**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

THIAGO SEVILHANO PUGLIERI

**Impacto da composição química de microambientes
em bens culturais: reatividade e monitoramento**

Versão corrigida da Tese

São Paulo

Data de depósito na SPG:

09/12/2014

THIAGO SEVILHANO PUGLIERI

**Impacto da composição química de microambientes em
bens culturais: reatividade e monitoramento**

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria
Co-orientador: Prof. Dr. Andrea Cavicchioli

São Paulo
2014

Dedico todo meu trabalho à capacidade de transformação e ao papel que a arte e a cultura desempenham nas sociedades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais (Waldir Puglieri e Esther Sevilhano Puglieri), ao meu companheiro Luiz Fabio Alves de Deus, aos meus tios Rosa Dalva Faustinoni Bonciani e Mário Bonciani, e demais familiares e amigos, por todo apoio, companheirismo e amor.

Agradeço à minha excelente orientadora por toda atenção, dedicação, disposição e companheirismo, quem não mediu esforços para o meu crescimento tanto profissional quanto pessoal.

Agradeço ao meu co-orientador também por toda atenção e dedicação.

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

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

À Profa. Dra. Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes, que foi uma excelente orientadora durante meu estágio realizado em Portugal na Universidade de Aveiro, ao Prof. Dr. João Oliveira e aos alunos dos seus grupos de pesquisa. A todos esses, meu imenso agradecimento por todo carinho e dedicação, fazendo da minha estada em terras “estranhas” um período prazeroso e de muito aprendizado.

À Profa. Dra. Maria do Amparo Ferreira Faustino, também do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, por disponibilizar diferentes porfirinas sintéticas para nossos experimentos.

Aos Profs. Drs. Luiz F. C. de Oliveira, Gustavo S. F. Andrade, Celly M. S. Izumi e Antônio Carlos Sant’Ana da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), pela disponibilização de seus equipamentos e infraestrutura, bem como pelo companheirismo e atenção durante toda a estada em Juiz de Fora.

Aos pesquisadores Drs. Douglas Galante, Raul de Oliveira Freitas e Frederico Alves Lima (LNLS) e ao Prof. Dr. Fabio Rodrigues (IQUSP), pela colaboração nos experimentos realizados no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), no tratamento de dados e na redação de artigos.

À pesquisadora Dra Leide Cavalcanti e demais funcionários do LNLS pela atenção e instruções durante os experimentos.

Às Profas. Dras. Marcia C. de Abreu Fantini e Rosângela Itri (IFUSP) e aos técnicos especialistas Társis Mendes Germano e Antônio Carlos Franco da Silveira, por toda atenção e disponibilidade para medidas de XRD.

Ao técnico especialista Dr Flávio Carvalho (Instituto de Geociências da USP) também por toda atenção e disponibilidade para medidas de XRD.

A Eric Klein, da Alemanha, Fábio Godoy, do Brasil, ambos da Companhia Bruker, pelas medidas de μ -FTIR com objetiva de ângulo rasante.

Aos Freis Roger Brunorio, Salésio, Luiz Henrique F. de Aquino, Luiz Donizete Ribeiro, Albino Francisco Gabriel e José Ulisses de Moraes, bem como a secretária Sônia Basilio Rodrigues, da Igreja de São Francisco (São Paulo), por toda atenção e colaboração em nosso projeto de pesquisa.

Ao Frei Lino de Oliveira, às secretárias Marcella de Almeida Vieira, Márcia Hloísa Madi Pereira e Keila Cristine Santos e às demais funcionárias Maria Conceição Lopes do Nascimento e Amara Maria Bezerra, da Igreja dos Freis Carmelitas (Santos), também por toda atenção e colaboração em nosso projeto de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Tadeu Chiarelli, então diretor do Museu de Arte Contemporânea da USP (MAC), e às conservadoras e restauradoras Ariane S. Lavezzo e Márcia Barbosa, também do MAC, por toda atenção e colaboração em nosso projeto de pesquisa.

À Profa. Dra. Marisa Coutinho Afonso, então diretora do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE), e às conservadoras e restauradoras Ana Villa e Ana Carolina Delgado Vieira, também do MAE, por toda atenção e colaboração em nosso projeto de pesquisa.

Aos integrantes das instituições abaixo descritas, por toda atenção e recepção durante visitas de suas instalações.

- i) Instituto Português de Conservação e Restauro, Lisboa, Portugal;
- ii) Departamento de Conservação e Restauro, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal;
- iii) Laboratório Hércules, Universidade de Évora, Évora, Portugal;
- iv) Laboratório de Análises Térmicas do Birkbeck College, University of London, Londres, Reino Unido;
- v) Laboratório de Conservação do Victoria & Albert Museum, Londres, Reino Unido;
- vi) Centro de Sustentabilidade do Patrimônio, The Bartlett School, University College London, Londres, Reino Unido;
- vii) Laboratório de Conservação do British Museum, Londres, Reino Unido;
- viii) Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), Museu de História Natural, Paris, França;
- ix) Instituto Valenciano de Conservação e Restauração de Bens Culturais (IVCOR), Valência, Espanha;
- x) Plataforma de pesquisas em materiais antigos (IPANEMA), Synchrotron Soleil, Paris, França.

À FAPESP (Fundação financiadora deste projeto de Doutorado), ao IQUSP, à USP e à Pró-Reitoria de Cultura e Extensão da USP (PRCEU-USP) pelo apoio financeiro e instalações.

RESUMO

Puglieri, T. S. **Impacto da composição química de microambientes em bens culturais: reatividade e monitoramento.** 2014. 250 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta Tese de doutorado teve por objetivo aumentar a compreensão dos aspectos sinérgicos na corrosão de bens culturais feitos com chumbo (Pb) e avaliar a agressividade ambiental sobre bens culturais em igrejas e museus brasileiros para a proposição de estratégias de conservação.

Neste contexto, foram investigados, em microambientes simulados, os efeitos sinérgicos entre formaldeído e ácido acético, ácido fórmico ou dióxido de carbono na corrosão de Pb; foi feita a síntese e caracterização de diferentes formiatos gerados nos processos de corrosão de Pb por formaldeído ou ácido fórmico; foi avaliada a agressividade ambiental sobre bens culturais da Igreja de São Francisco (São Paulo, ambiente urbano industrial), da Igreja dos Freis Carmelitas (Santos, ambiente urbano industrial costeiro), do Museu de Arte Contemporânea da USP (MAC, São Paulo, reserva técnica da nova sede) e do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE, São Paulo, reserva técnica), através de cupons metálicos (chumbo e cobre) expostos nos ambientes interno e externo dessas instituições e através do uso de monitores miniaturizados; foi feita a otimização destes monitores e, finalmente, foi considerado o desenvolvimento de um nariz eletrônico (EN) baseado em microbalanças de quartzo (QCMs) para o uso em conservação preventiva.

