não é o fator mais relevante, mas sim o seu potencial em originar ácido fórmico. Apesar disso, os autores não descartaram a possibilidade de formiato não ter sido encontrado nos sistemas sem H_2O_2 por estar dissolvido no filme de água na superfície (a umidade relativa era muito alta) e não como uma fase cristalina, não sendo, por isso, detectado por XRD.

Bradley e Tickett [BRADLEY; TICKET, 2010] também observaram uma menor ação corrosiva de formaldeído sobre Pb quando comparado com os ácidos acético e fórmico. Tais estudos foram realizados em exposição por 120 dias em temperatura ambiente e UR 50 e 100%, sendo que não foi observado o efeito do formaldeído sobre o Pb quando em UR 50%. Nesse trabalho enfatiza-se que, além da UR e temperatura, a concentração do poluente é um fator bastante importante, sendo a umidade relativa o fator mais significativo. Em estudos de laboratório os autores mostraram também que em concentração de 5 e 0,5 ppm e UR 100%, ácido acético, ácido fórmico e formaldeído são todos corrosivos ao chumbo, no entanto, em UR 50% somente formaldeído foi apontado como não corrosivo. A conclusão apresentada é que formaldeído não apresenta um risco significativo.

Esses resultados experimentais e a baixa concentração de formaldeído fizeram com que essa substância também não fosse considerada quando a corrosão de tubos de órgão históricos feitos de chumbo foi estudada [CHIAVARI *et al.*, 2008].

Embora para muitos autores a ação do formaldeído seja menos preocupante do que a dos ácidos acético e fórmico [NIKlasson; JOHANSSON; SVENSSON, 2007; TÉTREAUlt *et al.*, 2003; BRADLEY, S.; TICKET, 2010], Eremin [EREMIN, 2009] encontrou correlação entre a corrosão de Pb e a concentração de formaldeído, sugerindo que formaldeído é tão agressivo quanto, ou mais agressivo que, o ácido acético. Eremin ainda menciona que a umidade relativa nas galerias que estudou e que possuem objetos afetados é normalmente de 20 a 45% e enfatiza a questão da composição química do metal (composição da liga) na susceptibilidade à corrosão.

Os riscos de exposição de bens artísticos e históricos a formaldeído foram pioneiramente destacados por Hatchfield e Carpenter, reportando que altos níveis de formaldeído aceleram a corrosão de metais [HATCHFIELD; CARPENTER, 1986].

Além do relato de Eremin, Tétreault e outros [TÉTREAULT *et al.*, 2003], apesar de não observarem uma contribuição significativa do formaldeído no processo de corrosão de chumbo, enfatizaram que no contexto de museus tem sido observado corrosão de chumbo na presença de formaldeído, sendo muito difícil a reprodução desse fenômeno em laboratório pelo número de variáveis envolvidas.

A formação de formiatos em outros materiais, como vidro, também foi investigada por Fearn e outros [FEARN *et al.*, 2006] que associaram a formação de formiato com a emissão de formaldeído por madeira, sendo que a umidade relativa de aproximadamente 50% já é fortemente prejudicial na conservação de vidros. Em experimento controlado, sem fontes óbvias de ácido fórmico, esses autores usaram os resultados de Ohta e outros [OHTA *et al.*, 2000] para atribuírem a presença de formiato à redução de CO₂ presente na atmosfera, catalisada por íons metálicos, no caso Fe, presente na estrutura do vidro.

Faria e outros [i], em análise por microscopia Raman, detectaram formiato de chumbo como um dos produtos de corrosão em esculturas policromadas de chumbo (Figura 4) pertencentes ao Museu do Oratório de Ouro Preto - MG. Apesar desse objeto estar exposto no interior de um mostruário de vidro, na ausência de fontes aparentes de ácido fórmico, a base da caixa de vidro era de aço pintada com tinta automotiva. Como se sabe, a cura da tinta libera vapores, dentre os quais se encontra o formaldeído [SALTHAMMER; MENTESE; MARUTZKY, 2010], indicando que este talvez tenha tido um papel decisivo na corrosão do metal. Além disso, segundo Ohta e outros [OHTA *et al.*, 2000], há a possibilidade também da redução de CO₂ presente na atmosfera catalisada por íons metálicos presente na estrutura do vidro, gerando ácido fórmico. Enfatiza-se ainda outra possível fonte de formaldeído: o uso de produtos de limpeza de vidros que estejam fora das especificações da ANVISA, a qual proíbe o uso do aldeído como conservante em saneantes.

[i] D. L. A. de Faria e L. A. C. Souza, resultados não publicados.

Figura 4 - Esculturas policromadas de Pb do Museu do Oratório, Ouro Preto - MG, afetadas por processo corrosivo severo.

Considerando o exposto, fica clara a necessidade de uma melhor compreensão do efeito de formaldeído na corrosão de Pb, assim como de uma avaliação sobre o papel exercido pela UR e concentração do aldeído nesses processos, assim como da possibilidade de formação de ácido fórmico através do efeito catalítico de íons metálicos na redução de CO_2 .

1.3. REATIVIDADE DE GORDURAS E AGLUTINANTES

É um fato bastante conhecido a susceptibilidade de gorduras frente principalmente à degradação por reações de auto-oxidação [CHRINTI, 1982]. Esse e outros mecanismos de reação levam à degradação extensiva, o que conseqüentemente dificulta a determinação do tipo de aglutinante empregado em arte rupestre. No caso específico da auto-oxidação, o mecanismo envolve ataque por radicais livres e a reação é favorecida pela presença de luz e por certos íons metálicos [CHRINTI, 1982]. Apesar da detecção de gorduras em artefatos pré-históricos não ser comum, recentemente foram encontrados resquícios dessa substância na

composição de *crayons* de um sítio arqueológico da Patagônia [MAIER *et al.*, 2007], evidenciando um possível efeito retardador na degradação das mesmas devido à presença de íons metálicos provenientes de pigmentos, especificamente Fe_2O_3 .

Gorduras e óleos potencialmente empregados como aglutinantes são ésteres derivados de ácidos graxos, os quais são ácidos carboxílicos com grupos laterais de hidrocarbonetos de cadeia longa, raramente encontrados livres na natureza, ocorrendo preferencialmente na forma esterificada [VOET; VOET, 2006]. Gorduras e óleos encontrados nas plantas e nos animais são constituídos basicamente de misturas de triacilgliceróis (triésteres de ácidos graxos e glicerol), Figura 5, sendo que nas plantas e nos animais superiores, os ácidos graxos predominantes são os das espécies C_{16} e C_{18} : ácidos palmítico (ácido hexadecanóico, saturado), oléico (ácido 9-octadecenóico, insaturado com ligação *cis*), linoléico (ácido 9,12-octadecadienóico, insaturado com ligações *cis*) e esteárico (ácido octadecanóico, saturado) [VOET; VOET, 2006]. A introdução de insaturações na molécula diminui o ponto de fusão do correspondente ácido graxo, sendo principalmente por essa razão que óleos vegetais são líquidos, ao contrário das gorduras animais [MILLS; WHITE, 1994]. De maneira geral, pode-se empregar a proporção dos diferentes ácidos graxos que constituem as gorduras para definir sua origem como sendo animal ou vegetal [MAIER *et al.*, 2007].

Figura 5 – Fórmula estrutural de glicerol e de um triacilglicerol.

Óleo de sementes de linhaça (vegetal) misturado com íons metálicos é frequentemente utilizado como secante em pinturas a óleo, porém, esse tipo de óleo pode também ter sido utilizado como aglutinante na pré-história. Sua ação como secante envolve os processos de indução, iniciação e reticulação [COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 1987]:

Indução: a velocidade de absorção de oxigênio, lenta no início, aumenta consideravelmente (autocatálise). A velocidade depende das condições de reação como temperatura, luz e traços de metais pesados ou inibidores no óleo;

Iniciação: o filme continua a captar oxigênio, aumentando em massa. As ligações duplas se rearranjam, desenvolvendo no filme grupos polares como hidroxil e hidroperoxi, estabelecendo a associação de moléculas via ligações de hidrogênio;

Reticulação: a medida que o número de ligações duplas diminui, grandes moléculas se formam via novas ligações C-C e C-O-C. Compostos carbonílicos voláteis e não voláteis são formados ao mesmo tempo.

Steele [STEELE, 1924] estudou o efeito de íons metálicos no processo de secagem de óleo de sementes de linhaça, encontrando uma diminuição do tempo de secagem com o aumento da concentração de íons Fe(III) provenientes de Fe(OH)₃. Meilunas e outros [MEILUNAS; BENTSEN; STEINBERG, 1990], no entanto, encontraram que a presença de hematita (Fe₂O₃) inibe a degradação desse óleo.

Maier e outros [MAIER *et al.*, 2005], utilizando-se de GC-MS, NMR, FTIR e FT-Raman, estudaram o envelhecimento de gordura de avestruz misturada com hematita e mostraram que a hidrólise é a principal rota de degradação dos compostos orgânicos originalmente utilizados no sítio arqueológico na Patagônia [MAIER *et al.*, 2007]. Nenhuma investigação do efeito dos íons metálicos foi feita, no entanto, para verificar seu papel na conservação ou degradação de gorduras. Nesse trabalho, Maier e outros concluíram ainda que

o tipo de gordura utilizado na confecção dos *crayons* encontrados no sítio arqueológico da Patagônia foi de origem animal.

Íons metálicos, como Fe(III), estão presentes também em obras de arte mais recentes, através dos pigmentos Fe₂O₃ e ferrocianeto de Fe(III), por exemplo.

Recentemente, um desenho feito a lápis de cor (Figura 6), atribuído à Tarsila do Amaral, datado do final da década de 1920 [ii], apresentando 1 casa, 1 ave, 6 árvores e 3 cactos, foi investigado com o objetivo de atestar sua autenticidade. Os lápis de cor atualmente fabricados apresentam em sua composição um corante/pigmento (orgânico ou inorgânico), um agente aglutinante (metilcelulose ou outros derivados de celulose, entre outros), um aditivo (gorduras ou misturas de graxas) e uma carga (caulim ou talco) [COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 2987]. Um dos modos de obter-se informação sobre a data de produção de uma tela ou desenho é através da identificação dos pigmentos usados, uma vez que é possível associar à maioria deles uma data na qual seu uso foi iniciado. Muitas vezes, entretanto, somente essa informação não é conclusiva porque o período de uso do pigmento pode ser muito amplo (azul da Prússia, por exemplo, começou a ser empregado no início do século XIX e estendeu-se até os dias atuais) ou falsificações habilidosas podem lançar mão de pigmentos compatíveis com os empregados pelo autor que se pretende fraudar. Uma abordagem adotada nesses casos é usar métodos que permitam a identificação de elementos-traço [FLEMING, 1986; CALLIGARO; DRAN; SALOMON, 2004]. Alternativamente, como a degradação de aglutinantes pode ter sua cinética afetada pela presença de íons provenientes de pigmentos, é possível que se possa obter daí informações sobre uma obra questionada legalmente.

[ii] Conforme Declaração de Origem datada de 15 de março de 2006 e com firma reconhecida no 4º Tabelião de Notas da Capital (SP) em 11 de maio do mesmo ano.

Figura 6 – Desenho atribuído a Tarsila do Amaral e que teria sido produzido no final da década de 1920.

Para isso, portanto, é necessário investigar a ação de íons metálicos na degradação/conservação de aglutinantes.

1.4. TARSILA DO AMARAL

No século XX o Brasil começou a viver o Movimento Modernista, causando uma polarização entre conservadores e renovadores. Em 1922 essa divisão atingiu seu ápice, na Semana de Arte Moderna (13, 15 e 17 de fevereiro no Teatro Municipal de São Paulo).

Tarsila do Amaral (1/09/1886 – 17/01/1973) não expôs na Semana de 22, mas colaborou decisivamente para o desenvolvimento da arte moderna brasileira por produzir obras profundamente ligadas às raízes culturais nacionais. [BARROS; AMARAL, 2008]

Sua formação artística foi tardia, tendo se iniciado no Brasil em 1916 e continuado na Europa para onde partiu em 1920, retornando em 1922. Em 1928, com a obra Abaporu (do tupi-guarani: Aba: homem, poru: que come) Tarsila do Amaral deu início a uma nova fase: a

antropofágica. Tal obra sugeriu a Oswald de Andrade, então seu marido, a idéia da terra, do homem nativo, selvagem, antropofágico, inspirando o movimento que nasce com a *Revista de Antropofagia*, em maio, na qual foi publicado o *Manifesto Antropofágico*. [BARROS; AMARAL, 2008]

A teoria antropofágica propunha que os artistas brasileiros conhecessem os movimentos estéticos modernos europeus, mas criassem uma arte com perfil nacional. De acordo com essa proposta, para ser artista moderno no Brasil não bastava seguir as tendências européias, era preciso criar algo enraizado na cultura do país. Dessa maneira, Tarsila do Amaral teve papel decisivo no modernismo brasileiro. Outras informações bibliográficas, assim como o catálogo de obras da artista, estão disponíveis na internet [www.tarsiladoamaral.com.br].

1.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN E PATRIMÔNIO HISTÓRICO E CULTURAL

Como já enfatizado, a intervenção das ciências exatas na arqueologia e nas artes possibilita uma análise mais criteriosa na autenticidade de obras [EDWARDS; BENOY, 2007], na conservação preventiva [FLEMING, 1986; BRADLEY; TICKET, 2010; THICKETT; LEE, 2004; BRADLEY, 2005] e na restauração das mesmas [iii], sendo que o uso da espectroscopia Raman como ferramenta analítica tem aumentado significativamente nos últimos anos [VANDENABEELE; EDWARDS, 2006].

Nos estudos tanto de conservação preventiva quanto de análise forense e restauração há, principalmente, um elevado interesse no uso de técnicas que não sejam destrutivas ou

[iii] Obra restaurada de Nicolas Poussin – “Himeneu Travestido Assistindo a uma Dança em Honra a Príapo” – acervo do MASP-SP.

invasivas, visto o elevado valor agregado aos bens analisados. Além disso, é de interesse que a técnica apresente uma seletividade criteriosa permitindo a identificação dos componentes que constituem a obra, visto que frequentemente a mesma apresenta misturas de pigmentos para gerar uma única cor.

A Tabela 2 [CLARK, 1995] mostra vantagens e desvantagens de algumas técnicas comumente utilizadas em investigações de bens culturais.

Tabela 2 - Características de algumas técnicas empregadas em estudos de objetos artísticos.

Técnica	<i>in situ</i>	Especificidade	Sensitividade	Resolução Espacial	Interferência
SEM	Não	Ruim	Boa	Excelente	Boa
XRF	Não	Boa	Boa	Boa	Boa
XRD	Não	Boa	Regular	Pobre	Pobre
PIXE/PIGE	Sim	Boa	Boa	Pobre	Boa
Raman	Sim	Excelente	Excelente	Excelente	Boa
IR	Sim	Boa	Boa	Regular	Ruim
UV/VIS	Sim	Pobre	Boa	Regular	Regular
Microscopia Óptica	Sim	Ruim	Boa	Boa	Boa

Apesar do uso da microscopia Raman ser recente em estudos de objetos artísticos é nítido que a técnica se sobressai em vários aspectos. Outras vantagens da microscopia Raman, além das mencionadas na Tabela 2, são:

- é uma técnica não destrutiva e não invasiva;
- permite a obtenção de espectros em poucos segundos;
- permite caracterizar tanto compostos cristalinos quanto amorfos.

Há, contudo, também dificuldades:

- A amostra pode apresentar luminescência, a qual apresenta uma seção de choque (da ordem de $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ [HARRIS *et al.*, 1976]) muito maior que o efeito Raman (da ordem de $10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ [CAMPION; KAMBHAMPATI, 1998]). Como consequência, as bandas Raman são encobertas pelo efeito de luminescência, observando-se apenas a contribuição desta última. Como a luminescência ocorre em regiões espectrais específicas, uma das possibilidades de contorno desse problema é a utilização de linhas de excitação com maior comprimento de onda, ou seja, de menor energia.

Tendo em vista o acima exposto e a relevância de investigações envolvendo problemas ligados ao Patrimônio Histórico e Cultural, este trabalho aborda o efeito de íons metálicos na degradação de bens culturais através da espectroscopia Raman.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

As investigações conduzidas nesta dissertação tinham os seguintes objetivos:

Específicos:

- 1) Investigar a possibilidade de formação de ácido fórmico a partir da redução de CO_2 presente em microambientes (interior de museus, galerias ou mostruários) na presença de íons metálicos e investigar a ação de formaldeído na corrosão de Pb.
- 2) Investigar o processo de degradação de gorduras, na presença e na ausência de íons metálicos comumente encontrados em pigmentos utilizados em arte rupestre, que podem ter sido potencialmente empregadas como aglutinantes.
- 3) Estender as informações obtidas para avaliar o processo de envelhecimento em desenhos artísticos feitos com *crayon* ou lápis de cor, visando tanto a sua conservação preventiva quanto a finalidade forense de detecção de fraudes.

Gerais:

- 1) Compreender os fatores que contribuem para a aceleração de processos de degradação de bens culturais.
- 2) Obter informações sobre os mecanismos envolvidos nos processos de degradação que tem contribuição sinérgica de íons metálicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CORROSÃO DE CHUMBO POR FORMALDEÍDO GASOSO

Uma folha de Pb (cerca de 0,1 mm de espessura, 99,99+%, Goodfellow Cambridge Ltd.) foi cortada em cupons de 1 cm x 2 cm, os quais foram limpos com uma escova de fibra de vidro antes de serem expostos a vapores de H_2CO , HCO_2H , CH_3OH , limpa vidros comerciais ou vapores gerados na cura da tinta utilizada no Museu do Oratório (Ouro Preto - MG). Solução aquosa de formaldeído 40% (Carlo Erba e Aldrich), estabilizada com metanol (10%), foi diluída com água desionizada (USF Elga) para preparar as soluções 0,0014%, 0,0078%, 0,020%, 1,0% e 4,0% aqui empregadas (concentrações de $0,12 \text{ mg m}^{-3}$, $0,62 \text{ mg m}^{-3}$, $1,5 \text{ mg m}^{-3}$, 55 mg m^{-3} e $2,0 \times 10^2 \text{ mg m}^{-3}$ de formaldeído gasoso, ou 0,10 ppm, 0,50 ppm, 1,2 ppm, 44 ppm e $1,6 \times 10^2$ ppm, respectivamente).

As concentrações na fase gasosa foram calculadas de acordo com Dong e Dasgupta [DONG; DASGUPTA, 1986], que estudaram a solubilidade de formaldeído em água e a geração de traços de formaldeído gasoso. Foi aplicada a relação abaixo, sendo a concentração obtida em atm e convertida em ppm ou ppb considerando comportamento de gás ideal.

$$\log[\text{H}_2\text{CO}_{(g)}] = (0,9261 (\log X_{\text{HCHO(aq)}}) - 2,2942) \pm 0,0332$$

$$X_{\text{HCHO(aq)}} = \text{fração molar}$$

Graxa de silicone Dow Corning para ultra alto vácuo (Dow Corning Co.), usada com o intuito de minimizar a liberação de compostos voláteis (particularmente ácido acético, comumente liberado por alguns tipos de silicone), e Parafilm M (Pechiney Plastic Packaging Co.) foram utilizados como vedantes. Indicadores A-D (Image Permanence Institute),

constituídos de papéis contendo verde de bromocresol que passam da coloração azul para amarela na presença de ácido, foram utilizados para detectar eventual formação de ácido fórmico na atmosfera do Erlenmeyer, sendo expostos por cerca de 2 meses na atmosfera gerada por solução de formaldeído 1,0%. Uma vez que Dong e Dasgupta [DONG; DASGUPTA, 1986] afirmam que a força iônica não tem qualquer efeito discernível no equilíbrio do formaldeído, o controle da umidade relativa (UR) no interior dos recipientes de exposição foi feito através de soluções aquosas de formaldeído saturadas de NaCl (Nuclear, 99,0+%) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën) para gerar atmosferas com UR de 75% e 54% respectivamente [WINSTON; BATES, 1960]; na ausência dos respectivos sais a UR foi considerada 100%. N_2 , CO_2 ou O_2 (todos da Air Products, Brasil) foram utilizados para gerar atmosferas de diferentes composições a fim de analisar a influência O_2 e CO_2 na corrosão de Pb na presença de formaldeído (55 mg m^{-3} , solução aquosa de formaldeído 1,0%). Metanol (Merck 99,9+%) foi utilizado como uma solução 1,0% (volume) e como uma solução 1,0% contendo formaldeído 1,0% para a análise da ação do álcool utilizado para estabilizar a solução de formaldeído.

Os cupons de Pb foram expostos em Erlenmeyers de 50 mL contendo 5 mL de uma solução de formaldeído 1,0%, como ilustra a Figura 7. Os cupons foram mantidos suspensos por um fio de Parafilm e os Erlenmeyers foram vedados com Parafilm. Dois outros sistemas similares foram preparados, onde água desionizada pura e água saturada com CO_2 foram utilizadas ao invés da solução de formaldeído. Os frascos foram mantidos sobre bancada de laboratório à temperatura (cerca de 23 °C) e iluminação ambientes. Espectroscopia Raman foi utilizada para acompanhar a formação de produtos de corrosão na superfície de Pb e microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi empregada para caracterizar a morfologia dessas superfícies. XRD foi utilizada para obter informação da composição dos produtos de corrosão formados na superfície. No caso de formaldeído, espectros Raman foram obtidos

após 2, 5, 7, 28 e 52 dias de exposição, seguido de exposição a ambiente aberto; neste último caso, os espectros foram obtidos após 3, 30 e 55 dias. Para Pb exposto a vapores de água carbonatada foram obtidos espectros após 28 e 69 dias de exposição e depois de 67 e 91 dias em atmosfera aberta. Quando somente água desionizada foi empregada os intervalos de análise foram 28 e 68 dias, com mais 68 e 82 dias em atmosfera aberta. Os cupons foram reintroduzidos nos Erlenmeyers após as medidas, exceto no caso de 2, 5 e 7 dias (formaldeído 1,0%). Micrografias SEM foram obtidas de cupom de Pb exposto por 115 dias a vapores de formaldeído 1,0% e outro exposto por 67 dias a vapores mais 45 dias ao ar; cupom de Pb exposto a vapores de água desionizada por 67 dias mais 45 dias ao ar também foram caracterizados por SEM. Difratometria de raios X foi usada na análise de cupom de Pb exposto por cerca de 5 meses a vapores de solução de formaldeído 1,0%.

Figura 7 - Representação do sistema utilizado para os estudos de corrosão de Pb.

Outro experimento foi feito seguindo o procedimento descrito na literatura [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000], o qual se diferencia do anterior na concentração da solução de formaldeído (4,0%) e no tipo de vedante utilizado (silicone). Como os autores [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] não especificaram o tipo de silicone que empregaram, optou-se pelo uso de graxa de silicone para ultra alto vácuo. Os produtos de corrosão foram estudados por microscopia Raman e SEM. Espectros Raman

foram obtidos após 16, 23 e 30 dias de exposição, sendo que os cupons foram reintroduzidos nos Erlenmeyers após cada medida. Micrografias SEM foram obtidas de cupom de Pb exposto a vapores de formaldeído 4,0% após 20 dias de exposição.

Com o intuito de obter informações sobre como ocorre o processo de interação entre chumbo e formaldeído, PbO e PbCO₃ foram expostos por 14 dias e 5 meses, respectivamente, a vapores de formaldeído 1,0%. Após o período de exposição, os sólidos foram analisados por microscopia Raman, sendo que espectros Raman também foram obtidos do sólido formado a partir de PbO após 1 dia de exposição à atmosfera aberta. XRD foi utilizada para determinar a composição do sólido formado quando PbO foi exposto a vapores de formaldeído 1,0% após 14 dias de exposição aos vapores mais 43 dias ao ar, sendo feita também análise elementar do mesmo na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

A fim de verificar se o processo de corrosão de Pb por formaldeído é o mesmo do observado para ácido fórmico, cupons de chumbo foram expostos também a vapores de solução aquosa de ácido fórmico 1,0% e 0,0014% (24 ppm e 3 ppb na fase gasosa, respectivamente) por 2 dias de exposição em UR 100% e os produtos de corrosão foram investigados por microscopia Raman. As concentrações da fase gasosa foram calculadas considerando que a relação estabelecida por Tétreault e outros [TÉTREAULT *et al.*, 2003] seja aplicável às concentrações das soluções aqui utilizadas. Os cálculos envolveram a relação abaixo, obtida na faixa de concentrações da solução de ácido fórmico de 0,0042 a 0,422%.

$$\text{Concentração de HCO}_2\text{H / ppm} = 23,7 \pm 0,5 \times \text{conteúdo de ácido na solução em \% (v/v)}$$

Os efeitos da UR, concentração de formaldeído e concentração de CO₂ e O₂ na corrosão de Pb por H₂CO foram avaliados e a Tabela 3 mostra as condições experimentais adotadas, contendo a composição das soluções de interesse dentro dos Erlenmeyers e as

respectivas umidades relativas. Os Erlenmeyers foram mantidos em temperatura (cerca de 23 °C) e iluminação ambientes durante 2 dias, exceto para as concentrações de 0,0014 e 0,0078% (10 dias de exposição); o período de 2 dias foi escolhido por ser o tempo suficiente para detectar formiato de Pb na superfície. Depois da exposição, os cupons foram analisados por microscopia Raman.

Tabela 3 - Condições experimentais para os estudos da influência da UR e da concentração de formaldeído, CO₂ e O₂ na corrosão de Pb por H₂CO. Todos os sistemas foram expostos por 2 dias, exceto os de concentração 0,0014 e 0,0078%, mantidos por 10 dias.

UR	Composição da solução de 5 mL (Figura 7)
54%	Solução aquosa saturada de Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O com H ₂ CO 4,0%
54%	Solução aquosa saturada de Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O com H ₂ CO 1,0%
54%	Solução aquosa saturada de Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O com H ₂ CO 0,020%
75%	Solução aquosa saturada de NaCl com H ₂ CO 4,0%
75%	Solução aquosa saturada de NaCl com H ₂ CO 1,0%
75%	Solução aquosa saturada de NaCl com H ₂ CO 0,020%
100%	Solução aquosa de formaldeído 0,0014%
100%	Solução aquosa de formaldeído 0,0078%
100%	Solução aquosa de formaldeído 1,0% com metanol 1,0%
100%	Solução aquosa de metanol 1,0%
100%	Solução aquosa de formaldeído 1,0% *
100%	Solução aquosa de formaldeído 1,0% **
100%	Solução aquosa de formaldeído 1,0% ***

* Atmosfera saturada com N₂.

** Atmosfera saturada com O₂.

*** Atmosfera saturada com CO₂.

Como a base dos mostruários de vidro que continham as esculturas de Pb corroídas do Museu do Oratório de Ouro Preto, MG, eram de aço pintado e sabendo-se que durante o processo de cura de tintas há liberação de compostos como formaldeído [SALTHAMMER; MENTESE; MARUTZKY, 2010], cupons de Pb foram expostos a vapores liberados pela tinta lá utilizada (Dupont Sintético Azul Placa Estrutural, Código B9550.1437, Lote 7390), como exposto na Tabela 4. A tinta foi espalhada sobre um pedaço de folha de alumínio que, após ser mantido em atmosfera aberta por 10 dias foi inserido no interior de um Erlenmeyer juntamente com cupom de chumbo e um recipiente com água por 10 dias à temperatura (cerca de 23 °C) e iluminação ambientes e UR 100%. Pb metálico também foi exposto a ambiente contendo tinta fresca depositada sobre folha de alumínio nas mesmas condições que para tinta seca. Após a exposição espectroscopia Raman foi utilizada para análise dos produtos de corrosão.

Considerando que alguns produtos de limpeza comerciais possam estar fora da especificação da ANVISA, a qual proíbe o uso de formaldeído na composição de saneantes [BRASIL; Diário Oficial da União, 2008], cupons de chumbo foram expostos a vapores gerados por produtos de limpeza para vidros (Tabela 4). Inicialmente foram feitas exposições por 24 dias a vapores do produto utilizado no Museu do Oratório (Veja Vidrex, Reckitt Benckiser do Brasil Ltda), segundo responsáveis pelo Museu, com a finalidade de determinar sua potencialidade em liberar formaldeído e, portanto, de contribuir na corrosão das esculturas. Outros dois produtos comerciais (Cif da Unilever – 20 dias de exposição – e um limpa vidros caseiro comprado no comércio de rua – 15 dias de exposição) foram investigados para fins comparativos e para enfatizar a importância da procedência do produto de limpeza. Os Erlenmeyers foram mantidos em temperatura (cerca de 23 °C) e iluminação ambientes e a UR foi considerada 100%. Depois do período de exposição os cupons foram também analisados por microscopia Raman.

Tabela 4 - Condições experimentais para os estudos do efeito de substâncias voláteis liberadas pela tinta utilizada nos mostruários do Museu do Oratório e por alguns produtos de limpeza do tipo limpa vidros.

UR	Composição no interior dos Erlenmeyers	Tempo de exposição / dias
100%	Folha de alumínio com um dos lados recoberto pela tinta (seca por 10 dias em atmosfera aberta) utilizada para pintar a base do mostruário do Museu do Oratório em MG (Dupont Sintético Azul Placa Estrutural)	10
100%	Folha de alumínio com um dos lados recoberto pela tinta (fresca) utilizada para pintar a base do mostruário do Museu do Oratório em MG (Dupont Sintético Azul Placa Estrutural)	10
100%	5 mL do produto Veja Vidrex (Reckitt Benckiser do Brasil Ltda), utilizado no Museu	24
100%	5 mL do produto de limpeza limpa vidros Cif, Unilever	20
100%	5 mL do produto de limpeza limpa vidros de marca não especificada obtido no comércio de rua	15

Formiato de Pb ($\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$) foi preparado através de uma suspensão de PbCO_3 com HCO_2H até dissolução completa do sólido, seguido de redução de volume e filtração.

Considerando que na microscopia Raman a área atingida pelo feixe do laser é da ordem de μm^2 , diferentes pontos da amostra foram analisados em todos os casos; para superfícies homogêneas 5 pontos foram investigados, enquanto que para superfícies heterogêneas um número consideravelmente maior de pontos foram analisados.

Todos os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata e mostraram os mesmos resultados, exceto em um caso, que será discutido.

3.2. AÇÃO DE ÍONS METÁLICOS (Fe(III)) NA DEGRADAÇÃO DE GORDURAS

Câmaras de envelhecimento acelerado que permitem o controle de UR, temperatura e iluminação (visível e UV) [PAIVA *et al.*, 2010] foram empregadas para o estudo do envelhecimento de aglutinantes, potencialmente empregados em arte rupestre, puros ou misturados com óxido mineral de Fe(III) na presença ou ausência de radiação de luz no visível; maiores detalhes sobre as câmaras serão dadas oportunamente. Para o envelhecimento dos aglutinantes é necessário mantê-los em suportes que não reajam com a pasta feita de aglutinante + óxido ou com a gordura pura. Num primeiro experimento os suportes foram feitos de alumínio, vidro e Teflon para verificar o mais apropriado. Foram preparadas misturas de 0,100 g de gordura vegetal comercial (marca Mesa) com 0,033 g de Fe₂O₃ mineral para envelhecimento em UR 50% e temperatura 35 °C. O experimento foi feito em duplicata, sendo que em uma das câmaras houve incidência de luz e na outra não. Após 10 dias de envelhecimento em condições controladas as gorduras envelhecidas foram extraídas das pastas de acordo com procedimento da literatura [MAIER *et al.*, 2007]. Para isso as pastas foram tratadas com uma mistura de metanol/clorofórmio (1/2, v/v) e a suspensão foi centrifugada por 15 minutos a 3200 rpm (centrífuga Eppendorf 5430), sendo feita posteriormente a filtração à vácuo com membrana Millipore de Teflon (0,4 µm) e a secagem do solvente remanescente com fluxo de N₂ (Air Products, Brasil). As gorduras extraídas foram analisadas em equipamento FT-Raman com potência de 65 mW, evitando a decomposição das amostras. A extração das gorduras é necessária para evitar interferência nos espectros gerada pela emissão de corpo negro uma vez que a presença de partículas do óxido pode levar ao aquecimento da amostra. Espectros FT-Raman foram obtidos de amostras de

gordura não envelhecida, a qual também foi submetida aos procedimentos de extração descritos acima.

Existe a possibilidade de que os povos pré-históricos possam ter utilizado tanto gordura de origem animal quanto vegetal como aglutinante. Esses produtos naturais são quimicamente complexos, razão pela qual é preciso trabalhar com sistemas modelo, que reflitam as ações de envelhecimento produzindo resultados que sejam mais fáceis de interpretar. Considerando que tanto gorduras vegetais quanto animais são bastante ricas em linoleatos [VOET; VOET, 2006], escolheu-se, neste trabalho, o linoleato de metila como modelo para comparação com o comportamento das gorduras.

Linoleato de metila foi preparado, de acordo com a referência [MAIER *et al.*, 2007], misturando-se 1,000 g de ácido linoléico (Sigma, 99+%) à 0,50 mL de solução de HCl 2% em metanol preparada com HCl (F. Maia, 37% P.A.) e CH₃OH (Merck 99.9+%). Após 2 h de agitação a 60 °C foi adicionado 0,50 mL de água desionizada à mistura resfriada, sendo então feita a extração com 3 alíquotas de 0,50 mL de clorofórmio, seguida de remoção do solvente sob fluxo de N₂ (Air Products, Brasil). Amostras do linoleato preparado (0,100 g), de gordura vegetal (Mesa) e gordura animal (Sadia), foram misturados com 0,033 g de Fe₂O₃ e adicionados a suportes feitos de Teflon para posterior envelhecimento em condições controladas (temperatura de 35 °C e UR de 50%). Como controle, as mesmas quantidades das gorduras puras foram adicionadas a suportes de Teflon e expostas ao envelhecimento juntamente com as pastas. A Tabela 5 mostra as condições experimentais adotadas. Após 8 dias sob condições controladas, as pastas e as gorduras foram extraídas (metanol/clorofórmio, 1/2) e analisadas por microscopia Raman, utilizando-se da linha laser de 785 nm e potência de 15 mW, de maneira a evitar a degradação das amostras.

Os experimentos foram realizados em duplicata e mostraram reprodutibilidade somente em alguns casos.

Tabela 5 - Condições experimentais nos ensaios de envelhecimento controlado de aglutinantes.

UR	Temperatura	Luz	Composição do suporte de Teflon	Tempo de exposição
50%	35 °C	SIM	0,100 g de linoleato de metila	8 dias
			0,100 g de linoleato de metila + 0,033 g de Fe ₂ O ₃	
			0,100 g de gordura vegetal (Mesa)	
			0,100 g de gordura vegetal (Mesa) + 0,033 g de Fe ₂ O ₃	
			0,100 g de gordura animal (Sadia)	
			0,100 g de gordura animal (Sadia) + 0,033 g de Fe ₂ O ₃	
		NÃO	0,100 g de linoleato de metila	
			0,100 g de linoleato de metila + 0,033 g de Fe ₂ O ₃	
			0,100 g de gordura vegetal (Mesa)	
			0,100 g de gordura vegetal (Mesa) + 0,033 g de Fe ₂ O ₃	
			0,100 g de gordura animal (Sadia)	
			0,100 g de gordura animal (Sadia) + 0,033 g de Fe ₂ O ₃	

3.3. ANÁLISE DE DESENHO ATRIBUÍDO À TARSILA DO AMARAL

O desenho atribuído à Tarsila do Amaral (Figura 6, página 43) contém traços nas cores marrom, verde e azul. Considerando que a área atingida pelo feixe do laser é da ordem de poucos μm^2 , espectros de diferentes pontos de traços de cada uma das cores, além do próprio

papel, foram obtidos. Imagens Raman feitas por mapeamento de uma das janelas da casa (azul) e de parte do tronco de umas das árvores (na cor verde) foram obtidas usando as bandas em 2147 cm^{-1} (característica de azul da Prússia, Figura 65(b), página 141) e 1529 cm^{-1} (banda mais intensa da ftalocianina azul, Figura 69(b), página 144), respectivamente; esse procedimento foi adotado para verificar se os pigmentos eram provenientes de retoque ou se compunham o desenho original.

Como padrões foram analisados, por microscopia Raman, azul da Prússia solúvel ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Fluka padrão para microscopia), ftalocianina de $\text{Cu}(\text{II})$ (Aldrich, 99+%), hematita (Fe_2O_3 , mineral) e carvão amorfo.

Para comparação foram também estudados por espectroscopia Raman traços de lápis de cor das marcas Faber-Castell nacional, Faber-Castell alemã e Caran d’Ache (Suíça). Os lápis de cor de produção nacional eram da linha Eco nas cores marrom (076), verde (063 e 070 para verde escuro e claro, respectivamente), azul (043 e 047 para azul escuro e claro, respectivamente) e amarelo (005). No caso da Faber-Castell alemã e da Caran d’Ache foram analisados os lápis identificados como *Prussian Blue* 9201-151*** e *Prussian Blue* 159** (*Swiss Made* 3888), respectivamente.

Espectros de refletância difusa no visível foram obtidos aplicando o lápis diretamente sobre papel branco, o qual foi analisado empregando esfera integradora.

3.4. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Espectros Raman foram obtidos em equipamento Renishaw inVia Reflex, equipado com câmera CCD (Renishaw, 600x400 pixels) e acoplado a um microscópio Leica modelo DM2500M. As linhas laser (632,8 nm (He-Ne, Renishaw) e 785 nm de um laser de diodo da Renishaw) foram focalizados na amostra por uma objetiva Leica x50 (abertura numérica

0,75). Nos estudos de produtos de corrosão de chumbo a potência do laser foi mantida abaixo de 1 mW (632,8 nm) e 1,5 mW (785 nm), enquanto que para os estudos das gorduras a potência foi mantida abaixo de 15 mW (785 nm) e no caso do desenho atribuído à Tarsila do Amaral foi de 0,15 mW (785 nm). Um equipamento FT-Raman Bruker modelo RFS 100/S, dotado de detector de Ge (resfriado com N₂ líquido) e laser de Nd³⁺/YAG (1064 nm) também foi utilizado em alguns experimentos.

Espectros FTIR foram coletados em um equipamento Bomem MB100 equipado com detector DTGS e componentes ópticos de KBr. Os espectros foram obtidos de pastilhas ou entre janelas de KBr e a resolução foi de 4 cm⁻¹.

Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas, na Central Analítica do Instituto de Química da USP, utilizando-se de um equipamento Jeol JSM – 7401 F *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope* (FEG-SEM) usando um detector LEI (*Lower secondary Electron Image*), voltagem de aceleração de 1,0 kV e distância de trabalho de 7,7 mm.

Um difratômetro Rigaku Miniflex, também da Central Analítica, operando com a linha de Cu K_α (30 kV e 15 mA) foi utilizado para obter os difratogramas de raios X. Para a análise dos difratogramas foi utilizado o banco de dados *International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File, PDF-2, Release 2009*.

Os espectros de absorção no UV-VIS-NIR foram feitos em espectrômetro Shimadzu UV-3101PC. Para as análises de refletância difusa no visível utilizou-se esfera integradora UV-VIS-NIR, modelo ISR-3100, e os espectros foram submetidos à transformada de Kubelka Munk.

Os espectros Raman e de FTIR foram analisados usando-se pacote computacional Grams (Galactica).

Os ensaios de envelhecimento em condições controladas foram realizados em câmaras de aço inoxidável (Figura 8 e Figura 9), hermeticamente fechadas, que permitem o controle de

UR através do acionamento de válvulas com ar seco ou úmido, o controle de temperatura através de uma resistência no fundo das mesmas e o controle de luminosidade através da adaptação de fontes luminosas.

Figura 8 - Esquema da câmara utilizada nos ensaios de envelhecimento de gorduras sob condições controladas. 1: entrada de ar seco e purificado; 2: linha de ar seco; 3: linha de ar úmido; 4 e 5: rotômetros; 6a: alojamento dos tubos de permeação; 7: dispositivo de umidificação; 7a: Balão de fundo redondo parcialmente preenchido com água desionizada mantido a 40 °C por uma manta térmica; 7b: condensador; 7c: reservatório de água para reposição; 7d: dreno de água de condensação; 8: válvula solenóide de duas vias para a linha de ar seco; 9: válvula solenóide de duas vias para a linha de ar úmido; 10: pré-câmara de acondicionamento do ar. (figura retirada de PAIVA *et al.*, 2010)

Figura 9 - Representação das câmaras de envelhecimento acelerado. 1: chapa de PTFE superior; 2: chapa de PTFE inferior; 3: estrutura de aço inox; 4: ventoinha; 5: resistência interna; 6: sensor ajustável de temperatura e UR; 7: janela de vidro ou quartzo; 8: encaixe para o sistema de entrada de ar; 9: encaixe para a válvula de saída de ar. (figura retirada de PAIVA *et al.*, 2010)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CORROSÃO DE Pb POR FORMALDEÍDO

4.1.1. EFEITO DE FORMALDEÍDO GASOSO SOBRE CHUMBO

Os experimentos para a avaliação da ação corrosiva de formaldeído gasoso sobre chumbo foram inicialmente planejados para simular a concentração de formaldeído em produtos de limpeza de vidro, isto é, cerca de 1,0% [iv]. No Brasil, o uso de H_2CO em produtos de limpeza foi apenas recentemente proibido (junho de 2008 [BRASIL; Diário Oficial da União, 2008]) devido à sua ação carcinogênica. Como os resultados preliminares sobre a composição dos produtos de corrosão divergia de dados publicados anteriormente na literatura [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] empregando condições experimentais e métodos de identificação de substâncias diferentes, decidiu-se reproduzir as mesmas condições reportadas na referência RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000 visando a comparação dos resultados. A principal alteração foi o uso de solução de formaldeído de maior concentração (4%).

Durante os experimentos, a temperatura média foi de 23 ± 2 °C e a UR de 100%. Indicadores A-D (*Image Permanence Institute*) foram utilizados para detectar eventual formação de ácido fórmico na atmosfera do Erlenmeyer. Como mostra a Figura 10(a) e a Figura 10(b) nenhuma mudança na cor do indicador foi observada durante um intervalo de aproximadamente 2 meses de exposição, indicando que, se presente, a concentração de ácido fórmico é menor do que 0,5 ppm, que é o limite de detecção do indicador. Além disso,

[iv] Valor inferido a partir de formulações disponíveis na *internet*.

Tétreault e outros [TÉTREAULT *et al.*, 2003] afirmaram que nenhuma oxidação significativa de formaldeído a ácido fórmico ocorre na presença de superfície metálica de Pb.

A Figura 10(c) e a Figura 10(d), respectivamente, mostram a aparência de um cupom de Pb limpo antes da exposição a vapores de formaldeído e de um cupom exposto a vapores de uma solução aquosa de formaldeído 1,0% por 67 dias em umidade relativa 100% e temperatura de 23 ± 2 °C.

Figura 10 – Fotografias de: (a) sistema com solução de formaldeído 1,0% e indicador AD exposto por aproximadamente 2 meses; (b) escala de cor do indicador AD em função da concentração do ácido (em ppm); (c) cupom de Pb limpo; (d) cupom de Pb exposto a solução de H_2CO 1,0% por 67 dias.