Nestas investigações microscopia Raman foi a principal técnica empregada, sendo que as demais foram FTIR-ATR, μ -FTIR-ATR, μ -FTIR, nano-FTIR (SINS), s-SNOM, AFM, SEM, SEM-EDX, XRD e SR-XRD.

Os resultados apontaram para a necessidade de individualização dos objetos artísticos tanto para a proposição de estratégias de conservação quanto para o entendimento de sua reatividade, mostraram a agressividade ambiental de todas as instituições investigadas, indicaram a potencialidade de ENs em conservação preventiva e demonstraram a utilidade de técnicas de alta resolução lateral, como nano-FTIR, em investigações de corrosão metálica.

Mais especificamente, as investigações de sinergia entre poluentes aumentaram o entendimento da reatividade de Pb e permitiram a proposição de esquemas mais completos de sua reatividade, levando a discussões acerca da conservação desses bens. A agressividade química ambiental das igrejas e museus a bens culturais foi inferida pela caracterização de cupons metálicos expostos em seus interiores e exteriores, enquanto que a agressividade relacionada a fatores físicos, como temperatura e umidade relativa, foi inferida através do uso de monitores miniaturizados expostos somente nas igrejas. Com esse monitoramento, estratégias de conservação foram propostas. Para a devida caracterização dos cupons metálicos, expostos nas igrejas e museus ou nos microambientes simulados, a síntese e a caracterização de diferentes formiatos de Pb foi essencial. Por fim, visando melhorar o desempenho dos monitores miniaturizados e ampliar sua aplicabilidade (com seu futuro uso como EN), um novo dispositivo foi construído e um estágio na Universidade de Aveiro, em Portugal, foi realizado para o desenvolvimento de um EN baseado em QCMs.

Palavras-chave: corrosão de Pb, conservação preventiva, monitoramento ambiental, microscopia Raman, nariz eletrônico, nano-FTIR.

ABSTRACT

Puglieri, T. S. **Impact of microenvironmental chemical composition on heritage objects: reactivity and monitoring.** 2014. 250 p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The objective of this doctoral thesis was to increase the understanding of synergistic aspects in the corrosion of cultural objects made with lead (Pb) and to assess the environmental aggressiveness on cultural objects of Brazilian churches and museums in order to propose conservation strategies.

In this context, in simulated micro-environments, the synergistic effects between formaldehyde and acetic acid, formic acid or carbon dioxide in Pb corrosion were investigated; the syntheses and characterization of different formates generated by formaldehyde or formic acid in Pb corrosion processes was conducted; the environmental aggressiveness on cultural objects of the church of São Francisco (São Paulo, urban industrial environment), of the church of the Carmelite Friars (Santos, urban industrial littoral environment), of the Museum of Contemporary Art of the USP (MAC, São Paulo, new site) and of the Museum of Archaeology and Ethnology of the USP (MAE, São Paulo) was assessed exposing metal coupons (lead and copper) in their internal and external environments and using miniaturized monitors; these monitors were optimized and finally, the development of an ‘electronic nose’ (EN) based on quartz crystal microbalances (QCMs) was considered for preventive conservation.

In these investigations the principal technique employed was Raman microscopy, and FTIR-ATR, μ -FTIR-ATR, μ -FTIR, nano-FTIR (SINS), s-SNOM, AFM, SEM, SEM-EDX, XRD and SR-XRD were also used.

The results pointed out to the necessity of individualization of the artistic objects when investigating their reactivity or when proposing conservation strategies, showed the environmental aggressiveness of all the investigated institutions, indicated the potential of ENs in preventive conservation and demonstrated the utility of techniques of high lateral resolution such as nano-FTIR for the investigation of metal corrosion.

More specifically, the investigations of synergistic effects between gaseous pollutants increased the understanding of Pb reactivity and allowed to propose more completed schemes of its reactivity, which allowed discussions on the conservation of

these objects. The aggressiveness related to the environmental chemical composition of the churches and museums was inferred through the characterization of metal coupons exposed in their indoor and outdoor environments, whilst the aggressiveness related to physical factors such as temperature and relative humidity was inferred through the use of miniaturized monitors exposed only in the churches. With this monitoring, conservation strategies were proposed. For the well characterization of the metal coupons, exposed in the churches and museums or in simulated microenvironments, the syntheses and characterization of different Pb formates were essential. Finally, aiming at still improving the performance of the miniaturized monitors and increasing their applicability (in their future use as EN), a new device was constructed, and an internship was considered in the University of Aveiro, Portugal, for the development of an EN based on QCMs.

Keywords: Pb corrosion, preventive conservation, environmental monitoring, Raman microscopy, electronic nose, nano-FTIR.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – *Atomic Force Microscopy*

ATR – *Attenuated Total Reflectance*

BS-R – 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

csv – *comma separated value*

Cu-p-OMe-TPP – [5,10,15,20-tetra(4-metoxifenil)porfirinato]Cu(II)

DCLS – *Direct Classical Least Squares*

DTGS – *Deuterated Tri Glycine Sulfate*

EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*

EN – *Electronic Nose*

ESEM – *Environmental Scanning Electron Microscopy*

ETD – *Everhart-Thornley Detector*

EWO – *Early Warning Organic*

FEG – *Field Emission Gun*

FIB – *Focused Ion Beam*

FPA – *Focal Plane Array*

For – Formaldeído

FtaloMg – [29H,31H-ftalocianinato(2-)-N²⁹,N³⁰,N³¹,N³²] de magnésio

FtaloTB – Ftalocianina 2,9,16,23-tetra-tert-butil-29H,31H de Cu(II)

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

HAc – Ácido Acético

HFor – Ácido Fórmico

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LNLNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MAC – Museu de Arte Contemporânea da USP

MAE – Museu de Arqueologia e Etnologia da USP

MCT – *Mercury Cadmium Telluride*

MR – *Mixing Ratio*

nano-FTIR – Espectroscopia no infravermelho com resolução lateral em escala nanométrica

Ni-p-Br-CHO – [2-formil-5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato]Ni(II)

Ni-p-OMe-CHO – [2-formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoxifenil)porfirinato]Ni(II)

Ni-TPP – [5,10,15,20-tetrafenilporfirinato]Ni(II)

Ni-TPP-CHO – [2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato]Ni(II)

pdf – *portable document format*

PIXE – *proton-induced X-ray emission*

PIGE – *particle-induced gamma-ray emission*

POM – polioximetileno

ppm – partes por milhão

ppb – partes por bilhão

PRCEU-USP – Pró-reitoria de Cultura e Extensão Universitária da USP

QCM – *Quartz Crystal Microbalance*

SEM-EDX – *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive x-Ray Spectroscopy*

SERS – *Surface Enhanced Raman Scattering*

SINS – *Synchrotron Infrared Nanospectroscopy*

SR-XRD – *Synchrotron Radiation - x-Ray Diffraction*

s-SNOM – *Scattering-type Scanning Near-field Optical Microscopy*, ou NSOM: *Near-field Scanning Optical Microscopy*