Espectros Raman foram obtidos dos produtos de corrosão de Pb metálico por formaldeído depois de 2, 5, 7, 28 e 52 dias (para solução de formaldeído 1,0%) e após 16, 23 e 30 dias (para solução de formaldeído 4,0%) de exposição. Os cupons foram reintroduzidos nos Erlenmeyers após as medidas, exceto no caso de 2, 5 e 7 dias (formaldeído 1,0%), quando diferentes cupons foram utilizados no intuito de evitar o impacto da mudança da atmosfera nas etapas iniciais do processo de corrosão. Os espectros mostrados nas figuras a seguir são espectros médios de todos os pontos analisados da amostra, a não ser quando mencionado.

A Figura 11 reporta os espectros Raman de cupons de Pb expostos a vapores de uma solução de formaldeído 1,0% obtidos de 100 a 3200 cm^{-1} , feitos com excitação em 632,8 nm;

um espectro de formiato de chumbo ($\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$), feito usando excitação em 785 nm, foi incluído com propósitos comparativos. É importante destacar que os espectros não foram corrigidos para a resposta do equipamento, razão pela qual a intensidade das bandas na região de estiramento CH no espectro do padrão é tão pequena. Isso acontece porque o rendimento quântico do detector CCD nessa região do espectro (1027 nm) é bastante pequeno. As principais bandas estão listadas na Tabela 6.

Figura 11 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de produtos de corrosão de Pb formados em exposição a vapores de solução de H_2CO 1,0% após: (a) 2 dias, (b) 5 dias, (c) 7 dias, (d) 28 dias e (e) 52 dias. Um espectro (785 nm) de $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ foi incluído para comparação.

Tabela 6 - Posições das bandas (cm^{-1}) e intensidades relativas das principais bandas presentes nos espectros Raman formados em Pb quando exposto à atmosfera gerada por vapores de uma solução de formaldeído 1,0% (2 e 52 dias de exposição) e do cupom exposto por 52 dias e submetido a condições abertas por 30 dias. Os mesmos dados para formiato de chumbo foram incluídos com propósitos de comparação.

2 dias (Figura 11a)	52 dias (Figura 11e)	$\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$	52 dias (formaldeído 1,0%) e 30 dias em condições ambientes
	126 (m)		129 (m)
145 (vs)	146 (m)		143 (vs)
	188 (w)		
	204 (w)	222 (w)	214 (w)
	237 (w)		
	257 (w)		
281 (vw)			284 (w)
416 (w)	304 (vw)		310 (w)
333 (vw)	338 (w)		
	415 (m)		399 (vw)
429 (w)			428 (vw)
			464 (vw)
	652 (w)		681 (vw)
760 (vw)		752 (vw)	759 (vw)
		759 (vw)	
	980 (vw)		
1045 (vw)	1049 (w)		1051 (m)
	1065 (vw)	1065 (vw)	1057 (m)
		1077 (vw)	1077 (vw)
	1131 (vw)		
	1238 (w)		
	1324 (m)		
1337 (m)	1329 (m)	1343 (vs)	1343 (m)
1357 (s)	1360 (m)	1374 (w)	1364 (vw)
	1381 (vw)		1384 (vw)
	1463 (s)		
		1529 (m)	1529 (vw)
1545 (vw)			
1562(vw)	1562 (w)		
2662 (vw)	2547 (w)		
	2687 (vs)		
	2760 (m)		
	2780 (m)		
	2797 (m)	2843 (vw)	2837 (w)
2897 (vw)			
	2920 (vw)		

O espectro de formiato de chumbo (Figura 11(f)) é dominado pelos estiramentos simétrico e antissimétrico do grupo carboxila em 1343 e 1529 cm^{-1} , respectivamente; as outras bandas, incluindo as de estiramento C-H, apresentam menor intensidade, não somente pela resposta pobre do detector, mas também por ter intensidade intrinsecamente menor. Os espectros obtidos de um cupom de Pb após apenas 2 dias de exposição a formaldeído (Figura 11(a)) são marcados pela presença de formiatos e carbonatos de Pb, indicando uma mistura de compostos e/ou produtos de corrosão com baixa simetria; de fato, a superfície apresenta composição heterogênea como mostrado na Figura 12. A possibilidade de que formaldeído ou paraformaldeído adsorvidos estejam contribuindo nos espectros foi eliminada considerando as posições de suas bandas na literatura [CLOUTHIERL; RAMSAY, 1983; TADOKORO *et al.*, 1963], já relatadas na introdução. As bandas observadas nos intervalos de 1300-1400 cm^{-1} e 2600-3000 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos vibracionais do grupo carboxilato e C-H de formiato, mas não correspondem ao $\text{Pb}(\text{HCOO}_2)_2$, como claramente mostra a Figura 11.

A composição da camada de corrosão parece ter atingido um equilíbrio com a atmosfera de formaldeído depois de 4 semanas, visto que nenhuma mudança significativa foi observada nos espectros de 28 e 52 dias de exposição (Figura 11(d) e Figura 11(e), respectivamente). Os espectros FT-Raman (1064 nm, Figura 13) dos cupons concordam com os espectros reportados na Figura 11(d), indicando que a linha laser utilizada não afetou a composição da superfície.

Figura 12 - Espectros Raman (632,8 nm) mostrando a heterogeneidade da superfície dos cupons de Pb expostos por 2 dias à atmosfera saturada com vapor de solução de formaldeído 1,0%.

Figura 13 - (a) Espectro FT-Raman (1064 nm) do produto de corrosão de Pb em atmosfera de solução de formaldeído 1,0% depois de 28 dias de exposição; (b): idem a (a), porém espectro obtido com excitação em 632,8 nm (mesmo da Figura 11(d)).

Após 52 dias, os cupons de Pb foram expostos a atmosfera aberta, na qual a umidade relativa variou de 70 a 90% no período. Nessas condições, não se espera a presença de formaldeído e CO_2 e O_2 são considerados reagentes em excesso. Espectros Raman foram obtidos depois de 3, 30 e 55 dias. A Figura 14 e a Figura 15 reportam esses espectros juntamente com os espectros obtidos da superfície de um cupom de Pb depois de 52 dias exposto a formaldeído (Figura 14(a)) e de formiato de Pb (Figura 14(e)). É nítido que a composição da camada de corrosão muda significativamente, resultando em espectros com bandas cujas posições são muito mais próximas das do formiato de Pb. Além do mais, a contribuição de vibrações do estiramento simétrico do grupo carbonato (cerca de 1050 cm^{-1}) nos espectros aumenta com o tempo, indicando reação do produto de corrosão com CO_2 , o que também afeta a região de baixa frequência; uma diminuição substancial da intensidade do $\nu(\text{C-H})$ também foi observada, provavelmente pelo possível aumento da polarização da ligação, diminuindo a polarizabilidade e consequentemente a intensidade da banda, que depende da variação da polarizabilidade com a vibração $((\partial\alpha/\partial Q)_0)$.

Figura 14 – Espectros Raman de produtos de corrosão de Pb: (a) gerados por 52 dias de exposição em atmosfera de solução de formaldeído 1,0%; os outros espectros são o mesmo que (a), porém, depois de (b) 3 dias, (c) 30 dias e (d) 55 dias expostos à atmosfera aberta. O espectro de formiato de Pb (e) foi incluído para propósitos comparativos. Todos os espectros foram obtidos com linha laser de 632,8 nm, exceto (c) e (e), utilizada 785 nm.

Figura 15 – Detalhe da região de 1000 a 1600 cm^{-1} da Figura 14.

Antes de expor os cupons corroídos à atmosfera aberta, a composição da superfície era homogênea, como se pode inferir dos espectros coletados de diferentes pontos e as intensidades relativas das bandas Raman que não mudam significativamente nos espectros (não mostrados). Além do mais, o espectro mostrado na Figura 14(a) não pode ser atribuído a litargírio, cerussita, plumbonacrita ou hidrocerussita (produtos de corrosão detectados em artigos publicados na literatura [TÉTREAULT *et al.*, 2003; RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000; BRADLEY; TICKET, 2010]) e os resultados aqui reportados levam à conclusão de que pelo menos uma fase contendo formiato está presente na camada de corrosão. Tais conclusões estão claramente em desacordo com a literatura. Há necessidade de se enfatizar que os resultados da literatura foram majoritariamente obtidos por XRD, uma técnica de longo alcance que detecta apenas fases cristalinas na amostra e em concentrações apreciáveis, enquanto a espectroscopia Raman é uma técnica de curto alcance, sendo sensível tanto a substâncias cristalinas quanto a substâncias amorfas ou de tamanho nanométrico. A tentativa de utilizar XRD na presente investigação, com condições experimentais similares àquelas empregadas na literatura, revelaram que os raios X degradam a camada de corrosão e uma faixa amarelada é observada na superfície do cupom, como mostra a Figura 16.

Figura 16 - Produto de corrosão em cupom de Pb gerado por vapores de solução de formaldeído 1,0%. A região esbranquiçada corresponde à não atingida pelo feixe de raios X enquanto a região amarelada corresponde à atingida.

O difratograma de raios X (2 °/min), Figura 17, de cupom de Pb exposto a formaldeído 1,0% por cerca de 5 meses, mostrara a presença de plumbonacrita e hidróxido carbonato de Pb hidratado ($3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sendo que formiato de Pb não foi detectado. As bandas marcadas no difratograma correspondem a um composto não identificado. Apesar de formiato de Pb não ter sido detectado por XRD, espectros Raman (Figura 18) obtidos do cupom mostraram a presença de bandas correspondentes a grupos formiato. Isso sugere que formiato esteja presente em pequena concentração, visto que se sua proporção em massa for menor que 10% sua detecção por XRD é bastante difícil, ou que este não apresenta cristalinidade ou, ainda, que componha uma fase desconhecida, o que é plausível, visto que os espectros Raman não são compatíveis com nenhum espectro de referência reportados na literatura. Ainda que tenha sido observada degradação do produto de corrosão após a exposição aos raios X (Figura 16), espectros Raman, não mostrados, não diferenciaram a composição da região afetada da não afetada; esse ponto será investigado no futuro. Difratogramas de raios X obtidos por um longo e um curto tempo de exposição aos raios X (4 horas e 30 minutos, respectivamente) são similares, exceto pela relação sinal/ruído. Como formiato de chumbo não foi observado nos ensaios com difratometria de raios X, mas sim quando empregou-se a espectroscopia Raman, sugere-se que um dos fatores que diferencia os resultados até então reportados aqui dos da literatura [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] foi a técnica empregada.

Figura 17 - Difratoograma de raios X de cupom de Pb exposto a formaldeído 1,0% por cerca de 5 meses.

A Figura 18 mostra ainda que com 5 meses de exposição de Pb a vapores de formaldeído 1,0% os espectros mostram uma maior contribuição de estiramentos do grupo carbonato que no caso de 52 dias de exposição, indicando que em ambiente confinado há uma lenta substituição de formiato à carbonato.

Figura 18 - Espectros Raman médio de Pb exposto a vapores de formaldeído 1% por: (a) 52 dias ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e (b) aproximadamente 5 meses ($\lambda_0 = 785$ nm).

Com o intuito de verificar se a discordância entre a literatura e os dados aqui reportados resultou também de diferenças nas condições experimentais, como concentração de formaldeído e UR, a metodologia usada por Raychaudhuri e Brimblecombe [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] foi reproduzida para comparação da composição química da camada de corrosão na superfície de Pb como já foi dito; a diferença mais significativa foi a concentração do aldeído (4,0%). Uma atenção especial também foi dada ao tipo de silicone utilizado como vedante, uma vez que o artigo não especifica o tipo utilizado; neste caso, como alguns liberam ácido acético, utilizou-se o de ultra alto vácuo.

Na Figura 19 são mostrados os espectros Raman obtidos seguindo-se o procedimento descrito na literatura [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000]. O espectro Raman da camada de corrosão formada após 52 dias de exposição à solução de formaldeído 1,0% foi incluído para propósitos comparativos. A similaridade dos espectros mostrados na Figura 19 é

clara, exceto para a vibração do estiramento simétrico de carbonato em cerca de 1050 cm^{-1} que aparece com uma maior intensidade no experimento com concentração de 4,0%. Outro ponto que se destaca é o fato de que no experimento com formaldeído 4,0% a camada de corrosão é mais heterogênea que no caso de formaldeído 1,0%. A Figura 20 mostra os espectros coletados de diferentes pontos do cupom de chumbo tratado de acordo com a literatura [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] e agora a contribuição de carbonato é claramente observada, no entanto, devido à sobreposição de bandas não é possível discriminar o tipo de carbonato presente (cerussita, hidrocerussita ou plumbonacrita).

Figura 19 - Espectros Raman (632,8 nm) de produtos de corrosão de Pb: (a) 16 dias de exposição de Pb à atmosfera de formaldeído 4,0% (de acordo com RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000) e (b) 52 dias exposto à atmosfera de gerada por solução de formaldeído 1,0%.

Figura 20 - Espectros Raman (632,8 nm) de diferentes pontos da superfície do cupom de Pb corroído pela exposição a vapores de solução de formaldeído 4,0% (de acordo com RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000).

A morfologia da camada de corrosão dos cupons de Pb expostos a vapores de soluções de formaldeído 1,0% por 115 dias e 4,0% por 20 dias são claramente similares, exceto pela presença frequente de uma estrutura de placa em forma circular no caso de 4,0%, como observado por SEM (Figura 21). A diferença de composição mostrada por espectroscopia Raman entre os sistemas com concentração 1,0% e 4,0% é a maior quantidade de carbonato presente no sistema de 4,0%. Quando Pb foi exposto a vapores de água desionizada por 67 dias mais 45 dias ao ar, como ainda será detalhado, somente carbonatos e óxido de Pb foram detectados, e de fato, o mesmo tipo de estrutura de placa circular foi observado (Figura 21(e)). Após a exposição do cupom de Pb à atmosfera aberta (67 dias em sistema confinado mais 45 dias ao ar), fica nítida a formação de uma superfície com aspecto fibroso. Uma micrografia da superfície limpa de Pb foi incluída para comparação.

Figura 21 - Micrografias SEM da superfície de um cupom de Pb exposto a vapores de: (a) solução de formaldeído 1,0% por 115 dias e (b) 4,0% por 20 dias; (c) representa micrografia SEM da superfície de um cupom de Pb exposto a vapores de solução de formaldeído 1% por 67 dias e depois exposto ao ar por 45 dias; (d) representa a superfície de Pb limpa; e (e) Pb exposto por 67 dias a vapores de água desionizada mais 45 dias a ambiente aberto.

A fim de investigar a reatividade de formaldeído frente a PbO, que é rapidamente formado na superfície do Pb, uma pequena quantidade do óxido do metal foi exposta à atmosfera gerada por uma solução de formaldeído 1,0%. Após 14 dias o óxido foi completamente convertido em um sólido branco apresentando espectro Raman (Figura 22(b)) similar ao obtido de cupons de Pb expostos a vapores de solução de formaldeído 1,0% por 2 dias (Figura 22(a)). Os espectros da Figura 22 foram detalhados na Figura 23. Tal sólido branco tem a mesma reatividade com CO₂ e umidade que o produto de corrosão: a Figura 22c reporta o espectro de um cupom de chumbo corroído (52 dias em atmosfera confinada na presença de solução de formaldeído 1,0%) exposto por 3 dias a condições ambientes (atmosfera aberta) e a Figura 22(d) o espectro do sólido branco formado do PbO após 1 dia de exposição à atmosfera aberta. As vibrações do grupo carbonato são as únicas diferenças significativas nos espectros mostrados.

Análise química elementar (C e H) do pó branco formado após 14 dias de exposição de PbO em atmosfera contendo vapores de uma solução aquosa de formaldeído 1% e posteriormente exposto por 43 dias ao ar, foi compatível com a fórmula PbO.3[Pb(OH)₂].2[PbCO₃].3[Pb(HCO₂)₂] (Tabela 7). O espectro de FTIR (Figura 24) obtido em pastilha de KBr está de acordo com a espécie química proposta, indicando a presença da vibração de estiramento do grupo O-H (cerca de 3500 cm⁻¹), sendo que os espectros Raman mostram a presença de vibrações atribuídas aos grupos formiato e carbonato [CIOMARTAN *et al.*, 1996; BROOKER *et al.*, 1983], além de vibrações do estiramento Pb-O.

Figura 22 - Espectros Raman (632,8 nm) de (a) cupom de Pb exposto por 2 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0%; (b) sólido branco formado pela reação de PbO com vapores de solução de formaldeído 1,0% após 14 dias de exposição; (c) cupom de Pb corroído (52 dias em atmosfera confinada na presença de solução de formaldeído 1,0%) exposto por 3 dias a condições ambientes; (d) mesmo que (b) depois de 1 dia exposto à atmosfera aberta.

Figura 23 - Detalhamento da região de 1800 a 3200 cm^{-1} dos espectros da Figura 22.

Tabela 7 - Dados de análise química elementar (C e H) do sólido branco formado quando PbO foi exposto por 14 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0% e mantido 43 dias exposto a atmosfera ambiente do laboratório.

	C (%)	H (%)
Porcentagem Experimental*	4.09	0.51
Porcentagem Calculada para $\text{PbO} \cdot 3[\text{Pb}(\text{OH})_2] \cdot 2[\text{PbCO}_3] \cdot 3[\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2]$	4.05	0.51

*Média de 2 medidas.

Figura 24 - Espectro FTIR do sólido branco formado quando PbO foi exposto por 14 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0% e mantido 43 dias exposto a atmosfera ambiente do laboratório.

O composto sintetizado, entretanto, assim como o produto formado na superfície de Pb, reage com CO_2 e umidade do ambiente, sendo sua composição muito susceptível a

mudanças. As alterações no espectro com o tempo de exposição à atmosfera do laboratório sugerem que a fórmula proposta anteriormente $(\text{PbO} \cdot 3[\text{Pb}(\text{OH})_2] \cdot 2[\text{PbCO}_3] \cdot 3[\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2])$ corresponda na verdade à mistura de formiato de chumbo e plumbonacrita $(\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6)$, o que pôde ser confirmado por difratometria de raios X (Figura 25). Plumbonacrita tem bandas significativas no espectro Raman em 1385, 1056, 1049, 462, 400 e 305 cm^{-1} [BROOKER *et al.*, 1983].

Figura 25 - Difratoograma de raios X de PbO sólido exposto a vapores de solução aquosa de formaldeído 1,0% por cerca de 14 dias e mantido por 43 dias em atmosfera aberta.

Com o mesmo intuito da exposição de PbO , PbCO_3 (cerussita) sólido foi exposto a vapores de uma solução de formaldeído 1,0% por 5 meses. Espectros Raman, não mostrados, evidenciaram que não ocorreu reação alguma. Se, por um lado, o papel de óxidos metálicos em oxidação catalítica de formaldeído é conhecido [FOSTER; MASEL, 1986; IMAMURA *et*

al., 1994; SEKINE, 2002; ZHOU; MULLINS, 2006; CHU; ZHANG, 2009], produzindo íons formiato mesmo em temperatura ambiente, o mesmo não ocorre para carbonatos, os quais reagem com substâncias no estado gasoso através de reações do tipo ácido-base. Tais observações explicam o porquê em ambiente confinado ocorre uma lenta substituição de formiato por carbonato (Figura 18, página 76), visto que PbCO_3 não é reativo com H_2CO nas condições estudadas.

Cupons de chumbo foram expostos também em ambientes contendo vapores gerados somente por H_2O desionizada e água saturada com CO_2 , para serem usados como controle.

Espectros Raman foram obtidos de produtos de corrosão de cupons de Pb após 28 e 68 dias de exposição do metal a vapores de água desionizada. Depois dos 68 dias de exposição um dos cupons foi exposto à atmosfera aberta obtendo-se espectros Raman após 68 e 92 dias. A Figura 26 reporta os espectros obtidos para tais cupons; espectro de formiato de Pb foi incluído para propósitos comparativos.

Na Figura 26, a região acima de 2000 cm^{-1} não é mostrada pela ausência de bandas e um detalhamento da região do estiramento simétrico de carbonato é mostrado na Figura 27. É nítido que a composição da camada de corrosão não muda significativamente e os espectros indicam a presença de carbonato básico de chumbo (estiramento simétrico em 1049 cm^{-1} e antissimétrico em 1380 cm^{-1} do grupo carbonato, e a banda em 409 cm^{-1} característica de carbonato básico de Pb [CIOMARTAN *et al.*, 1996]) e óxido de chumbo (290 e 141 cm^{-1} , correspondente ao massicote (PbO ortorrômbico)). A região de 100 a 200 cm^{-1} não foi registrada nos casos da Figura 26(a), Figura 26(b) e Figura 26(e) por problemas instrumentais. Como mostra a Figura 27 há a presença de mais de uma forma de carbonato, como evidencia o desdobramento da banda referente ao estiramento simétrico do grupo carbonato. Por ajuste de curva feito para as bandas (exemplificado na Figura 28) fica clara a presença de uma banda em 1052 e outra em 1048 cm^{-1} , características de cerussita (PbCO_3) e hidrocerussita

($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) [CIOMARTAN et al., 1996], respectivamente. É nítida também uma maior contribuição de hidrocerussita do que cerussita.

Figura 26 - Média dos espectros Raman (785 nm) dos produtos de corrosão em Pb formados pela exposição a vapor d'água desionizada depois de: (a) 28 dias; (b) 68 dias; (c) idem a (b), porém com mais 68 dias exposto à atmosfera ambiente do laboratório; (d) idem a (c), porém com 92 dias ao invés de 68. Um espectro de formiato de Pb foi incluído (e) para propósitos comparativos.