T – Temperatura

THEED – N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilenodiamina

VOC – *Volatile Organic Compound*

XAS – *x-Ray Absorption Spectroscopy*

XPS – *x-Ray Photoelectron Spectroscopy*

XRD – *x-Ray Diffraction*

XRF – *x-Ray Fluorescence*

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Química de microambientes museológicos.....	20
1.2. Reatividade de Pb com formaldeído, ácido acético e ácido fórmico.....	24
1.2.1. Ação individual dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) na corrosão de Pb.....	26
1.2.2. Efeitos sinérgicos envolvidos na corrosão de Pb.....	27
1.3. Técnicas de monitoramento ambiental para a conservação de bens culturais.....	29
1.4. Monitores ambientais baseados em microbalanças de quartzo (QCMs).....	34
1.5. Técnicas de caracterização na investigação de bens culturais.....	37
2. OBJETIVOS.....	42
2.1. Objetivos Gerais.....	42
2.2. Objetivos Específicos.....	42
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	43
3.1. Materiais e Métodos.....	44
3.1.1. Estudos de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb.....	44
3.1.2. Síntese e caracterização de diferentes formiatos gerados em processos de corrosão de Pb metálico.....	46
3.1.3. Avaliação da reatividade de Pb e Cu em diferentes microclimas reais.....	47
3.1.4. Synchrotron Infrared Nanospectroscopy (SINS) na investigação de processos de corrosão metálica.....	51
3.1.5. Caracterização climática de microambientes e otimização de monitores miniaturizados.....	52
3.1.5.1. <i>Desenvolvimento da segunda geração de monitores miniaturizados.....</i>	<i>52</i>
3.1.5.2. <i>Avaliação de condições climáticas de Igrejas com monitores miniaturizados.....</i>	<i>53</i>
3.1.5.3. <i>Desenvolvimento de nariz eletrônico (EN) para avaliação de ambientes que abrigam bens culturais.....</i>	<i>53</i>
3.2. Especificações instrumentais.....	59

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1. Estudos de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb.....	62
4.1.1. Sinergia entre formaldeído e CO ₂	64
4.1.2. Sinergia entre formaldeído e ácido acético.....	72
4.1.3. Sinergia entre formaldeído e ácido fórmico.....	82
4.2. Síntese e caracterização de diferentes formiatos gerados em processos de corrosão de Pb metálico.....	87
4.3. Avaliação da reatividade de Pb e Cu em diferentes microclimas reais.....	102
4.3.1. Investigações de camadas de corrosão geradas em superfícies de Pb e Cu em ambientes reais.....	104
4.3.1.1. <i>Exposições nas igrejas - 2013</i>	104
4.3.1.2. <i>Exposições nas igrejas e museus - 2014</i>	121
4.3.2. Evolução temporal da camada de corrosão de cupons de Pb expostos nas igrejas durante o verão de 2014.....	150
4.4. Synchrotron Infrared Nanospectroscopy (SINS) na investigação de processos de corrosão metálica.....	158
4.5. Caracterização climática de microambientes e otimização de monitores miniaturizados.....	171
4.5.1. Desenvolvimento da terceira geração de monitores miniaturizados.....	171
4.5.2. Avaliação de condições microclimáticas de Igrejas com monitores miniaturizados.....	174
4.5.2.1. <i>Igreja de São Francisco - 2013</i>	178
4.5.2.2. <i>Igreja dos Freis Carmelitas - 2013</i>	184
4.5.2.3. <i>Comparação das condições climáticas (T e UR) entre a Igreja de São Francisco e a Igreja dos Freis Carmelitas - 2013</i>	189
4.5.2.4. <i>Igreja de São Francisco e Igreja dos Freis Carmelitas - 2014</i>	201
4.5.3. Desenvolvimento de nariz eletrônico (EN) para avaliação de ambientes que abrigam bens culturais.....	202
5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	218
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	233
ANEXOS.....	247

1. INTRODUÇÃO

Processos de degradação e corrosão têm levado mundialmente a grandes perdas econômicas. Quando considerados objetos pertencentes ao patrimônio cultural (bens culturais), no entanto, tais processos levam a maiores perdas porque, além do valor econômico agregado, esses bens caracterizam sociedades, seu desenvolvimento e evolução, representando um conjunto único de informações.

Processos de degradação de bens culturais dependem essencialmente do meio no qual esses se inserem, de modo que o entendimento da sua composição química e do microambiente que os envolvem, assim como da interação entre ambos, é essencial. Para isso, considerando ainda a complexidade química e física desses objetos e ambientes, o emprego de metodologias e ferramentas científicas (como simulações ambientais em laboratório e o uso de diferentes técnicas de caracterização) é imprescindível.

Investigações químicas na área de bens culturais podem ser, particularmente, divididas em quatro categorias: (i) aquelas que visam a elucidar processos de degradação/conservação dos objetos; (ii) as que visam ao desenvolvimento de metodologias para a identificação de determinados compostos químicos; (iii) as que visam à restauração e/ou obtenção de informações históricas e (iv) as que objetivam a identificação de fraudes e falsificações.

Neste trabalho, as investigações abordadas são aquelas que visam a elucidar processos de degradação de bens culturais, especificamente daqueles produzidos com chumbo (Pb) e que se degradam pela ação de poluentes atmosféricos presentes em seus microambientes. O entendimento desses processos de degradação é essencial por permitir a proposição de estratégias de conservação desses bens e, por isso, as investigações que são realizadas com esse objetivo se inserem na área da Ciência da Conservação; mais especificamente, da Conservação Preventiva.

Chumbo (Pb) metálico é um dos diversos materiais utilizados na produção de esculturas, moedas e estruturas arquitetônicas, sendo que o mesmo já vinha sendo alvo de estudos no grupo de pesquisa. (PUGLIERI, 2010) Apesar do 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 cromo (PbCrO_4), ter diminuído drasticamente devido à sua reconhecida toxicidade, no passado Pb foi amplamente empregado em razão de algumas propriedades como maleabilidade e relativa estabilidade. Ainda que exista uma considerável resistência à oxidação devido à formação de um filme em sua superfície, contendo sais insolúveis de chumbo, (GRAEDEL, 1994; ALLEN e BLACK, 2000) a corrosão desse metal é um fato bastante conhecido. Os principais agentes corrosivos a chumbo em ambientes internos (interior de residências, museus e igrejas, por exemplo), são os compostos orgânicos voláteis (VOCs, *volatile organic compounds*), tais como ácidos orgânicos (principalmente acético e fórmico) e aldeídos (principalmente formaldeído). (RAYCHAUDHURI e BRIMBLECOMBE, 2000; TETREAULT *et al.*, 2003; NIKLASSON *et al.*, 2004; NIKLASSON *et al.*, 2007; CHIAVARI *et al.*, 2008; NIKLASSON *et al.*, 2008) Apesar da ação dos ácidos acético e fórmico na corrosão de Pb ser incontestável na literatura, o papel de formaldeído tem sido alvo de controvérsias. (BRADLEY e THICKETT, 1998; TETREAULT, 1999; TETREAULT *et al.*, 2003; NIKLASSON *et al.*, 2007) Nesse sentido, nos últimos anos, trabalhos têm sido realizados na tentativa de elucidar os processos de corrosão desse metal por formaldeído, utilizando de ambientes simulados em laboratório. (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014) Tem-se, contudo, que o entendimento de processos sinérgicos, que podem desempenhar papel decisivo na reatividade do metal, (RAYCHAUDHURI e BRIMBLECOMBE, 2000; TETREAULT *et al.*, 2003; NIKLASSON *et al.*, 2007) não havia ainda sido devidamente considerado nesses sistemas contendo formaldeído. Com a finalidade, portanto, de ampliar o conhecimento da reatividade de Pb