Figura 27 - Detalhe da região de estiramento simétrico do íon carbonato nos espectros mostrados na Figura 26.

Figura 28 - Exemplo de ajuste de curva feito para as bandas de estiramento simétrico de carbonato da Figura 26.

Micrografias SEM de cupom de chumbo exposto por 67 dias a vapores de água desionizada mais 45 dias ao ar (Figura 29) mostram uma superfície com grande contribuição de uma estrutura em placa com formato circular. Uma micrografia da superfície limpa de Pb foi adicionada para comparação.

Figura 29 - Micrografias SEM da superfície de um cupom de: (a) e (b) Pb exposto por 67 dias a vapores de água desionizada mais 45 dias a ambiente aberto; (c) superfície de Pb limpa.

Espectros Raman de cupons de Pb expostos a vapores de água carbonatada (Figura 30) foram obtidos após 28 e 69 dias de exposição. Após 69 dias um dos cupons de Pb foi exposto

à atmosfera aberta e espectros Raman foram obtidos depois de 67 e 91 dias. Um espectro de $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ foi incluído também para propósitos comparativos. Assim como na Figura 26 a região acima de 2000 cm^{-1} foi omitida por não apresentar bandas e a região de 100 a 200 cm^{-1} não foi analisada porque na ocasião em que os espectros foram obtidos a região não era acessível. Fica claro que a composição da camada de corrosão sofre modificações, sendo que a camada de corrosão apresenta carbonato básico de chumbo e óxido de Pb (massicote, em 142 e 285 cm^{-1}) e litargírio (PbO tetragonal, em 147 , 289 e 339 cm^{-1}), que são as formas mais estáveis de PbO [SMITH; CLARK, 2002]).

A Figura 31 mostra a presença de pelo menos 2 formas de carbonato de Pb quando cupons foram expostos a vapores de água carbonatada, contudo, há uma maior contribuição de cerussita do que de hidrocerussita, contrário do observado quando Pb foi exposto a vapores de água desionizada. Este resultado está de total acordo com o esperado, uma vez que se têm excesso de CO_2 no microambiente.

Um dos objetivos iniciais da exposição de cupons de Pb a vapores de H_2O pura e carbonatada era verificar a possibilidade de formação de formiato pela redução de CO_2 . Íons formiato produzem bandas intensas no espectro Raman em 1343 e 1374 cm^{-1} [RAMSPERGER; PORTER, 1926], as quais não foram observadas neste experimento, como pode ser verificado comparando o espectro de formiato de Pb na Figura 26(e) e Figura 30(e).

Figura 30 - Espectros Raman médios (785 nm) dos produtos de corrosão de Pb formados pela exposição a vapor de água saturado com CO₂ depois de: (a) 28 dias; (b) 69 dias; (c) e (d) idem a (b), porém, respectivamente com mais 67 e 97 dias de exposição à atmosfera ambiente do laboratório. Espectro de formiato de Pb (e) foi incluído para propósitos comparativos.

Figura 31 - Detalhamento da região de estiramento simétrico do íon carbonato dos espectros da Figura 30.

Até este ponto fica claro que a camada de corrosão apresenta uma composição química muito complexa, parcialmente devido à ação do CO_2 , que em ambientes úmidos promove a formação de vários carbonatos. O efeito da concentração do CO_2 foi analisado, portanto, expondo cupons de Pb a atmosferas de formaldeído 44 ppm ricas em CO_2 ; o efeito de oxigênio também foi investigado purgando-se O_2 ou N_2 em sistemas contendo as mesmas concentrações de água e formaldeído (44 ppm, UR 100%). A Figura 32 mostra que quando Pb foi exposto a vapores de formaldeído em atmosferas ricas em O_2 e N_2 os produtos de corrosão formados são os mesmos observados quando o metal foi exposto em condições normais (Figura 32(a)), indicando uma composição química similar na camada de corrosão. Em atmosfera saturada com CO_2 o único composto detectado foi PbCO_3 (cerussita) [BROOKER *et al.*, 1983], confirmando a observação anterior de que carbonato de chumbo é inerte frente a formaldeído.

Outro ponto que merece atenção é o baixo efeito da concentração do O_2 ; os espectros obtidos em atmosfera enriquecida com O_2 , ou N_2 , são similares, o que sugere que quantidades residuais do gás poderiam contribuir na corrosão do metal.

Figura 32 - Efeito do microambiente na composição química da camada de corrosão de cupons de Pb expostos por 2 dias à concentração de formaldeído de 44 ppm e UR 100%.

Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) de superfícies de Pb: (a) em atmosfera padrão, (b) em atmosfera saturada com CO₂, (c) em atmosfera saturada com O₂ e (d) em atmosfera saturada com N₂.

Os produtos de corrosão de Pb gerados por ácido fórmico são os mesmos do formaldeído. Em uma tentativa de diferenciar a ação dessas 2 substâncias, cupons de Pb foram expostos a vapores de solução aquosa de HCO₂H 1,0% e 0,0014% por 2 dias, iguais às concentrações utilizadas nos estudos com formaldeído. Considerando que os cálculos feitos por Tétreault e outros [TÉTREAULT *et al.*, 2003] sejam aplicáveis para as concentrações aqui utilizadas, as concentrações de ácido fórmico na fase gasosa correspondem a 24 ppm e 3 ppb, respectivamente. Os produtos de corrosão identificados quando Pb foi exposto a HCO₂H 3 ppb por 2 dias e H₂CO 100 ppb por 10 dias (não foram detectados produtos de corrosão com 2 dias de exposição) foram similares (Figura 33). A necessidade de um tempo maior de

exposição no caso do formaldeído evidencia uma cinética mais lenta, o que se justifica pela existência de oxidação do aldeído. Há, no entanto, pequenas diferenças na região de baixa frequência (pela maior intensidade das bandas em 396 e 193 cm^{-1} no caso do ácido fórmico) e de estiramento do grupo carbonato (pela presença de pelo menos uma banda adicional em aproximadamente 1050 cm^{-1} no caso do ácido fórmico) que podem ser observadas na Figura 34, na Figura 35 e na Tabela 8. Quando concentrações maiores de HCO_2H e H_2CO são comparadas (24 ppm e 44 ppm, respectivamente, ambos com 2 dias de exposição) as diferenças entre os espectros são mais acentuadas. Os espectros obtidos dos cupons de Pb expostos a HCO_2H (24 ppm), Figura 36, mostraram bandas referentes a 2 tipos distintos de formiatos, sendo as posições das bandas mostradas na Tabela 9. É interessante observar que uma dessas espécies é o formiato de chumbo (Figura 36(c)). No caso de formaldeído (44 ppm) é possível identificar também 2 constituintes (Figura 37), sendo um igual ao do espectro (b) da Figura 36 e o outro, um formiato de menor simetria, igual ao da Figura 11(e) (página 67), sendo que $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ não foi detectado. Desses resultados experimentais pode-se concluir que é possível diferenciar a ação de formaldeído e ácido fórmico através de seus espectros Raman, devido à observação de um espectro muito mais complexo quando a corrosão é causada por formaldeído. Do ponto de vista prático, entretanto, há a dificuldade da reatividade química dos produtos de corrosão quando expostos a ambientes não controlados, visto que, no caso do formaldeído, todos os formiatos tendem a formar $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ e carbonatos, que são os mesmos produtos encontrados em casos de corrosão por ácido fórmico.

Figura 33 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) de produto de corrosão de cupom de Pb exposto:

- (a) vapores de solução aquosa de ácido fórmico 0,0014% (3 ppb na fase gasosa) por 2 dias e
 (b) vapores de solução aquosa de formaldeído 0,0014% (100 ppb na fase gasosa) por 10 dias.

Figura 34 - Detalhamento da região de 1000 a 1500 cm^{-1} da Figura 33.

Figura 35 - Detalhamento da região de 180 a 540 cm^{-1} da Figura 33.

Tabela 8 - Frequências referentes aos espectros da Figura 33.

Número de onda / cm^{-1}	
Figura 33(a)	Figura 33(b)
2761 (vw)	2761 (vw)
2679 (vw)	2679 (vw)
1385 (vw)	
1354 (vw)	1354 (w)
1340 (w)	1340 (m)
1055 (m)	
1050 (m)	
	1046 (w)
486 (w)	486 (w)
450 (w)	450 (w)
384 (w)	384 (w)
338 (m)	338 (m)
273 (w)	273 (w)
293 (w)	293 (w)
144 (vs)	144 (vs)

Figura 36 - Espectros Raman de: (a) e (b) diferentes pontos de cupom de Pb exposto por 2 dias a ácido fórmico 1,0% (24 ppm na fase gasosa), com $\lambda_0 = 785$ nm; e (c) formiato de Pb, com $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Figura 37 - Espectros Raman de: (a) e (b) diferentes pontos de cupom de Pb exposto por 2 dias a formaldeído 1,0% (44 ppm na fase gasosa), com $\lambda_0 = 785$ nm; e (c) formiato de Pb, com $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Tabela 9 – Posições e intensidades relativas dos 2 tipos distintos de formiatos detectados como produto de corrosão quando Pb foi exposto a vapores de ácido fórmico 24 ppm.

Número de onda / cm⁻¹	
Figura 36(a)	Figura 36(b)
2874 (vw)	2899 (vw)
2839 (vw)	
	2764 (vw)
	2662 (vw)
2127 (vw)	
2111 (vw)	
	1559 (vw)
1540 (vw)	1543 (vw)
1529 (w)	
1374 (w)	
1362 (w)	1357 (m)
1342 (vs)	1341 (m)
	1338 (m)
1077 (vw)	
1049 (w)	1049 (vw)
	1042 (vw)
759 (w)	764 (vw)
	428 (m)
	393 (w)
313 (w)	330 (m)
281 (w)	
213 (m)	
170 (m)	
142 (vs)	146 (vs)

4.1.2. EFEITO DA UMIDADE RELATIVA E CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO NA CORROSÃO DE Pb

Levando em consideração que existam várias maneiras de ocorrer a geração dos formiatos detectados e que pode haver diferenças em suas cinéticas (que não foram medidas, mas podem ser claramente esperadas), decidiu-se avaliar então o efeito da concentração de formaldeído e da umidade relativa na corrosão de Pb.

Na Figura 38 é mostrado o efeito da concentração de formaldeído (0 ppm, 1,2 ppm, 44 ppm e 160 ppm) na corrosão de Pb (UR 100%); as concentrações foram escolhidas visando a comparação com os resultados da literatura. O espectro Raman de PbO exposto a vapores de formaldeído (44 ppm) por 14 dias foi incluído para facilitar a discussão. Pode ser visto que mesmo em baixas concentrações de formaldeído (1,2 ppm), bandas de carboxilato são claramente observadas, embora suas posições (1340 e 1356 cm^{-1}) estejam deslocadas quando comparadas com os espectros obtidos em mais altas concentrações (1323 e 1360 cm^{-1}). Mas quando a comparação é feita com o espectro do sólido branco obtido a partir de PbO (Figura 38(e)) a coincidência na posição das bandas é grande, indicando que concentrações distintas de formaldeído levam à formação de formiatos com distintas estequiometrias.

Ainda para a concentração mais baixa de formaldeído (1,2 ppm), os resultados divergem dos dados da literatura obtidos nas mesmas condições experimentais. Tétreault e outros encontraram que formaldeído mostrou um efeito não significativo sobre Pb nas condições experimentais utilizadas [TÉTREAULT *et al.*, 2003]. Considerando que a corrosão de Pb foi observada em objetos de museu expostos a vapores liberados por derivados de madeira, os quais liberam formaldeído, os autores [TÉTREAULT *et al.*, 2003] sugeriram que condições extremas seriam necessárias para reproduzir o mesmo fenômeno em laboratório e consideraram a possibilidade de que agentes oxidantes como peróxido poderia causar a oxidação de formaldeído a ácido fórmico, tornando o formaldeído agressivo ao Pb.

Figura 38 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) das superfícies de cupons de Pb expostos por 2 dias a diferentes concentrações de formaldeído na fase gasosa a UR 100%. As concentrações de formaldeído foram (a) 0 ppm, (b) 1,2 ppm, (c) 44 ppm e (d) 160 ppm. (e) um espectro Raman de PbO exposto a vapores de formaldeído por 14 dias (concentração de formaldeído de 44 ppm) foi incluído para propósitos comparativos.

A Figura 39 mostra ainda que Pb metálico foi corroído por formaldeído, em UR 100% e exposto por 10 dias, mesmo quando exposto a concentrações de 100 e 500 ppb, obtidas de soluções 0,0014 e 0,0078%, respectivamente, sendo que o formiato detectado também não corresponde ao $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$. Os espectros Raman obtidos de Pb exposto a 100 e 500 ppb de formaldeído assemelham-se ao espectro obtido em concentração de 1,2 ppm (Figura 38(b)).

Figura 39 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) das superfícies de cupons de Pb expostos por 10 dias, em UR 100%, a concentrações de formaldeído na fase gasosa de: (a) 100 ppb e (b) 500 ppb. Um espectro Raman de formiato de Pb foi incluído para propósitos comparativos (c).

O efeito da umidade relativa foi também considerado e é mostrado na Figura 40, onde espectros Raman de cupons de Pb expostos a formaldeído (160 ppm) e a UR 54%, 75% e 100% são reportados. Vibrações do grupo carboxilato em 1327, 1339, 1350, 1379, 1479 e 1561 cm^{-1} são claramente observadas quando a UR é 75% (Figura 40(b)), mas não quando é 54% (Figura 40(c)). É um fato bastante conhecido que processos de corrosão eletroquímica requerem a existência de um filme de água sobre a superfície do metal e sabe-se que a espessura desse eletrólito depende da umidade relativa [NIKLISSON, 2007]. Apesar de Thickett e Bradley terem observado que formaldeído não tem efeito sobre Pb quando a UR era 50% [BRADLEY; TICKET, 2010], Eremim constatou corrosão do metal por formaldeído em umidades relativas de 20 a 45% [EREMIN, 2009] e a literatura reporta que a superfície de metais adsorve a primeira monocamada de água em UR de aproximadamente 25%

[NIKlasson, 2007]. Apesar da monocamada não caracterizar um filme eletrólito, essa informação pode ajudar a entender os resultados de Eremin. No presente trabalho, no espectro correspondente a UR 54% (Figura 40(c), ampliado na Figura 41), uma estrutura alargada por volta de 1340 cm^{-1} pode indicar a presença de formaldeído fracamente ligado à superfície de Pb ou formiato de Pb em baixas concentrações, uma vez que o metal foi exposto por apenas 2 dias à atmosfera contendo formaldeído. Por outro lado, quando o tempo de exposição foi maior (31 dias), formaldeído (160 ppm) gerou produtos de corrosão com bandas em 1327, 1339, 1350, 1379, 1479 e 1561 cm^{-1} (Figura 40(d)), indicando a presença de formiatos de Pb. Tais bandas apresentam as mesmas posições que aquelas observadas em UR 75% e concentração de formaldeído de 160 ppm (Figura 40(b)).

Esses resultados mostram claramente que há uma dependência não só da composição da camada de corrosão com umidade relativa como também da velocidade com que os efeitos agressivos do formaldeído se manifestam.

Figura 40 - Efeito da UR na corrosão de Pb por H_2CO 160 ppm. Espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) da superfície de cupons de Pb expostos em UR: (a) 100%, (b) 75%, (c) 54% com 2 dias de exposição e (d) 54% com 31 dias de exposição (d).

Figura 41 - Ampliação do espectro Raman da Figura 40(c).

4.1.3. EFEITO DE ALGUNS PRODUTOS COMERCIAIS NA CORROSÃO DE CHUMBO

Esculturas policromadas de Pb do Museu do Oratório de Ouro Preto - MG foram largamente corroídas produzindo formiato de Pb como um dos produtos de corrosão [i, página 38]. Uma das possíveis causas dessa corrosão, como mostrado nos itens anteriores, é a presença de formaldeído. Uma possível fonte desse aldeído é a tinta utilizada para pintar a base de aço dos mostruários, visto que há liberação de compostos orgânicos voláteis como H_2CO durante o processo de cura de tintas [SALTHAMMER; MENTESE; MARUTZKY, 2010]. Uma segunda possível fonte são os produtos de limpeza usados nos vidros, caso este não esteja nas especificações da ANVISA, que proíbe o uso de formaldeído em saneantes. A redução de CO_2 pelo vidro já havia sido descartada nos resultados experimentais preliminares realizados e decidiu-se avaliar a ação dos compostos liberados na cura da tinta e pelo produto de limpeza limpa vidros utilizados no museu.

Após espalhar sobre um pedaço de folha de alumínio uma quantidade da tinta utilizada no museu e esperar 10 dias antes de iniciar a exposição de cupons de Pb, foram obtidos espectros Raman (Figura 42) dos cupons após 10 dias de sua exposição aos vapores (UR 100%) e mostraram a presença de formiato como produto de corrosão. A Figura 42 mostra ainda que o formiato gerado pelos produtos voláteis da tinta é compatível com um dos espectros gerados quando Pb foi exposto por 2 dias a vapores de formaldeído 1,0% (Figura 42(b)). Não foram observadas, no entanto, as bandas em 1463 e 1324 cm^{-1} , características da ação de formaldeído. Espectro de formiato de Pb padrão (Figura 42(c)) mostrou que não foi este o formiato gerado.

Figura 42 - Espectros Raman (785 nm) dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por: (a) 10 dias a substâncias voláteis geradas no processo de cura da tinta (seca por 10 dias) utilizada para pintar a base dos mostruários do Museu do Oratório de Ouro Preto - MG e (b) por 2 dias a vapores de solução de formaldeído 1,0%; um espectro de formiato de Pb (c) foi incluído com propósitos comparativos.

Quando cupons de Pb foram expostos à atmosfera contendo tinta úmida, em UR 100%, foi detectado como produto uma mistura de carbonatos e não se observaram bandas de formiatos, como mostra a Figura 43.

Figura 43 - Espectro Raman (632,8 nm, com alisamento feito usando 15 pontos) dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por 10 dias à atmosfera contendo substâncias voláteis produzidas por tinta úmida.

Cupons de chumbo foram expostos também a vapores gerados pelo limpa vidros utilizado no museu. Os espectros Raman (Figura 44) obtidos após 24 dias de exposição não mostraram a presença de formiatos.

Figura 44 - Espectros Raman (785 nm) dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por: (a) 24 dias a substâncias voláteis gerados por produto comercial de limpeza de vidros (Veja Vidrex) e (b) $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$. A depressão em 1250 cm^{-1} corresponde a um artefato.

Com o intuito de enfatizar ainda a importância da qualidade do produto de limpeza a ser utilizado nos ambientes internos de museus, cupons de Pb foram expostos às substâncias voláteis de um limpa vidro de outra marca (Cif) e de um produto do comércio ambulante. Os espectros Raman mostraram que em apenas 20 dias e 15 dias de exposição (para o produto comercial e o alternativo, respectivamente) há formação de produtos de corrosão que apresentam estiramentos de grupos carbonato para o primeiro (Figura 45(a)) e formiatos para o segundo (Figura 45(b)). A comparação dos espectros mostrados na Figura 45(b) e Figura 45(c) indica que formiato produzido na corrosão não é $\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$.

Figura 45 - Espectros Raman dos produtos de corrosão gerados pela exposição de cupons de chumbo por: (a) 20 dias a substâncias voláteis geradas por limpa vidro comercial (Cif) e (b) por 15 dias a substâncias voláteis de produto de limpeza alternativo; um espectro de formiato de Pb (c) foi incluído para propósitos comparativos. Foi utilizada linha laser de 632,8 nm em (a) e 785 nm nos demais.

Os resultados acima reportados alertam para a importância de avaliar criteriosamente os produtos comerciais que serão empregados em ambientes fechados, como produtos de limpeza e tintas, por exemplo, levando em conta que substâncias voláteis que produzam podem causar danos significativos a objetos metálicos favorecendo sua corrosão.

4.1.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A INTERAÇÃO DE H₂CO GASOSO COM Pb METÁLICO

Tanto formaldeído quanto o íon formiato possuem simetria C_{2v} e, conseqüentemente, há seis frequências fundamentais de vibração, todas ativas tanto no Raman quanto no infravermelho. A Tabela 10 sumariza a descrição desses modos para o formaldeído gasoso [CLOUTHIERL; RAMSAY, 1983] e a Tabela 11 mostra os mesmos dados para formiato de chumbo [DONALDSON; KNIFTON; ROSS, 1964; BERNARD; COSTA; JOIRET, 2009].

As pequenas diferenças encontradas em posições de bandas quando se comparam dados de IR e Raman são principalmente devidas ao fato de que no primeiro caso foram usadas pastilhas de KBr e o efeito da matriz não pode ser desprezado.

A baixa simetria local do íon formiato não contempla degenerescência e, dessa forma, a duplicação (*splitting*) que algumas bandas apresentam não pode ser atribuída a abaixamento de simetria. A estrutura fina que essas bandas apresentam deve corresponder, portanto, ao efeito do campo cristalino [HARVEY; MORROW; SHURVELL, 1963].

Tabela 10 - Frequências vibracionais, descrição e atribuição para formaldeído gasoso no estado fundamental.

Atribuição	Frequência / cm ⁻¹	Descrição	Tipo
Estiramento C-H	2782	v ₁	A ₁
Estiramento CO simétrico	1746	v ₂	A ₁
Deformação CH ₂	1500	v ₃	A ₁
Deformação fora do plano	1667	v ₄	B ₁
Estiramento C-H antissimétrico	2843	v ₅	B ₂
Deformação angular no plano CH ₂	1249	v ₆	B ₂

Tabela 11 - Frequências vibracionais, descrição e atribuição para $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$.