frente a formaldeído, um dos objetivos principais deste projeto foi a obtenção de informações de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb por formaldeído (For) na presença de ácido acético (HAc), ácido fórmico (HFor) ou dióxido de carbono (CO₂).

Esses VOCs foram escolhidos porque frequentemente a corrosão de Pb em ambientes internos está associada à formação de acetatos e formiatos. Embora outros poluentes como dióxido de enxofre (SO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) também levem à degradação do metal e possam estar envolvidos em processos sinérgicos, esses não foram considerados nos ensaios em laboratório deste trabalho.

As controvérsias mencionadas sobre a corrosão de Pb por For devem-se, essencialmente, à falta de um efetivo conhecimento de sua reatividade, o que está em parte associada à pequena variedade de técnicas complementares empregadas na caracterização das camadas de corrosão. O uso de poucas técnicas de caracterização nesses sistemas tem muitas vezes impedido a identificação de determinados compostos e, conseqüentemente, mascarado a ação corrosiva de determinados poluentes. (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI, 2010) Devido a isso, portanto, diversas técnicas de caracterização com resoluções laterais em escala macro, micro ou nanométrica (que serão especificadas a seguir) foram escolhidas para investigar as camadas de corrosão consideradas neste projeto, incluindo SINS (*Synchrotron Infrared Nanospectroscopy*), uma nova técnica que permite a obtenção de espectros FTIR em resolução nanométrica.

Considerando ainda que todas as investigações vinham sendo conduzidas apenas em microambientes simulados, (PUGLIERI, 2010) cupons de Pb foram também expostos em ambientes reais (igrejas e museus brasileiros). Esses últimos cupons foram posteriormente caracterizados e os resultados comparados com aqueles obtidos em simulações ambientais conduzidas em laboratório. Nos cupons expostos em ambientes reais, além das técnicas empregadas nas investigações de cupons expostos em ambientes controlados (microscopias

Raman e infravermelho, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier acoplado a acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR, *Fourier transform infrared spectroscopy-attenuated total reflectance*), difração de raios X (XRD, *X-ray diffraction*) e, em alguns casos, microscopia de varredura de elétrons com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDX, *scanning electron microscopy with energy dispersive x-Ray spectroscopy*), microdifração de raios X utilizando radiação síncrotron (SR-XRD, *synchrotron radiation - X-ray diffraction*) foi empregada com o objetivo de melhor caracterizar as amostras, visto que suas camadas de corrosão eram consideravelmente mais finas que as obtidas em ensaios controlados em laboratório.

A exposição de cupons metálicos em ambientes reais, seguida da caracterização das camadas de corrosão que se formam, foi usada também para avaliar a agressividade dos ambientes a bens culturais. Uma vez que distintos metais reagem diferentemente a uma mesma atmosfera química, cupons de Cu também foram expostos nas igrejas e museus com a finalidade de obter mais informação acerca da composição e agressividade ambiental (neste trabalho o termo “agressividade ambiental” é usado sempre para se referir à agressividade do ambiente a bens culturais). Destaca-se que a devida caracterização de camadas de corrosão (tanto no que diz respeito a amostras expostas em ambientes simulados quanto a amostras expostas em ambientes reais) é essencial não só para o entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos de degradação, mas também para a proposição de estratégias de conservação.

Uma das dificuldades no emprego de cupons metálicos na avaliação da agressividade ambiental é que essa agressividade geralmente só pode ser inferida após a formação de uma espessa camada de corrosão, o que significa que nesse momento o dano na obra de arte também já deve ser visível. Com o intuito de se obter um sistema de alerta precoce da agressividade ambiental, dispositivos baseados em microbalanças de quartzo (QCMs, *Quartz*

Crystal Microbalances) foram desenvolvidos. (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) Nesse caso, filmes finos de metais (como de Pb e Cu ou outras substâncias) podem ser depositados sobre QCMs e variações de massas da ordem de nanogramas podem ser medidas, alertando sobre a presença de reações químicas. Esses dispositivos permitem, ainda, que processos de corrosão sejam estudados *in-situ*, no entanto, considerando-se que o monitor desenvolvido em estudo anterior (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) apresenta uma série de limitações operacionais e eletrônicas, uma terceira geração do monitor foi desenvolvida neste trabalho.

Esses monitores apresentam sensores de temperatura (T), umidade relativa (UR) e luminosidade, permitindo que os dados sejam correlacionados com as respostas das QCMs. Com o intuito de aumentar as informações sobre a agressividade ambiental das igrejas onde os cupons metálicos foram expostos, foi realizado também o monitoramento de T e UR desses ambientes. No ano de 2013 foram utilizados monitores da segunda geração e no ano de 2014 os da terceira geração, permitindo comparar os desempenhos das duas gerações. É importante destacar que esses estudos da agressividade ambiental e da reatividade desses metais em ambientes tropicais, no contexto de bens culturais, são praticamente inexistentes no Brasil.

Com a finalidade ainda de aumentar a funcionalidade dos monitores baseados em QCMs, foi realizado um estágio de 6 meses no grupo da Profa Dra Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes, na Universidade de Aveiro, em Portugal. Esse grupo de pesquisa é especialista no desenvolvimento de narizes eletrônicos (ENs, *Electronic Noses*) baseados em QCMs e no desenvolvimento de sua instrumentação, sendo que esses dispositivos tem permitido a identificação de diferentes composições ambientais. (GOMES *et al.*, 1996; GOMES *et al.*, 1999; FERNANDES, 2008; FERNANDES *et al.*, 2009)

Destaca-se, ainda, que os museus e igrejas escolhidos para comporem este projeto foram o Museu de Arte Contemporânea da USP (MAC), o Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE), a Igreja de São Francisco e a Igreja dos Freis Carmelitas. Ambos os museus

da USP (MAC¹ e MAE²) e as igrejas (Igreja de São Francisco³ e Igreja dos Freis Carmelitas⁴) foram escolhidos por serem alguns dos mais importantes do país e por serem de fácil acesso, considerando que este projeto foi desenvolvido no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP, São Paulo).

Com o exposto, portanto, a Introdução desta tese segue dividida em:

- 1.1. Química de microambientes museológicos;
- 1.2. Reatividade de Pb com formaldeído, ácido acético e ácido fórmico;
- 1.3. Técnicas de monitoramento ambiental para a conservação de bens culturais;
- 1.4. Monitores ambientais baseados em microbalanças de quartzo (QCMs);
- 1.5. Técnicas de caracterização na investigação de bens culturais.

1.1. Química de microambientes museológicos

A degradação de bens culturais, além de ser um processo natural, pode ser acelerada ou inibida por fatores ambientais como T, UR, luminosidade, composição química (do microambiente e/ou do próprio bem) e presença de microorganismos. Investigações sobre a

¹ Av. Pedro Álvares Cabral, 1301. São Paulo – SP, Ibirapuera. O museu foi criado em 1963 e apresenta obras de artistas como Amedeo Modigliani, Pablo Picasso, Joan Miró, Wassily Kandinsky, Tarsila do Amaral, Anita Malfatti, Emiliano Di Cavalcanti, Alfredo Volpi e Lygia Clark, além de muitas obras de arte italiana do começo do século XX. <http://www.mac.usp.br/mac/>, acessado em 10/11/2013.

² Av. Prof. Almeida Prado, 1466. São Paulo – SP, Cidade Universitária. O museu apresenta cerca de 1.500.000 itens em seu acervo, referentes desde a Europa Paleolítica (dezenas de milhares de anos) até tempos mais modernos (povos indígenas do Brasil). <http://www.nptbr.mae.usp.br/>, acessado em 10/11/2013.

³ Largo de São Francisco, 133. São Paulo – SP, Centro. O Convento de São Francisco foi inaugurado no século XVII (1647), no entanto, a igreja foi muito modificada desde a sua construção, devido, por exemplo, a um incêndio em 1870. Atualmente apresenta altares dourados em estilo barroco, abóbada contendo alegorias da história franciscana e sino do século XVIII. O local também foi habitado por Frei Galvão (Frei Antônio Sant'Ana Galvão, 1739-1822), beatificado pelo Papa João Paulo II em 1998. <http://franciscanos.org.br/?p=1710>, acessado em 10/11/2013.

⁴ Praça Barão do Rio Branco, 16. Santos – SP. A Igreja é datada do século XVI (1599), foi tombada em 1981 (Condephaat) e em 1990 (Condepasa), apresenta altares dourados em estilo barroco e possui 4 grandes obras de Benedito Calixto. A fachada é uma obra incomum no barroco e é revestida de azulejos marianos originais do século XIX. <http://conventodoCarmelitas-santos.blogspot.com.br/1990/08/convento-do-Carmelitas-de-santos.html>, acessado em 10/11/2013.

degradação de bens culturais apresentam, portanto, um forte caráter interdisciplinar, principalmente quando consideradas as ciências ambientais.

Estudos voltados para a conservação preventiva tem atraído cada vez mais interesse, considerando tanto ambientes internos (interior de museus e igrejas, por exemplo) quanto ambientes externos (exterior de museus e igrejas, neste caso). Especificamente para ambientes internos, além dos poluentes encontrados em seu exterior, é comum a presença de poluentes específicos e a presença de maiores concentrações de determinados poluentes (como For, HAc e HFor), o que se deve ao fato dos ambientes interno e externo apresentarem distintas fontes de poluição.

O ar é composto principalmente de N_2 e O_2 , mas frequentemente apresenta outros gases e vapores em sua composição, como, por exemplo, H_2O , O_3 , SO_x , For, outros VOCs e os NO_x em concentrações mais baixas. Em determinadas condições esses gases e vapores podem ser classificados como poluentes, causando, por exemplo, corrosão.

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”. (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). (CETESB, 2009)

Os poluentes comumente encontrados em ambientes externos são: (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, que, 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, além dos poluentes citados para ambientes externos, geralmente 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 e LEE, 2004)
- ácido acético, liberado essencialmente pelas mesmas fontes de ácido fórmico; (THICKETT e LEE, 2004)
- formaldeído, emitido por materiais que apresentam em sua composição resinas como ureia-formaldeído (alguns derivados de madeira, colas, adesivos, alguns

papéis e carpetes), (PIRES e de CARVALHO, 1999) fumaça de tabaco, (LI *et al.*, 2002) alguns materiais de revestimento (como tintas e vernizes), (SALTHAMMER *et al.*, 2010) madeira e seus compósitos, (THICKETT e 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)

- acetaldeído, acetona e glutaraldeído. (PIRES e de CARVALHO, 1999)

Em ambientes internos é comum ainda baixa ventilação, o que favorece o acúmulo de poluentes e, conseqüentemente, a aceleração de processos corrosivos.

Igrejas e museus, em sua maioria, são ambientes que apresentam as características acima mencionadas e com a grande circulação de pessoas que por ali se tem, sejam turistas e/ou religiosos, esses ambientes podem ainda apresentar maior diversidade química em sua composição ambiental. Especificamente no caso de igrejas, pelo fato de se tratarem de ambientes de cultos e tradições, muitas vezes não há interesse (ou possibilidade) de se transformarem esses ambientes em museus, (STOVEL, 2003) tornando-se um local de grande desafio para pesquisas de monitoramento e definição de novas estratégias de conservação preventiva.

No que diz respeito especificamente a poluentes carbonílicos, em países europeus e norte-americanos, principalmente, a preocupação com sua detecção e mitigação em ambientes internos que envolvem bens culturais é recorrente. (IAP, 1998) O primeiro relato da ação de poluentes carbonílicos em bens culturais é datado de 1899, sendo observado seu efeito sobre conchas. (IAP, 1998; RYHL-SVENDSEN, 2006) Desde então avanços significativos nesse campo têm surgido e, nesse sentido, uma pesquisa representando mais de 30.000 instituições, (HERITAGE PRESERVATION, 2005; RYHL-SVENDSEN, 2006) concluiu que a mais

urgente necessidade de instituições dos EUA é o controle ambiental, sendo, na época (2005), encontrado que 47% dessas instituições têm apresentado alguma degradação nas coleções devido à poluição atmosférica.