Atribuição	Frequência / cm^{-1}		Descrição	Tipo
	IR ^a	Raman ^{b/c}		
Estiramento C-H	2833	2844 / 2843 e 2875	ν_1	A ₁
Estiramento COO simétrico	1348 , 1333	1343 / 1343	ν_2	A ₁
Deformação COO simétrica	763 , 758	757 / 752 e 759	ν_3	A ₁
Estiramento COO antissimétrico	1577	1531 / 1529	ν_4	B ₁
Deformação COO antissimétrica	1389 , 1372	1374 / 1374	ν_5	B ₁
Deformação fora do plano	1075 e 1066	1065 / 1065 e 1077	ν_6	B ₂

a – [DONALDSON; KNIFTON; ROSS, 1964]

b – [BERNARD; COSTA; JOIRET, 2009]

c – esta Dissertação

A interação do íon formiato com o metal pode ocorrer de 3 formas: através de dois átomos de oxigênio (coordenação do tipo η^2 mostrada na Figura 46(a)), através de um átomo de oxigênio (coordenação do tipo η^1 mostrada na Figura 46(b)) ou em ponte (coordenação do tipo μ , mostrada na Figura 46(c)). Devido à baixa simetria do íon formiato, essas diferentes formas de interação não levam a modificações no número de bandas observadas, dificultando sua identificação. A partir da comparação do comportamento das bandas de estiramento simétrico e antissimétrico do grupo carboxilato com a estrutura cristalina obtida para diversos acetatos, foi proposta uma regra empírica para distinguir os tipos de coordenação, a qual tem por base o fato de que a coordenação afeta a constante de força das ligações envolvidas [DEACON; PHILLIPS, 1980; DEACON; HUBER; PHILLIPS, 1985]. A estratégia consiste em comparar a diferença entre a posição da banda de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato ($\Delta\nu_{\text{as-s}}$) com o valor dessa mesma diferença, mas para um composto estritamente iônico, no qual a contribuição covalente possa ser desprezada ($\Delta\nu_{\text{iônico}}$). Caso

$\Delta v_{as-s} > \Delta v_{iônico}$ a coordenação seria monodentada (η^1), se $\Delta v_{as-s} < \Delta v_{iônico}$ a coordenação seria quelante (bidentada) ou em ponte (η^2 ou μ , respectivamente) e se $\Delta v_{as-s} \ll \Delta v_{iônico}$ então a interação seria do tipo bidentada (η^2), exceto se a ligação metal-metal for curta [DEACON; PHILLIPS, 1980; DEACON; HUBER; PHILLIPS, 1985].

Figura 46 - Representação das possíveis formas de interação do íon formiato com o metal: (a) através de 2 átomos de oxigênio, representada por η^2 ; (b) através de 1 átomo de oxigênio, representada por η^1 ; e (c) em ponte, representada por μ .

Donaldson e outros [DONALDSON; KNIFTON; ROSS, 1964] não encontraram evidência desse comportamento para 20 formiatos estudados. Por outro lado, Rotzinger e outros [ROTZINGER *et al.*, 2004] estudando a adsorção de formiato sobre TiO_2 (rutila) através de ATR-FTIR e métodos teóricos *ab-initio* concluíram que a correlação entre Δv_{as-s} e $\Delta v_{iônico}$ é útil para identificar coordenação do tipo η^1 , mas não permite diferenciar a η^2 da μ .

Na literatura há diversos estudos voltados para a interação de formaldeído com superfícies de metais ou óxidos metálicos, os quais têm por motivação investigar a ação de catalisadores. Os estudos que empregam técnicas de espectroscopia vibracional, como por exemplo, a EELS (Espectroscopia por perda de energia de elétrons) [FLEK *et al.*, 1993] e HREELS (Espectroscopia de alta resolução por perda de energia de elétrons) [HUNG;

BERNASEK, 1996], são de especial interesse por permitir a comparação com dados obtidos neste trabalho.

Até onde se tem conhecimento não há na literatura nenhum estudo sobre a adsorção e decomposição de formaldeído em superfície de Pb, apesar de haver diversos estudos em superfícies de Cu [LIM *et al.*, 2006], Ag [STUVE; MADIX, 1982; FLECK *et al.* 1993] e Fe [HUNG; BERNASEK, 1996]. Há, entretanto, uma investigação sobre adsorção de ácido fórmico em Pb(110) [AFSIN; GÖKDERE; TINKILIC, 2000] na qual o mecanismo de adsorção proposto envolve a perda de uma molécula de água e formação de $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ na superfície. Nesse mesmo trabalho, constatou-se que o comportamento de Pb(110) frente a ácido fórmico era o mesmo de Cu(110), razão pela qual é possível especular se o comportamento de formaldeído sobre chumbo não poderia ser comparado com o em cobre, uma vez que as moléculas de H_2CO e H_2CO_2 não são estruturalmente muito diferentes. A adsorção de metanol, formaldeído e formiato de metila em superfície limpa e oxidada de Cu(110) [SEXTON; HUGHES; AVERY, 1985] mostrou que a superfície limpa é muito pouco reativa, mas átomos de oxigênio na superfície promovem ataque nucleofílico ao carbono levando, no caso do formaldeído, à formação de uma monocamada de paraformaldeído o qual reage em seguida com oxigênio produzindo formiato (Figura 47).

Figura 47 - Espectros vibracionais EELS. (a) Formaldeído condensado sobre Cu(110) a 90 K (5-10 camadas de espessura); tanto bandas atribuídas a H_2CO quanto a paraformaldeído são observadas. (b) Monocamada de formaldeído de 130-200 K; a espécie presente da superfície é paraformaldeído e não se observa a banda referente à carbonila do formaldeído. (c) Após reação com oxigênio atômico, íons espécies formiato são gerados de 230 a 470 K. (figura extraída de SEXTON; HUGHES; AVERY, 1985).

Em Cu(100) [BRYDEN; GARRET, 1999] foi observado através de EELS e XPS que a adsorção envolve em uma primeira etapa a formação de uma monocamada desordenada de adsorbato sobre a qual segue-se a adsorção de H_2CO molecular. Os autores desse trabalho detectaram a presença de CO adsorvido, caracterizado por um pico em 2060 cm^{-1} no espectro

de EELS e constatou-se também que a posição dessa banda dependia das características da superfície, variando entre 2000 e 2100 cm^{-1} aproximadamente.

Óxidos de metais também reagem com moléculas orgânicas através de reações do tipo ácido-base de Lewis ou através de reações de óxido-redução.

O mecanismo de oxidação de formaldeído por óxidos de metais proposto por Vohs e Barteau [VOHS; BARTEAU, 1986] segue as seguintes etapas:

Há ainda a possibilidade de que a oxidação de formaldeído ocorra através de mecanismo de Cannizzaro [BARTEAU, 1996] que corresponde ao ataque nucleofílico de átomos de oxigênio da rede, seguido de transferência de próton de uma segunda molécula de formaldeído para produzir a espécie metóxi adsorvida (Figura 48). Sabe-se, entretanto, que a presença de água na superfície bloqueia a reação de Cannizzaro por tornar os átomos de oxigênio da rede menos nucleofílicos [PENG; BARTEAU, 1992].

Figura 48 - Ilustração do mecanismo de Cannizzaro para reações envolvendo espécies adsorvidas em superfícies metálicas (figura adaptada de [PENG; BARTEAU, 1992]).

Os cupons de chumbo empregados neste trabalho foram cuidadosamente limpos antes da exposição às atmosferas controladas mas é fato que superfícies limpas de Pb metálico são rapidamente oxidadas em ambientes contendo oxigênio. Os passos iniciais dos mecanismos através dos quais isso ocorre vem sendo esclarecidos empregando STM (Microscopia Eletrônica de Tunelamento) [PENG *et al.*, 2009; THURMER; WILLIAMS; REUTT-ROBEY, 2002] uma vez que podem ser determinantes para a ação catalítica desses metais e seus respectivos óxidos.

A superfície do óxido que recobre o metal está, por sua vez, exposta a uma camada de água, cuja espessura depende de vários fatores, como umidade relativa, presença de espécies químicas (poluentes, por exemplo) e composição da camada de corrosão. Essa condição diferencia as superfícies estudadas neste trabalho das discutidas quando abordou-se a questão da adsorção e reações posteriores, mas não inviabiliza o uso de informações obtidas em condições mais rigorosas, como exposição controlada a oxigênio e água, em baixas pressões e eventualmente baixas temperaturas.

Essas informações sobre a superfície de chumbo e de seus óxidos são importantes para possibilitar uma discussão mais ampla dos espectros obtidos dos produtos de corrosão e um melhor entendimento da ação corrosiva de formaldeído sobre objetos de chumbo.

As reações apresentadas neste item mostram que, além de formiato, existe a possibilidade de formação de CO, paraformaldeído e metoxila, OH, água e carbonatos adsorvidos.

Dados de HREELS mostraram que a vibração mais característica do grupo metoxila é a banda em 1035 cm^{-1} [HUNG; BERNASEK, 1996], a qual não foi observada nos espectros reportados nesta dissertação.

Paraformaldeído apresenta bandas características em 1434 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$), 1344 cm^{-1} (*twisting* CH_2), 1091 cm^{-1} ($\nu_a(\text{COC}) - \delta(\text{OCO})$), 932 cm^{-1} ($\nu_s(\text{COC}) + \text{rocking}(\text{CH}_2)$) e 919

cm^{-1} ($\nu_s(\text{COC}) - \delta(\text{OCO}) \text{ cm}^{-1}$) [TADOKORO *et al.*, 1963] as quais também não estão presentes nos espectros obtidos das superfícies dos cupons de Pb.

A formação de paraformaldeído não seria uma surpresa devido à pequena barreira de ativação para polimerização que o formaldeído apresenta ($11,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) [BRYDEN; GARRET, 1999], mas, como mostrado por Sexton e outros [SEXTON; HUGHES; AVERY, 1985], é possível que essa forma polimérica exista apenas como fase intermediária nas condições nas quais o presente estudo foi realizado. Por outro lado, bandas de pequena intensidade observadas em 2880 e 2091 cm^{-1} (Figura 49) nos espectros Raman feitos dos cupons são compatíveis com vibrações de estiramento C-O de monóxido de carbono adsorvido na superfície.

Figura 49 - Espectros Raman médios (632,8 nm), com detalhamento da região de 2000 a 2170 cm^{-1} , de produtos de corrosão de Pb formados em exposição a vapores de solução de H_2CO 1,0% após: (a) 2 dias, (b) 5 dias, (c) 7 dias, (d) 28 dias e (e) 52 dias.

As outras espécies químicas, que estariam adsorvidas na superfície, são de difícil identificação porque participam da composição de vários produtos de corrosão identificados, como plumbonacrita, carbonato básico de chumbo, sendo impossível descriminá-las.

Finalmente, o mecanismo de oxidação de formaldeído por óxidos de metais apresentado na página 113 não envolve os resultados obtidos em atmosfera saturada com O_2 e N_2 (Figura 32, página 91). O efeito da concentração de O_2 deve ser negligível caso a reação de oxidação envolva átomos de oxigênio da rede.

4.1.5.CORROSÃO DE Pb POR FORMALDEÍDO: CONCLUSÕES

Os experimentos reportados neste trabalho indicaram claramente que formiatos são produzidos em superfícies de Pb expostas a formaldeído e que a presença de oxidantes, tais como H_2O_2 , não é necessária.

Concentrações de 0,10 ppm, 0,50 ppm, 1,2 ppm, 44 ppm e $1,6 \times 10^2$ ppm de formaldeído gasoso são capazes de gerar corrosão de Pb mesmo em um intervalo curto de exposição (10 dias para as duas primeiras e 2 para as restantes) quando em UR 100%. Formiatos foram também gerados quando em UR 75% com 2 dias de exposição e concentração de formaldeído de 160 ppm, evidenciando a agressividade do aldeído ao metal.

O estudo das etapas iniciais do processo de corrosão foi possível devido ao uso da microscopia Raman: os estudos anteriormente publicados na literatura usaram medidas gravimétrica e XRD, razão pela qual camadas mais espessas de produtos de corrosão eram necessárias.

Experimentos conduzidos em UR controlada (54%) e concentração de formaldeído de 160 ppm não mostraram bandas características de formiatos quando o metal foi exposto por 2 dias, no entanto, a observação de uma deformação da linha base centrada em cerca de 1340

cm^{-1} sugeriu que compostos carboxílicos estejam presentes em baixa concentração ou que formaldeído esteja adsorvido na superfície do metal. Maior tempo de exposição (31 dias) de Pb a vapores de formaldeído 160 ppm em UR 54% resultaram em espectros com bandas similares às atribuídas à vibrações de formiatos encontrados em UR 75%.

A comparação entre os produtos de corrosão formados em atmosferas saturadas com O_2 e N_2 (formaldeído 44 ppm e UR 100%) não mostrou diferenças significativas. Isso parece sugerir que para os passos iniciais do processo de corrosão quantidades residuais de oxigênio e átomos de oxigênio da rede sejam suficientes para gerar camada de corrosão com composição similar à produzida em atmosfera saturada com O_2 . Esse ponto, entretanto, depende ainda de estudos mais conclusivos. Como esperado, em atmosferas saturadas com CO_2 e nas mesmas condições (44 ppm e UR 100%) apenas espectros de PbCO_3 com excelente relação sinal/ruído foram obtidos.

Experimentos realizados em atmosferas enriquecidas com CO_2 não mostraram uma tendência da redução de CO_2 a ácido fórmico ou a formiato e não foram, portanto, encontradas quaisquer evidências de que íons metálicos estejam tendo alguma ação redutora sobre o CO_2 .

A oxidação de formaldeído ocorre também com PbO em pó em condições controladas e os espectros obtidos em diferentes tempos de exposição são similares aos obtidos sobre Pb metálico evidenciando o papel da camada de óxido na ação corrosiva do H_2CO . Espectros Raman dos formiatos de Pb presentes na camada de corrosão são muito mais complexos que o espectro de $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ e quando estes são expostos à atmosfera aberta há formação de carbonatos de Pb (majoritariamente hidrocerussita e plumbonacrita) e $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ é progressivamente formado como mostraram os espectros Raman obtidos.

A composição da camada de corrosão foi aqui determinada como altamente dependente das condições experimentais tais como concentração de formaldeído e CO_2 e UR.

Espectros Raman indicaram também que formiatos são produzidos pelas substâncias voláteis geradas no processo de cura de tintas comerciais, como a utilizada para pintar a base dos mostruários do Museu do Oratório de Ouro Preto – MG, o que permite atribuir ao uso da tinta parte da responsabilidade pela corrosão observada de esculturas de Pb policromadas.

Produtos de limpeza de vidro também foram investigados e constatou-se que em alguns casos produzem efeito semelhante ao das soluções de H_2CO .

A falta de concordância em termos de composição química da camada de corrosão quando os resultados aqui reportados são comparados com a literatura pode estar relacionada a uma série de fatores. Levando em conta a instabilidade química da camada de corrosão com CO_2 pode ser que o tempo e condições de armazenagem (particularmente concentração de CO_2 e UR) causem a discrepância. O efeito da composição do metal não pode ser descartado visto que é bem conhecido que ligas metálicas de chumbo tem maior resistência à oxidação que Pb puro [NIKLISSON, 2007]. Outro fator a ser lembrado é a técnica empregada na caracterização da camada de corrosão, visto que em trabalhos anteriormente publicados [RAYCHAUDHURI; BRIMBLECOMBE, 2000] foi utilizada XRD ao invés de espectroscopia Raman e essas técnicas, por suas características já discutidas neste texto, não necessariamente proporcionam informações equivalentes a amostra, conforme mostrado na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12 - Comparação entre microscopia Raman e XRD.

	XRD	Microscopia Raman
Penetração na amostra	Grande	Tipicamente técnica de superfície
Área sondada	cm^2	μm^2
Tipo de amostra	Cristalina	Cristalina e Amorfa
Detectabilidade	Tipicamente a partir de 10% em massa	Depende da substância, mas na microscopia Raman é menor do que pg (10^{-12} g)

4.2. EFEITO DE ÍONS METÁLICOS NA DEGRADAÇÃO DE AGLUTINANTES

4.2.1. AÇÃO DE ÍONS METÁLICOS (Fe(III)) NA DEGRADAÇÃO DE GORDURAS

Um dos objetivos iniciais deste trabalho era a investigação da ação catalítica ou inibidora de íons metálicos provenientes de pigmentos (hematita, por exemplo) na degradação de gorduras eventualmente empregadas como aglutinantes em pinturas rupestres, uma vez que apesar de as cadeias longas de ésteres derivados de ácidos graxos serem facilmente degradadas, foram encontrados resquícios de gordura animal em material pictórico de um sítio arqueológico na Patagônia [MAIER *et al.*, 2007].

Assim como Muizebelt e outros [MUIZEBELT; HUBERTB; VENDERBOSCH, 1994] estudaram linoleato de etila como uma substância modelo para investigação do processo de cura de resinas alquídicas (poliéster modificado pela adição de ácidos graxos), decidiu-se iniciar os estudos com modelos mais simples, inclusive para permitir comparações com resultados da literatura. Como nas plantas e nos animais superiores o ácido linoléico é um dos ácidos graxos predominantes [VOET; VOET, 2006] escolheu-se linoleato de metila como modelo para as investigações iniciais, as quais também incluíram gordura vegetal e animal.

A síntese do linoleato de metila foi conforme descrito na literatura [MAIER *et al.*, 2007], porém não foi completa, gerando uma mistura de éster e pequena quantidade de ácido graxo, como mostra a Figura 50. Essa observação é baseada principalmente na presença de bandas de estiramento de grupo C=O do ácido (1715 cm^{-1}) e do éster (1742 cm^{-1}), sendo que como a reação é de esterificação, não são esperadas modificações significativas na região de

estiramento da ligação C-H. O espectro FTIR do linoleato está em concordância com o da literatura [AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991]. O fato de haver mistura de éster e ácido não deve influenciar decisivamente nos resultados, uma vez que em sistemas reais também há a presença tanto de ácidos graxos como de seus ésteres.

Figura 50 - Espectros FTIR de : (a) linoleato de metila sintetizado e (b) ácido linoléico.

Espectros Raman de gordura animal comercial foram obtidos com linha laser em 632,8 nm (Figura 51(a)) mostrando pequeno fundo de luminescência. Tal problema pôde ser contornado, como mostra a Figura 51(b), utilizando-se a radiação laser em 785 nm, por ser de menor energia. Dessa forma todos os espectros de gorduras foram obtidos utilizando-se linha laser em 785 nm com potência de 15 mW na amostra, sendo que verificou-se que nessas condições a amostra não é afetada pela radiação.

Figura 51 - Espectros Raman de gordura animal comercial utilizando-se radiação laser em 632,8 nm (a) e 785 nm (b).

Espectros FT-Raman, não mostrados, de gordura vegetal envelhecida em suporte de Teflon, vidro e alumínio indicaram que qualquer um dos três materiais pode ser utilizado, visto que os espectros não mostraram sinal de que a amostra tenha interagido com o suporte. Teflon, portanto, foi escolhido para a realização dos demais experimentos. Espectros FT-Raman foram obtidos também de amostras de gordura não envelhecida e comparados com os obtidos da gordura sujeita ao procedimento de extração adotado e verificou-se que o procedimento de extração não afeta a composição da gordura.

Espectros Raman obtidos de linoleato de metila não envelhecido e envelhecido na ausência e na presença de luz por 8 dias a 35 °C e UR de 50% são mostrados na Figura 52, com detalhamentos na Figura 53 e Figura 54, sendo que as principais bandas e respectivas atribuições encontram-se na Tabela 13. Considerando que a relação de intensidade entre as bandas 2855 e 1441 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{CH}_2)$, respectivamente [AGBENYEGA;

CLAYBOURN; ELLIS, 1991]) não varia significativamente, as intensidades dessas bandas podem ser adotadas como referência interna. Vale esclarecer que como há 2 bandas na região de 1420 a 1470 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{COH})$) foi feito ajuste de curvas e na estimativa das intensidades relativas usou-se a área da banda em 1440 cm^{-1} . Esse procedimento se justifica porque não é esperado que os processos de envelhecimento empregados tenham afetado significativamente os grupos CH_2 sem insaturação próxima. O processo de envelhecimento adotado resultou no surgimento de ligações cruzadas, que são sugeridas pela diminuição da banda em 3013 cm^{-1} (estiramento simétrico C-H de carbono insaturado [AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991]) (Figura 53); acredita-se, particularmente, que esse fato seja evidenciado também pela diminuição brusca da intensidade da banda em 1267 cm^{-1} que corresponde à deformação C-H do grupo $\text{C}=\text{CH}$ [da SILVA *et al.*, 2008] e pelo aparecimento de uma banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} característica de anel, provavelmente polifenóis [da SILVA *et al.*, 2008]. A região compreendida entre 1000 e 1800 cm^{-1} (Figura 54) mostra que a banda em 1657 cm^{-1} (característica de $\nu(\text{C}=\text{C})$, de isômeros *cis*) diminui de intensidade ao mesmo tempo que as em aproximadamente 1670 e 1640 cm^{-1} (correspondentes, respectivamente, à formação de ligações *trans* e de misturas conjugadas) aumentam [AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991]; de fato, a auto-oxidação de metil linoleato produz de 90 a 95% de misturas conjugadas [COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 1987]. Observando-se ainda a relação de intensidades entre as bandas correspondentes às ligações *cis*, *trans* e misturas conjugadas, fica evidente que na presença de luz uma maior quantidade de ligações *cis* é convertida. Além disso, é possível observar o aparecimento de bandas características de estiramento de grupo $\text{C}=\text{O}$ em aproximadamente 1720 e 1695 cm^{-1} , indicando a formação de diferentes compostos carbonílicos. A região abaixo de 800 cm^{-1} pouco contribui na análise dos resultados devido à presença de bandas alargadas e de baixa intensidade, que não são afetadas pelo envelhecimento controlado.