Diversos trabalhos na literatura têm investigado concentrações de poluentes em ambientes internos de museus e igrejas, (BRIMBLECOMBE, 1990; BRADLEY e THICKETT, 1998; EREMIN, 1998; SCHIEWECK *et al.* 2005; LOUPA *et al.*, 2006; RYHLSVENDSEN, 2006; WOROBIEC *et al.*, 2006; KONTOZOVA-DEUTSCH *et al.*, 2008; KONTOZOVA-DEUTSCH *et al.*, 2011) mas, considerando a diferença significativa das composições químicas e das condições climáticas (T e UR, por exemplo) das atmosferas interna e externa (o que afeta a extensão e a direção com que reações químicas podem se processar), (WESCHLER, 2011) faz-se necessário o monitoramento das variáveis externas junto das internas, permitindo avaliar, por exemplo, troca de fatores entre os ambientes. (LOUPA *et al.*, 2006; WOROBIEC *et al.* 2006; KONTOZOVA-DEUTSCH *et al.* 2008; KONTOZOVA-DEUTSCH *et al.* 2011)

1.2. Reatividade de Pb com formaldeído, ácido acético e ácido fórmico

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 corrosão. (HEUSLER *et al.*, 1989)

O processo de corrosão é um fenômeno complexo que depende de vários fatores como morfologia da superfície (LI e LI, 2006) e composição do material. (BIRD, 1973)

Especificamente sobre metais, simplificada, a corrosão ocorre por um processo eletroquímico no qual o metal sofre oxidação enquanto outra espécie sofre redução; nesse tipo de sistema a presença de um filme eletrolítico é imprescindível. Os produtos a serem formados na superfície metálica dependem essencialmente da sua natureza (composição do metal e de sua camada de corrosão), dos componentes químicos que se encontram no ambiente e de outros fatores como T e UR.

Considerando que o principal foco deste trabalho se concentra na ação de For na corrosão de Pb (na presença de HAc, HFor ou CO₂), destaca-se que esse aldeído (que foi 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 que no estado gasoso reage rapidamente com água formando metileno glicol (HOCH₂OH) e paraformaldeído ((CH₂O)_x, também chamado de polioximetileno, POM), (WALKER, 1933) sendo que a solução aquosa de For é geralmente estabilizada com metanol. Seu espectro vibracional na fase gasosa apresenta bandas em 2782 cm⁻¹ (ν_s C-H), 1746 cm⁻¹ (ν C=O), 2843 cm⁻¹ (ν_{as} C-H), 1167 cm⁻¹ (deformação angular fora do plano e fora de fase), 1500 cm⁻¹ (deformação angular no plano C-H) e 1249 cm⁻¹ (deformação angular fora do plano e em fase). (CLOUTHIERL e RAMSAY, 1983) Paraformaldeído apresenta bandas Raman características em 1493 cm⁻¹ (deformação angular no plano CH₂), 1344 cm⁻¹ (deformação angular fora do plano e fora de fase CH₂), 1091 cm⁻¹ (ν_a(COC) - deformação angular (OCO)), 932 cm⁻¹ (ν_s(COC) + deformação angular fora do plano em fase (CH₂)) e 919 cm⁻¹ (ν_s(COC) – deformação angular δ(OCO) cm⁻¹) (TADOKORO *et al.*, 1963) e metileno glicol em 3435 cm⁻¹ (ν OH), 2991 cm⁻¹ (ν_a CH₂), 2920 cm⁻¹ (ν_s CH₂), 1488 cm⁻¹ (deformação angular no plano fora de fase CH₂), 1453 cm⁻¹ (deformação angular no plano COH), 1412 cm⁻¹ (deformação angular no plano COH), 1316 cm⁻¹ (deformação angular fora do plano e em fase CH₂), 1262 cm⁻¹ (deformação angular fora do plano e fora de fase CH₂), 1111 cm⁻¹

(deformação angular fora do plano e em fase CH_2), 1055 cm^{-1} (v CO), 907 cm^{-1} (v CO), 627 cm^{-1} (deformação angular fora do plano e fora de fase CO), 570 cm^{-1} (deformação angular fora do plano e fora de fase CO), 540 cm^{-1} (deformação angular OCO). (MATSUURA *et al.*, 1980)

Especificamente sobre a reatividade de Pb com For, HAc e HFor, segue abaixo uma divisão entre as ações individuais dos poluentes e as ações considerando suas misturas (efeitos sinérgicos):

- 1.2.1. Ações individuais dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) na corrosão de Pb;
- 1.2.2. Efeitos sinérgicos envolvidos na corrosão de Pb.

1.2.1. Ação individual dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) na corrosão de Pb

A resistência de Pb frente à corrosão atmosférica é explicada pela formação de um filme em sua superfície contendo compostos insolúveis de chumbo, o qual geralmente contém óxido de Pb(II) na forma litargírio (PbO tetragonal, vermelha) e/ou massicote (PbO ortorrômbico, amarela). (GRAEDEL, 1994; BLACK e ALLEN, 1999)

Esse filme protetor que se forma na superfície de um metal quando exposto à atmosfera é chamado de pátina, (BLACK e ALLEN, 1999) contudo, no caso de Pb, quando o filme é exposto a atmosferas contendo, por exemplo, vapores de ácidos orgânicos, seu efeito protetor não é mais eficiente. (ALLEN e BLACK, 2000)

Em mostruários de museus, níveis de HAc de 100 ppb, por exemplo, já são suficientes para gerar corrosão de Pb. (ALLEN e BLACK, 2000) Na presença de HAc 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 ($2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$), além de promover a formação da forma tetragonal de PbO . (ALLEN e BLACK, 2000) Tal mecanismo está de

acordo com o sugerido por Turgoose, (TURGOOSE, 1985) no qual uma camada de carbonato de Pb se forma sobre a de óxido, como será devidamente abordado no item Resultados e Discussão.

Especificamente sobre HAc e HFor na corrosão de Pb, diversos estudos com ambientes simulados têm sido realizados e confirmam, unanimemente, a agressividade dos ácidos. (TETREAULT *et al.*, 2003; NIKLASSON *et al.*, 2004; NIKLASSON *et al.* 2005; NIKLASSON *et al.*, 2007; NIKLASSON *et al.*, 2008)

Em relação à ação corrosiva de For, os riscos da exposição de bens culturais a esse composto foram pioneiramente destacados por Hatchfield e Carpenter, reportando que altos níveis de formaldeído aceleram a corrosão de metais. (HATCHFIELD e CARPENTER, 1986) Especificamente para Pb, no entanto, estudos têm apresentado resultados ambíguos ao mostrar que esse aldeído apresenta tanto uma menor agressividade que HAc e HFor, (BRADLEY e THICKETT, 1998; TETREAULT *et al.*, 2003; NIKLASSON, 2007) quanto uma agressividade comparável à dos ácidos. No último caso, a agressividade foi reportada tanto na presença de agentes oxidantes (RAYCHAUDHURI, 1999; RAYCHAUDHURI e BRIMBLECOMBE, 2000; TETREAULT *et al.*, 2003) quanto na ausência. (EREMIN, 1998) Nesses trabalhos, contudo, pouca atenção foi dada aos processos de degradação e à composição química de seus produtos de corrosão, o que foi mais bem abordado em outros estudos mais recentes. (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014)

1.2.2. Efeitos sinérgicos envolvidos na corrosão de Pb

O entendimento de efeitos sinérgicos na degradação de bens culturais é essencial para sua conservação, pois, embora poluentes atmosféricos considerados separadamente possam

não ter efeitos significativos, quando considerados em conjunto podem ser altamente agressivos.

A aceleração de processos corrosivos devido à sinergia pode envolver, ou não, reações químicas entre os poluentes considerados. No caso em que não há reação entre os poluentes, por exemplo, um poluente A pode não reagir com uma superfície metálica limpa, mas pode reagir com algum produto de corrosão gerado por um poluente B, tornando o processo de degradação muito mais pronunciado. No caso em que há reações químicas entre os poluentes, considerando um caso específico, por exemplo, O_3 pode reagir com NO produzindo NO_2 , o qual pode reagir com mais O_3 produzindo radical nitrato, que por sua vez, quando na ausência de altos níveis de luz, irá se acumular e ser convertido a ácido nítrico, (RYHL-SVENDSEN, 2006) podendo acelerar processos corrosivos. A presença de ozônio pode também, por exemplo, levar à produção de formaldeído pela reação com hidrocarbonetos insaturados e de SO_2 pela reação com H_2S . (WESCHLER, 2000) Ácidos carboxílicos como fórmico e acético podem ser gerados, também, por reações entre O_3 e alceno ou $OH\cdot$ e alceno. (WESCHLER e SHIELDS, 1997)

Considerando especificamente efeitos sinérgicos que envolvam formaldeído na corrosão de Pb, a atenuação do efeito desse composto já foi mostrada quando na presença de H_2O_2 . (RAYCHAUDHURI e BRIMBLECOMBE, 2000)

No caso de misturas de HAc com HFor, (NIKLASSON *et al.*, 2007) já foi observado que a composição química da camada de corrosão formada sobre Pb na presença de ambos os poluentes é diferente da soma das composições químicas formadas pelas ações individuais dos poluentes. Esses resultados, junto de medidas de variação de massa, sugeriram, portanto, a presença de efeito sinérgico.

Tétreault e outros (TETREAULT *et al.*, 2003), em simulações ambientais que continham dois poluentes diferentes (combinações entre HAc, HFor e For), mostraram que na

presença de HFor a capacidade de HAc gerar produtos de corrosão é altamente inibida, fato que foi atribuído à formação de uma camada inibidora no processo de corrosão. Ressalta-se, contudo, que embora Tétreault e outros (TETREAULT *et al.*, 2003) tenham investigado efeitos sinérgicos na corrosão de Pb por For/HAc e For/HFor, pouco se sabe sobre a reatividade da superfície metálica nesses sistemas, bem como sobre a composição dos produtos de corrosão, o que é essencial para a proposição de efetivas estratégias de conservação e restauração.

1.3. Técnicas de monitoramento ambiental para a conservação de bens culturais

O monitoramento ambiental em instituições que abrigam bens culturais é essencial para a conservação de seus bens, por alertar sobre situações de riscos e permitir a implantação de estratégias de conservação preventiva quando necessárias.

Esse monitoramento se baseia, comumente, em medidas quantitativas de parâmetros climáticos (como T, UR e luminosidade) e em medidas quantitativas ou qualitativas de parâmetros atmosféricos (como concentrações de poluentes gasosos e materiais particulados).

Enquanto parâmetros climáticos são usualmente monitorados por termohigrômetros digitais ou termohigrógrafos, os parâmetros atmosféricos podem ser monitorados por uma vasta gama de metodologias, divididas basicamente em três tipos:

1. Amostragem passiva ou ativa (com tubo de difusão, por exemplo) seguidas de análises químicas (como cromatográficas ou espectrofotométricas);
2. Amostragem e quantificação em tempo real por equipamentos específicos;
3. Emprego de dosímetros e indicadores passivos baseados em materiais de sacrifício (BACCI *et al.*, 2008).

Idealmente, o monitoramento da composição química desses ambientes deve resultar em dados contínuos, como no caso do item 2. Esses equipamentos, contudo, são geralmente caros, volumosos e ruidosos, sendo de pouco interesse para o uso em museus, por exemplo.

As metodologias do item 1 são uma boa alternativa, pois são discretas, silenciosas (no caso de amostragem passiva) e, apesar de não fornecerem dados contínuos, os valores gerados de concentração de poluentes são médias das concentrações durante a amostragem. Tem-se, contudo, que os custos envolvidos podem ser bastante elevados, considerando que muitas análises são realizadas desnecessariamente pela comum ausência do conhecimento prévio de sua necessidade.

O emprego de dosímetros e indicadores passivos (item 3), neste sentido, é de especial interesse. Esses dosímetros são expostos ao ambiente e, após sofrerem reações irreversíveis com a atmosfera, seus produtos de reação podem ser relacionados à composição química ambiental, desde que seja conhecida a reatividade do material/dosímetro com diferentes poluentes atmosféricos. Se necessário, agora que já são conhecidos quais poluentes atmosféricos devem ser analisados e sabendo que os mesmos estão presentes no ambiente, as metodologias anteriormente descritas podem ser empregadas para a caracterização quantitativa dos poluentes. Esses dosímetros são pequenos e silenciosos, sendo que seus custos podem ser consideravelmente mais baixos que os das metodologias 1 e 2. Destaca-se, ainda, que quando esses dosímetros são feitos dos mesmos materiais que compõem os bens culturais, por exemplo, suas respostas podem ser usadas para alertar sobre a agressividade do ambiente a determinadas obras de arte.

Especificamente sobre dosímetros na avaliação da agressividade ambiental, os mesmos se diferenciam pelos materiais que os compõem (metal ou filme de têmpera, por exemplo) e pelas metodologias empregadas na identificação de sua reação com o ambiente onde são expostos (detecção visual ou espectroscópica, por exemplo). (BACCI *et al.* 2008) Os

dosímetros mais simples usados em bens culturais são aqueles que mimetizam a ação do ambiente sobre obras de arte. Um exemplo típico são os dosímetros baseados em têmpera, (BACCI *et al.*, 2008) constituídos de fitas contendo têmperas preparadas por receitas originais e que têm por objetivo avaliar a agressividade ambiental a pinturas feitas com esse material. Tais fitas são expostas nas proximidades das obras em questão e as alterações físico-químicas são investigadas no material teste, podendo-se utilizar de metodologias destrutivas para tanto. Outros dosímetros cujos princípios são similares ao descrito acima, são cupons metálicos, de especial interesse neste trabalho e já brevemente abordado na introdução deste capítulo. (NIKlasson *et al.*, 2004; BACCI *et al.*, 2008; BERNARD *et al.*, 2009)

Especificamente para cupons metálicos, técnicas de caracterização como microscopia Raman, espectroscopia de absorção no infravermelho, XRD ou redução eletroquímica têm sido comumente empregadas. (TRANter, 1976; BLACK e ALLEN, 1999; BERNARD *et al.*, 2009) De maneira geral, o emprego de Pb, Cu e Ag é comum pelo fato de muitos bens culturais contê-los em sua composição e ainda pelo fato de cada um desses metais responder distintamente a diferentes composições químicas.