A duplicata deste ensaio mostrou o mesmo comportamento, mas com uma magnitude menor (espectro não mostrado).

Figura 52 – Espectros Raman de linoleato de metila: (a) não envelhecido, (b) envelhecido por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e (c) envelhecido por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na presença de luz.

Figura 53 - Ampliação da região característica de estiramento CH da Figura 52.

Figura 54 - Ampliação da região característica de estiramentos C=C e C=O e deformações CH_2 da Figura 52.

Tabela 13 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros Raman obtidos de linoleato de metila expostos a diferentes condições.

Linoleato de metila (referência)	Linoleato de metila envelhecido (sem luz; sem Fe ₂ O ₃)	Linoleato de metila envelhecido (com luz; sem Fe ₂ O ₃)	Atribuição tentativa
3013 (vw)	3012 (vw)	3016 (vw)	$\nu_{as}(=C-H)$
2957 (vw)	2952 (w)	2958 (vw)	$\nu_{as}(CH_3)$
2932 (w)	2932 (w)	2938 (w)	$\nu_{as}(CH_2)$
2901 (vw)	2903 (w)	2908 (s)	$\nu_s(CH_3)$
2869 (w)	2872 (w)	2873 (w)	$\nu(CH_3)$
2854 (w)	2855 (w)	2855 (m)	$\nu_s(CH_2)$
2729 (vw)	2730 (vw)	2731 (vw)	$\nu(CH)$ (CHO alifático)
1743 (vw)	1740 (w)	1739 (vw)	$\nu(C=O)$
	1722 (vw)	1719 (w)	$\nu(C=O)$
	1694 (vw)	1693 (w)	$\nu(C=O)$
	1675 (w)	1672 (m)	Ligações <i>trans</i>
1656 (vs)	1658 (vs)	1659 (m)	$\nu(C=C)$ (isômero <i>cis</i>)
	1635 (w)	1646 (m)	Ligações mistas conjugadas
	1596 (vw)		$\nu(C=C)$ (estiramento de anel, provavelmente polifenóis)
1457 (w)	1460 (w)	1458 (m)	$\delta(COH)$
1440 (w)	1439 (m)	1440 (vs)	$\delta(CH_2)$
	1370 (vw)	1370 (vw)	$\delta(CH_2)$
1304 (w)	1304 (m)	1305 (s)	$\tau_{ip}(CH_2)$
1265 (w)	1265 (w)	1265 (w)	$\delta_{ip}(=CH)$ (lipídios <i>cis</i>)
	860 (m)	860 (vw)	?
845 (w)			?

De fato, esses resultados estão de acordo com o esperado no caso do mecanismo de auto-oxidação de óleos não conjugados, como o linoleato de metila [AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991]. Segundo esse mecanismo, O₂ ataca as ligações duplas do

sistema para formar hidroperóxidos, que sofrem então decomposição, formando radicais livres hidroxila e alcoxila (Figura 55).

Figura 55 - Esquema de auto-oxidação de óleos não conjugados, como linoleato de metila (Esquema extraído de AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991).

Esses radicais podem então reagir de diferentes maneiras, como por exemplo, através de reações de condensação, como ilustradas na Figura 56. [COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 1987]

Figura 56 - Esquema da ação dos radicais livres alcoxila na degradação de óleos (esquema adaptado de COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 1987).

O efeito de íons Fe(III) também foi avaliado. Infelizmente problemas operacionais com as câmaras interferiram na realização de duplicatas e comprometeram as discussões. Considerando que o efeito dos íons Fe(III) seja apenas o de acelerar ou retardar a degradação de linoleato de metila através dos mecanismos descritos acima, seu papel poderia ser avaliado por meio da conversão de ligações *cis* em ligações *trans* e mistas conjugadas. No primeiro ensaio na presença de Fe(III) esse fato foi efetivamente verificado, por espectros Raman (não mostrados), principalmente através de maior diminuição da intensidade da banda em 1657 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$, isômero *cis*) quando comparado ao experimento na ausência de Fe(III). Esse comportamento não se reproduziu no segundo ensaio (duplicata) e a diminuição da intensidade da banda $\nu(\text{C}=\text{C})$ de isômero *cis* foi maior na ausência do que na presença de íons Fe(III).

Os espectros FTIR de linoleato de metila submetido às diversas condições de envelhecimento controlado estão mostrados na Figura 57 e Figura 58, com as principais bandas e atribuições na Tabela 14. A diminuição na intensidade da banda em 3010 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{=C-H})$ de lipídio *cis*) e o aparecimento de uma banda em cerca de 3440 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$) indicam a ocorrência de reticulação e auto-oxidação, respectivamente, como mostrado por Agbenyega e outros [AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991]. A banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ alargada sugere a formação de aldeídos α , β insaturados [AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991]. Apesar de não se poder tirar conclusões sobre o papel de íons Fe(III) devido ao problema com as câmaras, é importante citar que os espectros FTIR reportados na Figura 58 mostraram que o comportamento do envelhecimento de linoleato de metila é muito similar ao do óleo de linhaça [MEILUNAS; BENTSEN; STEINBERG, 1990], sendo que nesses estudos [MEILUNAS; BENTSEN; STEINBERG, 1990] concluiu-se que Fe(III) apresenta efeito inibidor.

Figura 57 - Espectros FTIR de linoleato de metila envelhecido por 8 dias, em UR 50 % e 35 °C: (b) na ausência de luz e íons Fe(III), (c) na ausência de luz mas na presença de íons Fe(III), (d) na presença de luz e ausência de íons Fe(III) e (e) na presença de luz e íons Fe(III); (a) espectro de linoleato de metila não envelhecido foi adicionado para comparação.

Figura 58 - Detalhamento da Figura 57.

Tabela 14 – Posições, intensidades relativas e atribuições tentativa das principais bandas de espectros FTIR obtidos de linoleato de metila expostos a diferentes condições.

Linoleato de metila (referência)	Linoleato de metila envelhecido (sem luz; sem Fe ₂ O ₃)	Linoleato de metila envelhecido (com luz; sem Fe ₂ O ₃)	Linoleato de metila envelhecido (sem luz; com Fe ₂ O ₃)	Linoleato de metila envelhecido (com luz; com Fe ₂ O ₃)	Atribuição tentativa
3420 (vw)	3437 (w)	3445 (w)	3445 (w)	3445 (w)	v(OH)
3009 (w)	3010 (vw)	3009 (vw)	3009 (vw)	3009 (vw)	v _{as} (=C-H) (lipídio <i>cis</i>)
2953 (m)	2951 (s)	2950 (s)	2950 (s)	2950 (s)	v _{as} (CH ₃)
2930 (vs)	2932 (vs)	2932 (vs)	2932 (vs)	2932 (vs)	v _{as} (CH ₂)
	2908 (s)	2908 (s)	2908 (s)	2908 (s)	v _s (CH ₃)
2871 (w)	2870 (w)	2873 (w)	2873 (w)	2873 (w)	v(CH ₃)
2858 (m)	2858 (m)	2858 (m)	2858 (m)	2858 (m)	v _s (CH ₂)
2730 (vw)	2732 (vw)	2731 (vw)	2731 (vw)	2731 (vw)	v(CH) (CHO alifático)
2671 (vw)	2674 (vw)	2674 (vw)	2674 (vw)	2674 (vw)	?
1738 (s)	1737 (vs)	1737 (vs)	1737 (vs)	1737 (vs)	v(C=O)
1714 (m)	1714 (s)	1714 (s)	1714 (s)	1714 (s)	v(C=O)
1464 (w)	1463 (w)	1463 (w)	1463 (w)	1463 (m)	δ(COH)
1457 (w)	1458 (w)	1458 (w)	1458 (w)	1458 (w)	?
1436 (w)	1436 (w)	1436 (w)	1436 (w)	1436 (w)	δ(CH ₂)
1418 (vw)	1418 (vw)	1418 (vw)	1418 (vw)	1418 (vw)	v(C-O)
1398 (vw)	1398 (vw)	1398 (vw)	1398 (vw)	1398 (vw)	?
1375 (vw)	1375 (vw)	1375 (vw)	1375 (vw)	1375 (vw)	δ(CH ₂)
1361 (vw)	1361 (vw)	1361 (vw)	1361 (vw)	1361 (vw)	?
1355 (vw)	1355 (vw)	1355 (vw)	1355 (vw)	1355 (vw)	?
1340 (vw)	1338 (vw)	1338 (vw)	1338 (vw)	1338 (vw)	?
1320 (vw)	1320 (vw)	1320 (vw)	1320 (vw)	1320 (vw)	?
1300 (vw)	1300 (vw)	1300 (vw)	1300 (vw)	1300 (vw)	τ _{ip} (CH ₂)
1270 (vw)	1271 (vw)	1271 (vw)	1271 (vw)	1271 (vw)	δ _{ip} (=CH) (lipídios <i>cis</i>)
1245 (w)	1247 (w)	1247 (w)	1247 (w)	1247 (w)	v(C-O)
1197 (w)	1199 (w)	1199 (w)	1199 (w)	1199 (w)	?
1172 (w)	1173 (w)	1173 (w)	1173 (w)	1173 (w)	v(C-O)
1120 (vw)					v(C-O)
	1110 (vw)	1110 (vw)	1110 (vw)	1110 (vw)	?
1101 (vw)					v(O-C-O)
1090 (vw)	1086 (vw)	1086 (vw)	1086 (vw)	1086 (vw)	?
1016 (vw)	1017 (vw)	1017 (vw)	1017 (vw)	1017 (vw)	?
987 (vw)					?
	976 (w)	976 (w)	976 (w)	976 (w)	δ _{op} (CH) (lipídios <i>trans</i>)
949 (vw)	949 (vw)	949 (vw)	949 (vw)	949 (vw)	?
916 (vw)					?
881 (vw)	882 (vw)	882 (vw)	882 (vw)	882 (vw)	?
846 (vw)	846 (vw)	846 (vw)	846 (vw)	846 (vw)	?
	822 (vw)	822 (vw)	822 (vw)	822 (vw)	?
725 (w)	726 (w)	726 (w)	726 (w)	726 (w)	δ _{op} (CH) de ligação <i>cis</i>
700 (vw)					?
595 (vw)	589 (vw)	589 (vw)	589 (vw)	589 (vw)	?

Os problemas de reprodutibilidade observados para o linoleato de metila também ocorreram nos ensaios com gorduras animais e vegetais. A Figura 59 mostra os espectros Raman obtidos no primeiro ensaio com gordura vegetal e referem-se à gordura não envelhecida (Figura 59(a)) e envelhecida na ausência (Figura 59(b)) e na presença (Figura 59(c)) de luz por 8 dias a 35 °C e UR de 50%. A Tabela 15 apresenta as principais bandas com as respectivas atribuições tentativas. Como pode ser observado, no caso de gordura vegetal, o tempo de envelhecimento nas condições empregadas não é suficiente para a observação de mudanças muito acentuadas nos espectros vibracionais, sendo observada pequena alteração principalmente nas bandas características de estiramento de grupo C=O, como evidencia a Figura 60. Essa alteração, apesar de mais evidente com exposição à luz, não foi reprodutível. A presença de Fe_2O_3 não causou alteração significativa no espectro Raman da gordura vegetal.

Nitidamente o efeito do processo de envelhecimento de gordura vegetal é bem menos pronunciado que o de linoleato de metila, o que pode estar relacionado à composição química dos sistemas.

Figura 59 - Espectros Raman de gordura vegetal comercial: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na presença de luz.

Figura 60 - Detalhamento da Figura 59.

Tabela 15 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros Raman obtidos de gordura vegetal exposta a diferentes condições.

Gordura vegetal (Referência)	Gordura vegetal envelhecida (sem luz)	Gordura vegetal envelhecida (com luz)	Atribuição tentativa
3009 (vw)	3009 (vw)	3008 (vw)	$\nu_{as}(=C-H)$
2962 (w)	2962 (w)	2962 (w)	$\nu_{as}(CH_3)$
2937 (w)	2936 (w)	2936 (w)	$\nu_{as}(CH_2)$
2914 (w)	2915 (w)	2919 (w)	$\nu_s(CH_3)$
2882 (m)	2883 (m)	2884 (m)	$\nu(CH_3)$
2852 (s)	2853 (s)	2852 (m)	$\nu_s(CH_2)$
2728 (vw)	2728 (vw)	2727 (vw)	$\nu(CH)$ (CHO alifático)
1742 (w)	1745 (w)	1745 (w)	$\nu(C=O)$
1670 (w)	1670 (w)	1670 (w)	Ligações <i>trans</i>
1657 (m)	1658 (m)	1657 (m)	$\nu(C=C)$ (isômero <i>cis</i>)
1457 (m)	1455 (s)	1457 (m)	$\delta(COH)$
1440 (vs)	1440 (vs)	1440 (vs)	$\delta(CH_2)$
1369 (vw)	1369 (vw)	1369 (vw)	$\delta(CH_2)$
1298 (s)	1300 (s)	1300 (s)	$\tau_{ip}(CH_2)$
1270 (w)	1270 (w)	1269 (w)	$\delta_{ip}(=CH)$ (lipídios <i>cis</i>)

Os espectros FTIR mostraram modificações relevantes no envelhecimento de gordura vegetal na ausência e na presença de Fe_2O_3 , mas os problemas de reprodutibilidade inviabilizaram qualquer discussão mais detalhada dos mesmos. A Figura 61 mostra os espectros FTIR dos sistemas estudados de gordura vegetal envelhecida nas mesmas condições descritas anteriormente com ou sem luz na ausência de óxido de Fe(III) e a Tabela 16 mostra as principais bandas e atribuições; um espectro FTIR de gordura vegetal não envelhecida foi adicionado para fins comparativos.

Figura 61 - Espectros FTIR de gordura vegetal: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e íons Fe(III) e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na presença de luz e ausência de íons Fe(III).

Tabela 16 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros FTIR obtidos de gordura vegetal exposta a diferentes condições.

Gordura vegetal (referência)	Gordura vegetal envelhecida (sem luz; sem Fe₂O₃)	Gordura vegetal envelhecida (com luz; sem Fe₂O₃)	Atribuição tentativa
3465 (vw)	3464 (vw)	3464 (vw)	v(OH)
3445 (vw)			v(OH)
3006 (vw)	3006 (vw)	3006 (vw)	v _{as} (=C-H) (lipídio <i>cis</i>)
2955 (w)	2954 (m)	2954 (m)	v _{as} (CH ₃)
2922 (vs)	2922 (vs)	2922 (vs)	v _{as} (CH ₂)
2872 (w)	2870 (w)	2870 (w)	v(CH ₃)
2853 (m)	2853 (m)	2853 (m)	v _s (CH ₂)
2731 (vw)	2731 (vw)	2731 (vw)	v(CH) (CHO alifático)
2672 (vw)	2675 (vw)	2675 (vw)	?
1743 (s)	1744 (m)	1744 (m)	v(C=O)
1728 (w)	1730 (w)	1730 (w)	v(C=O)
1465 (w)	1465 (w)	1465 (w)	δ(COH)
1457 (m)	1457 (w)	1457 (w)	?
1431 (vw)	1437 (vw)	1437 (vw)	δ(CH ₂)
1414 (vw)	1417 (ww)	1417 (ww)	v(C-O)
1391 (vw)	1398 (vw)	1398 (vw)	?
1380 (vw)	1378 (vw)	1378 (vw)	δ(CH ₂)
1365 (vw)	1364 (vw)	1364 (vw)	?
1352 (vw)	1353 (vw)	1353 (vw)	?
1340 (vw)	1340 (vw)	1340 (vw)	?
1320 (vw)	1320 (vw)	1320 (vw)	?
1307 (vw)	1305 (vw)	1305 (vw)	τ _{ip} (CH ₂)
1285 (vw)	1285 (w)	1285 (w)	δ _{ip} (=CH) (lipídios <i>cis</i>)
1266 (vw)	1267 (vw)	1267 (vw)	?
1255 (vw)	1254 (vw)	1254 (vw)	v(C-O)
1238 (w)	1237 (w)	1237 (w)	?
1218 (vw)	1219 (vw)	1219 (vw)	?
1196 (w)	1196 (w)	1196 (w)	?
1170 (w)	1174 (w)	1174 (w)	v(C-O)
1161 (vw)	1161 (w)	1161 (w)	?
1118 (vw)	1116 (vw)	1116 (vw)	v(C-O)
1105 (w)	1106 (w)	1106 (w)	v(O-C-O)
1098 (w)	1099 (w)	1099 (w)	?
1058 (vw)	1058 (vw)	1058 (vw)	?
967 (w)	965 (w)	965 (w)	?
922 (vw)	922 (vw)	922 (vw)	?
836 (vw)	835 (vw)	835 (vw)	?
725 (w)	725 (w)	725 (w)	δ _{op} (CH) de ligação <i>cis</i>
720 (w)	720 (w)	720 (w)	?

Assim como no caso de envelhecimento de gordura vegetal, os espectros Raman de gordura animal não envelhecida e envelhecida na ausência e na presença de luz por 8 dias a 35 °C e UR de 50% (Figura 62 e Tabela 17) não mostraram diferenças espectrais acentuadas, exceto pela diminuição da banda em 1267 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $\delta(\text{C}=\text{CH})$ [da SILVA *et al.*, 2008], evidenciando o efeito aqui também da luz no visível, visto que a diminuição é mais acentuada na Figura 62(c).

Figura 62 - Espectros Raman de gordura animal comercial: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias em UR 50% e na ausência de luz e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50% e na presença de luz.

Tabela 17 – Posições, intensidades relativas e atribuição tentativa das principais bandas de espectros Raman obtidos de gordura animal exposta a diferentes condições.

Gordura animal (Referência)	Gordura animal envelhecida (sem luz)	Gordura animal envelhecida (com luz)	Atribuição tentativa
3009 (vw)	3009 (vw)	3009 (vw)	$\nu_{as}(=C-H)$
2964 (vw)	2964 (w)	2963 (vw)	$\nu_{as}(CH_3)$
2931 (w)	2931 (m)	2933 (w)	$\nu_{as}(CH_2)$
2909 (w)	2907 (w)	2902 (m)	$\nu_s(CH_3)$
2881 (m)	2881 (s)	2871 (m)	$\nu(CH_3)$
2850 (m)	2851 (s)	2851 (m)	$\nu_s(CH_2)$
2725 (vw)	2724 (vw)	2725 (vw)	$\nu(CH)$ (CHO alifático)
1743 (w)	1743 (w)	1743 (w)	$\nu(C=O)$
1655 (m)	1655 (s)	1655 (m)	$\nu(C=C)$ (isômero <i>cis</i>)
1456 (m)	1454 (vs)	1454 (m)	$\delta(COH)$
1438 (vs)	1437 (vs)	1437 (vs)	$\delta(CH_2)$
1417 (vw)	1418 (w)	1417 (w)	?
1367 (vw)	1366 (vw)	1367 (vw)	$\delta(CH_2)$
1296 (s)	1296 (vs)	1296 (s)	$\tau_{ip}(CH_2)$
1265 (w)	1264 (m)	1265 (w)	$\delta_{ip}(=CH)$ (lipídios <i>cis</i>)

A Figura 63 mostra os espectros FTIR dos sistemas estudados de gordura animal envelhecida nas mesmas condições descritas anteriormente com ou sem luz na ausência de óxido de Fe(III) e a Tabela 18 mostra as principais bandas e atribuições. Os espectros FTIR, assim como os espectros Raman, mostraram um baixo efeito de degradação que pode ser inferido pelas pequenas variações espectrais.

Figura 63 - Espectros FTIR de gordura animal: (a) não envelhecida, (b) envelhecida por 8 dias, em UR 50%, 35 °C e na ausência de luz e íons Fe(III) e (c) envelhecida por 8 dias em UR 50%, 35 °C e na ausência de íons Fe(III) mas na presença de luz.

Tabela 18 – Posições, intensidades relativa e atribuição tentativa das principais bandas de espectros FTIR obtidos de gordura animal exposta a diferentes condições.

Gordura animal (referência)	Gordura animal envelhecida (sem luz; sem Fe₂O₃)	Gordura animal envelhecida (com luz; sem Fe₂O₃)	Atribuição tentativa
3466 (vw)	3466 (vw)	3466 (w)	v(OH)
3007 (vw)	3007 (vw)	3007 (vw)	v _{as} (=C-H) (lipídio <i>cis</i>)
2954 (m)	2954 (m)	2954 (m)	v _{as} (CH ₃)
2921 (vs)	2921 (vs)	2921 (vs)	v _{as} (CH ₂)
2870 (w)	2870 (w)	2870 (w)	v(CH ₃)
2852 (s)	2852 (m)	2852 (m)	v _s (CH ₂)
2730 (vw)	2730 (vw)	2730 (vw)	v(CH) (CHO alifático)
2676 (vw)	2676 (vw)	2676 (vw)	?
1745 (s)	1745 (m)	1745 (m)	v(C=O)
			v(C=O)
1464 (w)	1464 (w)	1464 (w)	δ(COH)
1446 (w)	1446 (w)	1446 (w)	?
			δ(CH ₂)
1418 (vw)	1418 (vw)	1418 (vw)	v(C-O)
1387 (vw)	1387 (vw)	1387 (vw)	
1378 (w)	1378 (w)	1378 (w)	δ(CH ₂)
1362 (vw)	1362 (vw)	1362 (vw)	?
1353 (vw)	1353 (vw)	1353 (vw)	?
1339 (vw)	1339 (vw)	1339 (vw)	?
1319 (vw)	1319 (vw)	1319 (vw)	?
1310 (vw)	1310 (vw)	1310 (vw)	τ _{ip} (CH ₂)
1289 (vw)	1289 (vw)	1289 (vw)	δ _{ip} (=CH) (lipídios <i>cis</i>)
1266 (vw)	1266 (vw)	1266 (vw)	?
1256 (vw)	1256 (vw)	1256 (vw)	v(C-O)
1240 (w)	1240 (w)	1240 (w)	?
1220 (vw)	1220 (vw)	1220 (vw)	?
1195 (w)	1195 (w)	1195 (w)	?
1171 (m)	1171 (m)	1171 (m)	v(C-O)
			?
1114 (w)	1114 (w)	1114 (w)	v(C-O)
1097 (w)	1097 (w)	1097 (w)	?
1065 (vw)	1065 (vw)	1065 (vw)	?
1038 (vw)	1038 (vw)	1038 (vw)	?
			?
963 (vw)	963 (vw)	963 (vw)	?
720 (w)	720 (w)	720 (w)	δ _{op} (CH) de ligação <i>cis</i>
720 (w)	720 (w)	720 (w)	?
696 (vw)	696 (vw)	696 (vw)	?
583 (vw)	583 (vw)	583 (vw)	?

Uma vez que lápis de cor e *crayons* apresentam em sua composição um pigmento, geralmente inorgânico, e um aglutinante, o intuito inicial era estender os resultados até então obtidos investigando-se também o efeito de íons metálicos em aglutinantes atualmente empregados na indústria. O objetivo era contribuir para a detecção de fraudes de documentos e obras de arte. Devido ao curto tempo disponível no mestrado não foi possível prosseguir com tais estudos, os quais estão sendo abordados em outro projeto desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP pela aluna Nathália D'Elboux Bernardino.

4.2.2. DEGRADAÇÃO DE GORDURAS: CONCLUSÕES

Os experimentos aqui realizados no envelhecimento controlado de linoleato de metila, gordura vegetal e gordura animal mostraram que as condições experimentais adotadas (35 °C, UR 50%, na ausência ou presença de luz e íons Fe(III)) foram efetivas somente no primeiro, sendo que para os demais as mudanças espectrais observadas não foram tão acentuadas.

As modificações observadas para o linoleato de metila estiveram de acordo com a literatura, sendo que o efeito catalítico de íons Fe(III) não pôde ser avaliado por problemas nas câmaras. A reatividade das gorduras vegetal e animal nitidamente foi menor que a do linoleato de metila, sendo este fato provavelmente devido à diferença de composição das gorduras.

4.3. INVESTIGAÇÃO DE DESENHO ATRIBUÍDO A TARSILA DO AMARAL

Como foi apresentado na introdução desta dissertação a utilização de espectros Raman na autenticação de obras de arte em grande parte é feita através a análise de pigmentos. Esse

tipo de procedimento é às vezes inconclusivo e a degradação de aglutinante pode trazer informações importantes.

Os resultados descritos abaixo não contemplam o estudo do aglutinante, apenas dos pigmentos, mas representam um relevante exemplo de aplicação forense da microscopia Raman.

Foi analisado um desenho feito a lápis de cor que teria sido produzido por Tarsila do Amaral na década de 1920 (Figura 6, página 43). O objetivo do estudo foi verificar se havia compatibilidade entre a data atribuída ao desenho e os pigmentos empregados.

Espectros Raman obtidos do papel do desenho (Figura 64) mostraram que este não gera bandas de maneira a interferir nas análises dos pigmentos, apresentando apenas fundo de luminescência.

Figura 64 - Espectro Raman (785 nm) do papel do desenho atribuído a Tarsila do Amaral.

Lápis de cor são constituídos essencialmente por uma argila (caulim, por exemplo), um aglutinante (tipicamente um polímero orgânico, natural ou sintético) e um pigmento [COLDITZ; KUNKEL; BOHNE, 1987]. Nos espectros feitos das áreas pigmentadas do desenho não foram observadas bandas que pudessem ser atribuídas à argila ou aglutinante, de maneira que os espectros obtidos representam apenas a contribuição dos colorantes (pigmentos ou corantes) utilizados. As análises dos traços azuis, verdes e marrons do desenho questionado serão a seguir discutidas detalhada e separadamente.

Traços azuis

Espectros Raman de distintos pontos de traços azuis do desenho (Figura 65) mostraram que Azul da Prússia foi utilizado como pigmento, apresentando bandas características em 2147, 2091, 533 e 271 cm^{-1} . Tal pigmento começou a ser utilizado no início do século XVIII [CLARK, 1995], sendo compatível, portanto, com a data atribuída ao desenho analisado (final da década de 1920). A Figura 65 mostra ainda a imagem de luz branca da parte de um dos traços azuis.

Figura 65 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traços azuis do desenho atribuído à Tarsila do Amaral; (b) Azul da Prússia.

Para certificar-se de que o pigmento Azul da Prússia não foi utilizado em uma intervenção posterior à produção do desenho, foi feito um mapeamento Raman de uma área de 2,4 x 2,7 mm, referente à janela direita da casa (Figura 66), através da obtenção de 28056 espectros. Esses espectros foram usados na produção da imagem Raman mostrada na Figura 67, a qual representa a intensidade da banda em 2147 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento C-N dos íons cianeto que constituem o Azul da Prússia. A imagem Raman foi então construída usando cores falsas para permitir a discriminação das intensidades: quanto mais clara for uma região, mais intensa é a banda no espectro obtido daquele ponto e, portanto, quanto mais escura menor é sua intensidade. A imagem Raman aqui obtida (Figura 67(b)) se sobrepõe exatamente à imagem feita com luz branca (Figura 67(a)), mostrando que Azul da Prússia foi utilizado como pigmento original para a realização da obra e não em retoques.

Figura 66 - Detalhamento da janela e do tronco que foram feitos mapeamentos Raman.

Figura 67 - (a) imagem feita com luz branca de uma das janelas no desenho atribuído a Tarsila do Amaral (ver Figura 66) e (b) respectiva imagem Raman (785 nm) obtida empregando a intensidade da banda ν_{C-N} em 2147 cm^{-1} .

Essa constatação somente teria utilidade, do ponto de vista de datação, se esse pigmento não fosse correntemente encontrado em lápis de cor atuais e, para verificar essa possibilidade, foram obtidos espectros Raman de traços de lápis coloridos nacionais (Faber-Castell, linha Eco) e importados (Faber-Castell e Caran d'Ache). Efetivamente, em nenhum dos casos foi encontrado Azul da Prússia, mas os espectros registrados apresentam bandas características de ftalocianina, uma classe de compostos sintéticos largamente empregados

como pigmentos e corantes azuis (Figura 68). No caso particular de lápis de cor, a literatura reporta que ftalocianinas começaram a substituir o Azul da Prússia na década de 1970 [EASTAUGH *et al.*, 2004] e, especificamente, a Faber-Castell do Brasil realizou essa substituição em 1999 [v]. A comparação dos espectros Raman com padrões de pigmentos puros permitiu especificar que o colorante usado nos lápis nacionais considerados era ftalocianina de cobre, também chamado de Pigmento Azul 15 (PB15) (Figura 69(a), Figura 69(b), Figura 69(c) e Figura 69(d)) e o que diferenciava a cor azul escura da clara (Eco 043 e Eco 047, respectivamente) era apenas a concentração do pigmento azul. Neste caso, a ausência de bandas adicionais sugere que o diluente seja a própria argila usada na composição da mina colorida, mas esse fato não foi investigado por fugir ao escopo do trabalho. O pigmento azul empregado no lápis da Caran d'Ache (Figura 69(e)) não foi identificado, mas certamente não é Azul da Prússia (Figura 69(f)). Espectros de Refletância no Visível mostraram que a utilização da linha 785 nm propicia a observação do efeito Raman em condição de pré-ressonância para os lápis de cor azuis considerados (Figura 70).

Figura 68 - Fórmula estrutural plana da ftalocianina de cobre.

[v] Informação obtida do Serviço de Atendimento ao Cliente da Faber-Castell (Brasil) através de correio eletrônico datado de 2 de fevereiro de 2010.

Figura 69 - Espectros Raman (785 nm): (a) traço de lápis azul escuro (Eco 043) e (b) de lápis azul claro (Eco 047) produzidos pela Faber-Castell (Brasil); (c) ftalocianina de Cu(II); (d) traço de lápis indicado como Azul da Prússia produzido pela Faber-Castell (Brasil); (e) traço de lápis indicado como Azul da Prússia produzido pela Caran d'Ache; (f) Azul da Prússia.

Figura 70 - Espectros de Refletância no Visível dos lápis de: (a) cor azul claro e (b) azul escuro da Faber-Castell nacional e (c) azul da Prússia da Faber-Castell alemã e (d) Caran d'Ache.

Para complementar os resultados obtidos foram analisados também alguns desenhos de reconhecida autenticidade (coleção privada da família). Espectros Raman obtidos de traços azuis do desenho de Tarsila do Amaral mostrado na Figura 71 e produzido no início da década de 1920 apresentaram bandas características de azul da Prússia (Figura 72). Espectros Raman (Figura 73) das áreas marrom (chão) e laranja (cabelo) indicaram a presença de uma mistura de cromato de chumbo com substância carbonácea e de hematita (Fe_2O_3) com substância carbonácea, respectivamente; cromato de chumbo apresenta bandas características em 338, 360, 372, 403 e 841 cm^{-1} [BELL; CLARK; GIBBS, 2010].

Figura 71 – Desenho feito com lápis de cor de autoria de Tarsila do Amaral mostrando menina com vestido longo com detalhes em azul (coleção particular, 1921).

Figura 72 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traço azul da Figura 71 e (b) padrão de azul da Prússia.

Figura 73 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traço marrom do chão e (b) traço laranja no cabelo da menina representada na Figura 71; (c) carvão amorfo e (d) hematita mineral.

Traços verdes

Espectros Raman (785 nm) dos traços verdes do desenho de autoria questionada mostraram as bandas características de ftalocianina (Figura 74(a) e Figura 74(d)), evidenciando que se trata de uma mistura de corante azul e amarelo. Bandas Raman do composto amarelo não foram observadas provavelmente em função da grande intensificação das bandas da ftalocianina devido ao efeito Raman ressonante [SALA, 2008], uma vez que a radiação laser usada na obtenção dos espectros coincide com uma banda de absorção eletrônica de elevado coeficiente de extinção da ftalocianina ($\epsilon \approx 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ em 620 nm) [GEORGE *et al.*, 1998]. Como colorantes amarelos não apresentam absorção em 785 nm, não exibem efeito Raman ressonante nesse comprimento de onda.

Analisando-se por microscopia Raman traços de lápis de cor verde escuro (Eco 063) e verde claro (Eco 070), manufaturados no Brasil, verificou-se que a cor também era resultado

da mistura de uma substância que conferia a cor azul (ftalocianina de cobre) e outra que produzia a coloração amarela. Além das bandas da ftalocianina, outras em 1596, 1398 e 1256 cm^{-1} foram observadas nos espectros mostrados na Figura 74(b) e Figura 74(c) e correspondem às bandas mais intensas de um colorante orgânico chamado diarilida [ROPRET; CENTENO; BUKOVEC, 2008] (nome geral dado a diazo acetoacetanilidas, Figura 75). Como há diversas substâncias que pertencem a essa classe química e que as diferenças entre seus espectros Raman podem ser pequenas, foram obtidos espectros Raman de traços feitos usando lápis de cor amarelo (Eco 005, Figura 74(e)) e os respectivos espectros foram comparados com dados da literatura, o que permitiu identificar a substância diarilida PY 14 [POON; DADOUR; McKINLEY, 2008], presente tanto no traço amarelo quanto nos verdes claro e escuro.

Figura 74 - Espectros Raman (785 nm): (a) traços verdes do desenho atribuído a Tarsila do Amaral; (b) traços feitos por lápis de cor verde claro (Eco 070); (c) traços feitos por lápis de cor verde claro (Eco 063); (d) ftalocianina de Cu(II); (e) traço feito por lápis de cor amarelo (Eco 005).

Figura 75 - Fórmula estrutural plana da diarilida 14.

Os espectros Raman de traços feitos com lápis de cor verdes reforçam a explicação de que a ausência de bandas referentes ao componente amarelo nos espectros feitos das áreas em verde do desenho questionado se deve à grande intensificação por efeito Raman ressonante do espectro da ftalocianina azul, fazendo com que seu espectro sobrepuje o do pigmento amarelo que era visível na imagem com luz branca. É importante enfatizar que como não se

observaram bandas do componente amarelo no caso do desenho questionado, nada se pode afirmar sobre sua constituição química.

Da mesma forma que no caso do estudo do traço azul, para certificar-se de que a ftalocianina detectada nos traços verdes do desenho investigado não foi utilizada em uma intervenção não documentada, uma imagem Raman de uma área escolhida do tronco de uma das árvores (Figura 66, página 142) foi obtida (Figura 76(b)), a qual atesta que ftalocianina azul está presente em toda a área pigmentada de verde, como pode ser visto pela superposição das imagens Raman e de luz branca (Figura 76(a) e Figura 76(b)), assim como visto anteriormente para os traços azuis. Neste caso utilizou-se a área da banda em 1529 cm^{-1} para a construção da imagem Raman; essa banda corresponde a um modo normal que contém contribuições de estiramento C=C e C=N [POON; DADOUR; McKINLEY, 2008] do macrociclo.

Figura 76 - (a) imagem feita com luz branca da área do tronco de uma das árvores no desenho atribuído a Tarsila do Amaral e (b) respectiva imagem Raman (785 nm) obtida empregando a intensidade da banda em 1529 cm^{-1} correspondente a um modo normal que contém contribuições de estiramento C=C e C=N do macrociclo.

Os resultados do presente trabalho não permitem concluir que no desenho analisado tenham sido utilizados lápis de cor verdes atuais, porém, a primeira referência à síntese de ftalocianina de cobre data de 1928 e seu uso comercial como pigmento somente foi iniciado

em 1937 [CRADDOCK, 2009]. Como mencionado na Introdução, há uma Declaração de Origem do desenho investigado, a qual atesta que a obra foi produzida na década de 1920 e essa data é incompatível com os achados nas análises aqui reportadas. De fato, a análise feita de traços verdes de desenhos originais da artista (Figura 77) datados de 1921 [vi] mostrou que a cor era devida também a uma mistura das cores azul e amarela, porém detectou-se Azul da Prússia e não ftalocianina (espectros da Figura 78); a substância amarela não pôde ser identificada, assim como no caso do desenho de suposta autoria da artista.

Figura 77 – Esboço de rosto masculino com chapéu de autoria de Tarsila do Amaral e pintado com lápis de cor verde (coleção particular, 1921).

[vi] Coleção particular de Tarsila do Amaral, sobrinha-neta da artista.

Figura 78 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traços do desenho representado na Figura 77 e (b) azul da Prússia.

Traços marrons

Espectros Raman obtidos dos traços marrons do desenho mostraram bandas características de substâncias carbonáceas com bandas largas centradas em cerca de 1585 e 1317 cm⁻¹ (Figura 79(a)) e não trazem informações significativas sobre o desenho porque seu uso, como o de carbono amorfo cujo espectro é mostrado na Figura 79(b), é uma prática antiga; além disso, substâncias carbonáceas são usualmente utilizadas como pigmentos marrons ou negros ou então para dar uma tonalidade mais escura a outros pigmentos, uma prática que vem desde a pré-história [SMITH; BOUCHARD; LORBLANCHET, 1999].

Análises realizadas por microscopia Raman de traços feitos com lápis de cor marrom de procedência nacional (Eco 076) mostraram que a cor marrom foi obtida através de uma mistura de carbono amorfo com hematita para obtenção da coloração desejada (Figura 79(c)). Na Figura 79 foi incluído um espectro de hematita (Figura 79(d)) para fins comparativos.

Figura 79 - Espectros Raman (785 nm): (a) distintos pontos de traços marrons do suposto desenho de Tarsila do Amaral; (b) carvão; (c) traço feito com lápis de cor marrom (Eco 076); (d) Fe_2O_3 , ou hematita.

Espectros Raman (Figura 80) obtidos de desenho original de Tarsila do Amaral contendo traços marrons (Figura 81) mostraram o uso dessas mesmas duas substâncias (hematita e substâncias carbonáceas) para produção de obras na década de 1920.

Figura 80 - Espectros Raman (785 nm) de: (a) traços marrons do desenho mostrado na Figura 81; (b) carvão amorfo e (c) hematita mineral.

Figura 81 - Esboço original de rosto masculino de perfil feito por Tarsila do Amaral e pintado com lápis de cor marrom (coleção particular, 1921).

4.3.1. DESENHO ATRIBUÍDO A TARSILA DO AMARAL: CONCLUSÕES

No caso do desenho de suposta autoria de Tarsila do Amaral, uma vez que a Declaração de Originalidade do desenho analisado afirma que a obra é datada do final da década de 1920 e que os traços verdes presentes na obra contêm ftalocianina azul em sua composição, é possível afirmar que o desenho não pode ter sido elaborado antes da década de 1940, ou seja, não há compatibilidade entre os resultados aqui reportados e a data atribuída à produção do desenho.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação de mestrado faz parte de uma linha de pesquisa que tem por objetivos compreender os fatores que influenciam os processos de degradação de bens culturais e obter informações sobre o efeito sinérgico de íons metálicos sobre esses processos.

Nesse contexto haviam dois objetivos iniciais para este trabalho. O primeiro era investigar o processo de degradação de gorduras e o efeito de luz e íons Fe(III) nessa degradação, bem como estender as informações obtidas para avaliar o envelhecimento de desenhos de valor artístico feitos com *crayons* ou lápis de cor, principalmente com a perspectiva forense de detectar fraudes. O segundo objetivo era avaliar a possibilidade de redução de CO₂ a ácido fórmico por íons metálicos presentes, por exemplo, em superfície de Pb e pigmentos, visando compreender aspectos ligados à corrosão de Pb.

Por circunstâncias, as investigações iniciaram-se pela tentativa de detecção de formiatos em superfícies de Pb expostas a CO₂ e, apesar de não ter sido constatada a redução a HCOOH, um número muito grande de resultados interessantes a respeito da ação de formaldeído sobre chumbo foram obtidos.

A corrosão em chumbo causada por formaldeído foi investigada por espectroscopia Raman desde etapas bem iniciais e diversos aspectos puderam se esclarecidos, como a caracterização do risco efetivo a peças de Pb mesmo em condições de baixa concentração e umidade relativa. Foi incontestavelmente demonstrado o papel da pátina de óxido na etapa de oxidação de formaldeído a formiato na superfície do metal e que a composição da camada de corrosão gerada é bastante complexa.

A reatividade dos produtos de corrosão em ambientes contendo formaldeído e na ausência dele evidenciaram a presença de um conjunto complexo de equilíbrios envolvendo formaldeído, formiato, CO₂ e H₂O, como demonstrado pelo grande número de formiatos de chumbo detectados.

Esses resultados originaram uma publicação (*Vibrational Spectroscopy*), submissão de outro (*Spectrochimica Acta Part A*) e um texto sobre a corrosão de esculturas policromadas de Pb pertencente ao Museu do Oratório encontra-se em fase final de redação. Neste último caso foi possível avaliar o efeito de produtos de limpeza de vidros na corrosão de Pb, o que tem grande importância do ponto de vista de conservação preventiva.

Os estudos sobre o efeito de íons metálicos na degradação de gorduras iniciou-se somente na etapa final desta dissertação e foi comprometida por alguns problemas operacionais. A partir de ácido linoléico sintetizou-se linoleato de metila, o qual foi usado como sistema de referência na investigação do efeito da luz e Fe(III) na degradação de gorduras em temperatura e UR controladas.

Os primeiros resultados obtidos mostraram que Fe(III) acelera a auto-oxidação de linoleato de metila e que o efeito contrário é observado em gordura animal e vegetal, mas esses resultados não puderam ser confirmados na duplicata realizada porque problemas na câmara de envelhecimento não permitiram que as condições experimentais fossem reproduzidas. Eles se mostraram, entretanto, promissores na medida em que evidenciaram sensibilidade à ação do íon metálico e da luz, causando alterações nos espectros Raman e FTIR que podem ser correlacionadas com reações químicas específicas, como reticulação e auto-oxidação.

Uma etapa desta dissertação foi também a análise de um desenho atribuído a Tarsila do Amaral e que teria sido produzido na década de 1920. A atenção concentrou-se na identificação dos pigmentos empregados na obra e encontrou-se que as áreas verdes eram compostas de uma mistura de ftalocianina de cobre (azul) com um colorante amarelo. Ftalocianina de cobre começou a ser usada bem mais tardiamente que a data atribuída à obra, lançando fontes suspeitas sobre sua autenticidade. Este resultado é um exemplo inquestionável da utilidade da microscopia Raman na autenticação de obras de arte.

Os espectros dos traços do desenho foram comparados com os espectros de obras originais de Tarsila do Amaral, nos quais obviamente não foi encontrado qualquer sinal de ftalocianina de cobre. Estes resultados foram submetidos para publicação na revista Química Nova.

REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

AFSIN, B; GÖKDERE, M.; TINKILIC, N. Stability of hydroxy-formate species at a Pb(110) surface. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, n. 7, p. 985-990, 2000.

AGBENYEGA, J. K.; CLAYBOURN, M.; ELLIS, G. A study of the autoxidation of some unsaturated fatty acid methyl esters using Fourier transform Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, v. 47A, n. 9/10, p. 1375-1388, 1991.

ALLEN, G.C.; BLACK, L. Role of organic acids in lead patination. **British Corrosion Journal**, v. 35, n. 1, p. 39-42, 2000.

BARROS, R. T.; AMARAL, A. **Tarsila viajante / Tarsila viajera**. São Paulo: Pinacoteca do Estado São Paulo. 2008.

BARTEAU, M. A. Organic Reactions at Well-Defined Oxide Surfaces. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 4, p. 1413-1430, 1996.

BELL, I. M.; CLARK, R. J. H.; GIBBS, P. J. Raman Spectroscopy Library of Natural and Synthetic Pigments. Disponível em <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>. Acesso em 22 nov. 2010.

BERNARD, M-C.; COSTA, V.; JOIRET, S. Assessing indoor lead corrosion using Raman spectroscopy electrochemical reduction. **e-PRESERVATION Science**, v. 6, p. 101-106, 2009.

BLACK, L.; ALLEN, G.C. Nature of lead patination. **British Corrosion Journal**, v. 34, n. 3, p. 192-197, 1999.

BRADLEY, S. Preventive Conservation Research and Practice at the British Museum. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 44, n. 3, p. 159-173, 2005.

BRADLEY, S.; TICKET, D. The Pollutant Problem in Perspective. In: IAP, 1998. **Apresentação**. Disponível em http://iaq.dk/iap/iap1998/1998_05.htm. Acesso em 05 jan. 2010.

BRASIL. **Diário Oficial da União**. Resolução-RDC nº 35, de 3 de junho de 2008. Dispõe sobre conservantes permitidos para produtos saneantes.

BROOKER, M. H. *et al.* Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 61, p. 494-502, 1983.

BRYDEN, T. R.; GARRET, S. J. Adsorption and Polymerization of Formaldehyde on Cu(100). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 47, p. 10481-10488, 1999.

CALLIGARO, T.; DRAN, J.-C.; SALOMON, J. **Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials**. Amsterdam: Elsevier, 2004, Cap. 5.

CAMPION, A.; KAMBHAMPATI, P. Surface-enhanced Raman scattering. **Chemical Society Reviews**, v. 27, p. 241-250, 1998.

CHIAVARI, C. *et al.* Atmospheric corrosion of historical organ pipes: The influence of environment and materials. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2444–2455, 2008.

CHRINTI, W. W. **Lipids Analysis – Isolation, separation, identification and structural analysis of lipids**. 2ª edição. Pergamon Press, 1982.

CHU, X.; ZHANG, H. Catalytic Decomposition of Formaldehyde on Nanometer Manganese Dioxide. **Modern Applied Science**, v. 3, n. 4, p. 177-181, 2009.

CIOMARTAN, D.A. *et al.* Studies on the thermal decomposition of basic lead(II) carbonate by Fourier transform Raman spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis. **Journal of the Chemical Society**, Dalton Trans., p. 3639-3645, 1996.

CLARK, R. J. H. Pigment Identification on Medieval Manuscripts by Raman Microscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 347, p. 417-428, 1995.

CLOUTHIERL, D. J.; RAMSAY, D. A. The spectroscopy of formaldehyde and thioformaldehyde. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 34, p. 31-58, 1983.

COLDITZ, M.; KUNKEL, E.; BOHNE, K.-H. **Drawing and Writing Materials**, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5ª edição. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1987. Volume A9.

CRADDOCK, P. **Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries**. 1^a edição. Amsterdam: Elsevier, 2009.

da SILVA, C. E. *et al.* NIR-FT-Raman spectroscopic analytical characterization of the fruits, seeds, and phytotherapeutic oils from rosehips. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 392, n. 7-8, p. 1489-1496, 2008.

DEACON, G. B.; HUBER, F.; PHILLIPS, R.J. Diagnosis of the nature of carboxylate coordination from the direction of shifts of carbon---oxygen stretching frequencies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 104, 41, 1985.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, 227, 1980.

DONALDSON, J. D.; KNIFTON, J. F.; ROSS, S. D. The fundamental vibrational spectra of the formates of the main group elements. **Spectrochimica Acta**, v. 20, n. 5, p. 847-851, 1964.

DONG, S.; DASGUPTA, P. K. Solubility of Gaseous Formaldehyde in Liquid Water and Generation of Trace Standard Gaseous Formaldehyde. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n. 6, p. 637-640, 1986.

EASTAUGH, N. *et al.* **Pigment Compendium, A Dictionary of Historical Pigments**. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

EDWARDS, H. G. M.; BENOY, T. J. The de Brécy Madonna and Child tondo painting: a Raman spectroscopic analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 3, p. 837-846, 2007.

EREMIN, K. Carbonyl Pollutants: A Museum Perspective. In: IAP, 1998. **Apresentação**. Disponível em http://iaq.dk/iap/iap1998/1998_13.htm. Acesso em 10 ag. 2009.

FARBER, E. The Formaldehyde Centenary. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 12, p. 812-813, 1968.

FEARN, S. *et al.* TOF-SIMS analysis of corroding museum glass. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 19, p. 7136-7139, 2006.

FLECK, L. E. *et al.* The adsorption geometry and energetics of formaldehyde physisorbed on Ag(111) : an EELS and TPD study. **Surface Science**, v. 296, n. 3, p. 400-409, 1993.

FLEMING, S. Art Forgery – Some Scientific Defenses. **Proceedings of the American Philosophical Society**, v. 130, n. 2, p. 175-195, 1986.

FOSTER, J. J.; MASEL, R. I. Formaldehyde Oxidation on Nickel Oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 25, n.4, p. 563-568, 1986.

GEORGE, R. D.; SNOW, A. W.; SHIRK, J. S.; BARGER, W. R. The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 2, n. 1, p. 1-7, 1998

HARRIS, J. M. *et al.* Sub-Nanosecond Time-Resolved Rejection of Fluorescence from Raman Spectra. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 13, p. 1937-1943, 1976.

HARVEY, K. B.; MORROW, B. A.; SHURVELL, H. F. The infrared absorption of some crystalline inorganic formates. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 41, p. 1181-1187, 1963.

HATCHFIELD, P. B.; CARPENTER, J. M. The problem of formaldehyde in museum collections. **The International Journal of Museum Management and Curatorship**, v. 5, n. 2, p. 183-188, 1986.

HEUSLER, K.E.; LANDOLT, D.; TRASATTI, S. Eletrochemical corrosion nomenclature. **Pure & Applied Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 19-22, 1989.

HUNG, W-H.; BERNASEK, S. L. The adsorption and decomposition of formaldehyde and formic acid on the clean and modified Fe(100) surface. **Surface Science**, v. 36, n. 1-3, p. 165-188, 1996.

ICOMOS. Declaração do México. In: Cury, Isabelle (org.). *Cartas patrimoniais*. Rio de Janeiro: IPHAN, 2000.

IMAMURA, S. *et al.* Oxidative decomposition of formaldehyde on silver-cerium composite oxide catalyst. **Catalysis Letters**, v. 24, n. 3-4, p. 377-384, 1994.

LI, S. *et al.* Formaldehyde in the gas phase of mainstream cigarette smoke. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 137-145, 2002.

LI, W.; LI, D.Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior. **Acta Materialia**, v. 54, p. 445-452, 2006.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 82^a edição. CRC Press LLC, 2001-2002.

LIM, K. H. *et al.* Comparative Theoretical Study of Formaldehyde Decomposition on PdZn, Cu, and Pd Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 30, p. 14890-14897, 2006.

MAIER, M. S. *et al.* Characterization of reference lipids and their degradation products by Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance and gas chromatography-mass spectrometry. **ARKIVOC**, parte (xii), p. 311-318, 2005.

MAIER, M. S. *et al.* Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, n. 1, 182-186, 2007.

MATSUURA, H.; YAMAMOTO, M.; MURATA, H. Raman spectra and normal vibrations of methylene glycol and its perdeuterated analogue. **Spectrochimica Acta**, v. 36A, n. 3, p. 321-327, 1980.

MEILUNAS, R. J.; BENTSEN, J. G.; STEINBERG, A. Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy. **Studies in Conservation**, v. 35, n. 1, p. 33-51, 1990.

MILLS, J. S.; WHITE, R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. 2^a edição. Londres: Butterworths, 1994.

MUIZEBELT, W. J.; HUBERTB, J. C.; VENDERBOSCH, R. A. M. Mechanistic study of drying of alkyd resins using ethyl linoleate as a model substance. **Progress in Organic Coatings**, v. 24, p. 263-279, 1994.

NIKLASSON, A. **Atmospheric Corrosion of Historic Lead Organ Pipes**. Tese de doutorado - Laboratory Investigations and Field Studies, Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2007.

NIKlasson, A.; JOHANSSON, L-G.; SEVENSSON, J-E. Atmospheric corrosion of historical organ pipes: influence of acetic and formic acid vapour and water leaching on lead. **Proceedings of Metal 2004**, National Museum of Australia Canberra ACT.

NIKlasson, A.; JOHANSSON, L-G.; SVENSSON, J-E. Atmospheric Corrosion of Lead The Influence of Formic Acid and Acetic Acid Vapors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 11, p. C618-C625, 2007.

NIKlasson, A.; JOHANSSON, L-G.; SVENSSON, J-E. The influence of relative humidity and temperature on the acetic acid vapour-induced atmospheric corrosion of lead. **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, p. 3031-3037, 2008.

OHTA, K. *et al.* Abiological formation of formic acid on rocks in nature. **Applied Geochemistry**, v. 15, n. 1, p. 91-95, 2000.

PAIVA, R. I. *et al.* Câmaras climáticas para o envelhecimento acelerado: ação de microambientes sobre bens culturais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, 2010.

PENG, J. *et al.* Two-Step Oxidation of Pb(111) Surfaces. **Chinese Physics Letters**, v. 26, n. 1, p. 016803-1 – 016803-3, 2009.

PENG, X. D.; BARTEAU, M. A. Acid-base reactions on model MgO surfaces. **Catalysis Letters**, v. 12, n. 1-3, p. 245-253, 1992.

PIRES, M.; de CARVALHO, L. R. F. Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 22, n. 4, 1999.

POON, K. W. C.; DADOUR, I. R.; McKINLEY, A. J. *In situ* chemical analysis of modern organic tattooing inks and pigments by micro-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. 9, p. 1227-1237, 2008.

POTTER Jr., A. E.; RITTER, H. L. The vapor pressure of acetic acid and acetic-d₃ acid-d. The liquid density of acetic-d₃ acid-d. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 1040–1042, 1954.

RAMSPERGER, H. C.; PORTER, C. W. The ultraviolet absorption spectrum of formic acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 48, n. 5, p. 1267–1273, 1926.

RAYCHAUDHURI, M. Formaldehyde Collection and Detection. In: IAP, 1999. **Apresentação**. Disponível em http://iaq.dk/iap/iap1999/1999_02.htm. Acesso em 10 ag. 2009.

RAYCHAUDHURI, M.R.; BRIMBLECOMBE, P. Formaldehyde Oxidation and Lead Corrosion. **Studies in Conservation**, v. 45, n. 4, p. 226-232, 2000.

Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, CETESB, 2009.

ROPRET, P.; CENTENO, S.A.; BUKOVEC, P. Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings: Reference spectra and case studies. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 69, n. 2, p. 486-497, 2008.

ROTZINGER, F. P. *et al.* Structure and Vibrational Spectrum of Formate and Acetate Adsorbed from Aqueous Solution onto the TiO₂ Rutile (110) Surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 16, p. 5004-5017, 2004.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª Edição, São Paulo: Editora Unesp, 2008.

SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R. Formaldehyde in the Indoor Environment. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 4, p. 2536–2572, 2010.

SCHIRMER, W. N. *et al.* A poluição do ar em ambientes internos e a síndrome dos edifícios doentes. *Ciência & Saúde Coletiva para a Sociedade*. 2008. Disponível em “http://www.abrasco.org.br/cienciaesaudecoletiva/artigos/artigo_int.php?id_artigo=3063”. Acesso em 14 jun. 2010.

SEKINE, Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 35, p. 5543–5547, 2002.

SEXTON, B. A.; HUGHES, A. E.; AVERY, N. R. A spectroscopy study of the adsorption and reactions of methanol, formaldehyde and methyl formate on clean and oxygenated Cu(110) surfaces. **Surface Science**, v. 155, n. 1, p. 366-386, 1985.

SMITH, D. C.; BOUCHARD, M.; LORBLANCHET, M. An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy district, S. W. France. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, n. 4, p. 347-354, 1999.

SMITH, G. D.; CLARK, R. J. H. Note on Lead(II) Oxide in Mediaeval Frescoes from the Monastery of San Baudelio, Spain. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 6, p. 804-806, 2002.

STEELE, L. L. Effect of Certain Metallic Soaps on the Drying of Raw Linseed Oil. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 9, p. 957-959, 1924.

STUVE, E. M.; MADIX, R. J. An EELS study of the oxidation of the H₂CO on Ag (110). **Surface Science**, v. 119, n. 2-3, p. 279-290, 1982.

TADOKORO, H. *et al.* Normal vibrations of the polymer molecules of helical configuration. III. Polyoxymethylene e Polyoxymethylene-d₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 3, p. 703-721, 1963.

TÉTREAULT, J. *et al.* Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 4, p. 237-250, 2003.

TÉTREAULT, J. Standards for Levels of Pollutants in Museums: Part II. In: IAP, 1999. **Apresentação**. Disponível em http://iaq.dk/iap/iap1999/1999_05.htm. Acesso em 10 ag. 2009.

THICKETT, D.; LEE, L.R. The Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects. **Occasional Paper**, The British Museum, n. 111, 2004.

THURMER, K.; WILLIAMS, E.; REUTT-ROBEY, J. Autocatalytic Oxidation of Lead Crystallite Surfaces. **Science**, v. 297, n. 5589, p. 2033-2035, 2002.

TURGOOSE, S. Lead and tin: studies in conservation and technology. In: C. E. Miles, S. C. Pollard (Eds.). **UKIC, Ocasional Papers**, n. 3, p. 15, 1985.

VANDENABEELE, P.; EDWARDS, H. G. M.; MOENS, L. A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. **Chemical Reviews**, v.107, n. 3, p. 675-686, 2006.

VOET, D.; VOET, J. G. **Bioquímica**. 3ª edição. Porto Alegre-RS: Artmed Editora S.A., 2006.

VOHS, J. M.; BARTEAU, M. A. Conversion of methanol, formaldehyde and formic acid on the polar faces of zinc oxide. **Surface Science**, v. 176, n. 1-2, p. 91-114, 1986.

WALKER, F. Some Properties of Anhydrous Formaldehyde. **Journal of the American Chemical Society**, v. 55, n. 7, p. 2821-2826, 1933.

WINSTON, P. W.; BATES, D. H. Saturated Solutions For the Control of Humidity in Biological Research. **Ecological Society of America**, v. 41, n. 1, p. 232-237, 1960.

www.tarsiladoamaral.com.br. Acesso em 22 out. 2010.

ZHOU, J.; MULLINS, D. R. Adsorption and reaction of formaldehyde on thin-film cerium oxide. **Surface Science**, v. 600, n. 7, p. 1540–1546, 2006.

LISTA DE ANEXOS

LISTA DE ANEXOS

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Thiago Sevilhano Puglieri.

Local e data de nascimento: Monte Azul Paulista, 13 de novembro de 1986.

2. EDUCAÇÃO

Ensino Médio: Colégio Objetivo Pollyanna, Monte Azul Paulista, 2003.

Ensino Superior: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

Graduação em Bacharelado em Química.

Pós Graduação: Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Mestrado em Físico-Química.

Bolsista FAPESP, 01/03/2009 a 28/02/2011, Processo 2008/56127-0.

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

1. Métodos avançados na caracterização de materiais, Workshop, 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
2. Extensão universitária em VIBROS II – Curso de Espectroscopia Vibracional, Universidade de São Paulo, 2009.
3. II Escola de Verão em Química Verde, Universidade de São Paulo, 2008.
4. Teoria e aplicações de modelagem molecular, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
5. *Chemical Sensors*, Universidade de São Paulo, 2008.
6. *Application of Fluorescence Spectroscopy to Forensic Fiber Examination*, ENQFor I, 2008.
7. Química Forense, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
8. Estruturas e Propriedades de vidros, Universidade de São Carlos, 2006.
9. Descoberta de Novos Fármacos: Estratégias Clássicas e Racionais, Universidade Federal de São Carlos, 2006.
10. Nano, Supra, Química, Universidade Federal de São Carlos, 2005.

4. ESTÁGIOS

Universidade de São Paulo

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino

Monitoria na Disciplina “Físico-Química XVII” para Engenharia Química

2º semestre de 2010

Universidade de São Paulo
Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
Monitoria na Disciplina “Química Geral” para Farmácia
1º semestre de 2010

Universidade Federal de São Carlos
Monitoria na Disciplina “Alguns aspectos de química de coordenação” para Química
Licenciatura
1º semestre de 2008

Universidade Federal de São Carlos
Laboratório de Sínteses Inorgânicas Catálises e Cinética
Iniciação científica, setembro de 2007 a agosto de 2008, Bolsista FAPESP
Orientador: Prof. Dr. Edward Ralph Dockal

Universidade Federal de São Carlos
Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos
Iniciação científica, fevereiro de 2006 a julho de 2006, Bolsista CNPq
Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

Universidade Federal de São Carlos
Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos
Iniciação científica, agosto de 2006 a novembro de 2006, Bolsista CNPq
Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

5. PUBLICAÇÕES

FARIA, D. L. A.; CAVICCHIOLI, A.; PUGLIERI, T. S. Pb corrosion: effect of formaldehyde concentration and relative humidity investigated by Raman Microscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, submetido.

FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. Um exemplo de aplicação da Microscopia Raman na autenticação de obras de arte. **Química Nova**, aceito para publicação.

FARIA, D. L. A.; CAVICCHIOLI, A.; PUGLIERI, T. S. Indoors lead corrosion: reassessing the role of formaldehyde. **Vibrational Spectroscopy**, v. 54, n. 2, p. 159-163, 2010.

6. TRABALHOS APRESENTADOS

FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. Verdadeiro ou Falso? *Apresentação oral*, **II Encontro Nacional de Química Forense**, 2010.

FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. Gases e vapores de origem interna: fontes e efeitos; o exemplo do formaldeído. *Apresentação oral*, **Workshop Conservação de bens culturais: é possível pensar em estratégias de gestão ambiental como meio de conservação preventiva?**, 2010.

FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. Lápis de cor sobre papel: desenhos de Tarsila do Amaral caracterizados por Microscopia Raman. *Apresentação de painel*, **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010.

FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. CAVICCHIOLI, A. The role of formaldehyde on lead corrosion revisited. **Ninth Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group**, 2010.

FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. Raman microscopy investigation of a Tarsila do Amaral's drawing: authentic or forgery? *Apresentação de painel*, **Ninth Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group**, 2010.

FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. CAVICCHIOLI, A. Corrosão de chumbo em ambientes internos: o papel do formaldeído. *Apresentação oral*, **I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman**, 2009.

PUGLIERI, T. S.; DOCKAL, E. R. Síntese, estudo estrutural, termogravimétrico e cinético do $[\text{Cu}((+/-)\text{-trans-3,5-}t\text{-bu-salcn})]$. *Apresentação de painel, XVI Congresso de Iniciação Científica*, 2008.

PUGLIERI, T. S.; GAVA, D. C.; MOREIRA, B. N. O. C.; LIMA, F. C. A.; CARLOS, R. M. Reações redox de complexos *tris*-carbonil de manganês(I): Aspectos teóricos e eletroquímicos da isomerização *fac-/mer-/fac-* em $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})\text{Im}]$. *Apresentação de painel, 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2007.

PUGLIERI, T. S.; DOCKAL, E. R. Estudos da oxidação de um *o*-catecól a uma *o*-quinona por um composto de coordenação de cobre (II). *Apresentação de painel, XV Congresso de Iniciação Científica*, 2007.

BATISTA, A. A.; MACHADO, S. P.; MONTEIRO, M. C. R.; MACHADO, B. C.; PUGLIERI, T. S. Aplicação da DFT no estudo de reatividade dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{ddpb})(\text{N-N})]$. *Apresentação de painel, XI Encontro da Sociedade Brasileira de Química - Regional Rio de Janeiro*, 2007.

BATISTA, A. A.; MACHADO, S. P.; MONTEIRO, M. C. R.; MACHADO, B. C.; PUGLIERI, T. S.; NASCIMENTO, F. B. Estudo da Reatividade dos Complexos $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})$ usando DFT. *Apresentação de painel, 30ª Reunião Anual*, 2007.

LUPETTI, K. O. *et al.* Magia X Ciência: teatro para divulgação científica e ensino de química. *Apresentação de painel, 30ª Reunião Anual*, 2007.

LUPETTI, K. O. *et al.* OUROBOROS a linguagem teatral para ensinar ciência e cultura. *Apresentação de painel, XLVII Congresso Brasileiro de Química*, 2007.

LUPETTI, K. O. *et al.* OUROBOROS: Entretenimento e Informação. *Apresentação de painel, VI Encontro de Extensão: Conhecimento e Diversidade Cultural*, 2007.

PUGLIERI, T. S.; BATISTA, A. A.; NASCIMENTO, F. B. Complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{di}-(2\text{-piridil})\text{cetona}]$: síntese, caracterização e propriedades [dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano]. *Apresentação de painel, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2006.

PUGLIERI, T. S.; BATISTA, A. A.; NASCIMENTO, F. B. Kinetic studies involving the cis-[RuCl₂(dppb)(2-benzoylpyridine)] complex with pyridine. *Apresentação de painel*, **13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, 2006.

PUGLIERI, T. S.; BATISTA, A. A. Obtenção e caracterização de complexos de oxovanádio com ligantes ácidos hidroxâmicos: potenciais mimetizadores da insulina; estudos cinéticos de complexos de rutênio. *Apresentação oral*, **XIV Congresso de Iniciação Científica**, 2006.