Nesse tipo de dosímetro é necessário considerar duas importantes questões: i) se a metodologia escolhida para avaliar a reação entre o dosímetro e o ambiente for inspeção visual, seguramente o mesmo processo de corrosão já terá ocorrido na obra de arte e também já será visível na obra; ii) para se obter um alerta do processo de degradação antes que este seja visível na obra, é necessário:

- O uso periódico de técnicas de caracterização para investigar a reatividade do dosímetro (antes do processo ser visível, obviamente);
- Ou a substituição do dosímetro por outro material que seja mais sensível ao ambiente do que a própria obra é;

- Ou o uso de alguma outra metodologia que permita alertar reações entre o dosímetro e o ambiente antes que essas sejam visualmente detectáveis.

Sobre a substituição do dosímetro por outro que seja mais sensível ao ambiente do que a própria obra é, tem-se, por exemplo, a possibilidade do uso de indicadores A-D (*Image Permanence Institute*, constituídos de papéis contendo verde de bromocresol que passam da coloração azul para amarela na presença de ácido), que alertam sobre a acidez atmosférica, funcionando como papéis indicadores de pH. Essas alternativas, no entanto, não necessariamente representam a ação do ambiente no processo de degradação de determinadas obras, principalmente quando considerados aspectos sinérgicos que envolvam tanto a composição química da obra quanto a composição química do ambiente.

O uso periódico de técnicas de caracterização para analisar os dosímetros, por outro lado, acaba levando frequentemente a um número desnecessário de investigações (com elevado custo e tempo de trabalho), restando, portanto, o uso de diferentes metodologias que permitam alertar precocemente sobre reações entre o dosímetro e o ambiente.

Metodologias mais recentes para avaliar a reação entre o dosímetro e o ambiente são baseadas no conceito de sistemas de alerta precoce (*early warning systems*), que tem por objetivo alertar sobre a agressividade ambiental a obras de arte muito antes de ser possível a visualização de sua degradação. Exemplos desses dosímetros, especificamente dos voltados para conservação de metais, são aqueles baseados em variações da frequência de oscilação de QCMs ou na variação de resistência elétrica de fios metálicos. (BACCI *et al.*, 2008)

Sensores baseados na variação de resistência elétrica consistem, basicamente, de um fino trilho do metal de interesse (Pb, Cu ou Ag, por exemplo) depositado num material isolante e conectado a um sistema eletrônico que permite medir suas variações de resistência elétrica. À medida que esse trilho metálico reage com o ambiente, mesmo com uma baixa extensão de reação, pode-se observar variação da resistência elétrica permitindo a obtenção de

um alerta precoce da agressividade ambiental. (BACCI *et al.*, 2008) Tem-se, contudo, que falsas respostas podem ser obtidas nesses dispositivos, pois processos de corrosão podem, por exemplo, ocorrer em junções e modificar a resistência numa ordem de grandeza não correspondente à agressividade do meio.

Especificamente sobre dosímetros baseados em QCMs, seu funcionamento baseia-se genericamente na interação do material que recobre as microbalanças com o ambiente no qual essas são expostas. Essa interação leva a reações/interações químicas no filme que recobre a QCM resultando numa variação de massa (sensível mesmo à nanogramas) sobre a mesma e, conseqüentemente, numa diminuição de sua frequência de oscilação. Como resultado, essa variação de frequência permite alertar precocemente sobre a agressividade ambiental. A resposta desses dispositivos é muito mais rápida que a de cupons metálicos e pode ser acompanhada em tempo real, permitindo que análises de caracterização do filme de revestimento (para inferir a composição química ambiental) sejam realizadas somente após a constatação de reação com o ambiente. Além disso, QCMs podem ser revestidas com diferentes materiais pictóricos, não só metais ou materiais condutores ou semicondutores, como no caso dos sensores baseados na variação de resistência elétrica.

Com isso, conforme já discutido, foi desenvolvido um sistema miniaturizado (13 x 5 cm) baseado em QCMs, Figura 1, que permite o monitoramento de T, UR e luminosidade para um melhor entendimento dos processos de degradação identificados em obras de arte. (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) Esse sistema é aqui chamado de monitor, e não dosímetro, porque, além das variações de massa/frequência das QCMs, mede os parâmetros de T, UR e luminosidade. Esse monitor que apresenta 3 QCMs, possui uma série de limitações (que serão oportunamente discutidas) que levaram ao desenvolvimento da terceira geração apresentada neste trabalho. Mais detalhes sobre o funcionamento de QCMs são abordados no item a seguir.

Figura 1 – Monitor miniaturizado (13 x 5 cm) desenvolvido (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) para medir variações de temperatura, umidade relativa, luminosidade e frequência de QCMs revestidas com materiais pictóricos.

1.4. Monitores ambientais baseados em microbalanças de quartzo (QCMs)

QCMs são constituídas de cristais piezelétricos, como um cristal de quartzo, E apresentam a propriedade de gerar um campo elétrico quando submetidos a deformações ou pressões externas ou, ainda, de se deformarem quando neles se aplica um campo elétrico. (VARELA *et al.*, 2000) Ao primeiro efeito é dado o nome de Efeito Piezelétrico Direto e ao segundo de Efeito Piezelétrico Reverso, (VARELA *et al.*, 2000) sendo este último o habitualmente empregado em sensores químicos.

Um sensor químico, segundo a IUPAC, (HULANICKI *et al.*, 1991) é um dispositivo que transforma uma informação química, desde a concentração de um componente específico da amostra até a análise de sua composição total, em um sinal analítico útil, de maneira que essa informação química pode ser obtida através de uma reação química do analito ou de uma propriedade física do sistema.

Como genericamente discutido, cristais piezelétricos vibram a uma determinada frequência quando submetidos a uma diferença de potencial, sendo que essa frequência é modificada quando uma variação de massa ocorre em sua superfície. Por esse motivo, quando envolvidos em ambas as faces por eletrodos metálicos para aplicação de um campo elétrico

(Figura 2), os cristais piezelétricos (se forem de quartzo) são denominados de QCMs (*Quartz Crystal Microbalances*).

Os eletrodos dessas microbalanças podem ser recobertos com compostos químicos de modo que ocorram maiores interações (físicas ou químicas, reversíveis ou não) de espécies gasosas com a superfície da QCM, o que resultará em uma maior variação de massa/frequência de oscilação. As principais vantagens desse tipo de dispositivo é a possibilidade de uso contínuo, a fácil obtenção de resultados e o baixo custo, tanto do sistema quanto das análises.

Figura 2 - Esquema de uma microbalança de cristal piezelétrico de quartzo. Figura modificada de (O'SULLIVAN E GUIBAULT 1999).

Cristais piezelétricos de quartzo são classificados pelo seu ângulo de corte em relação ao eixo do monocristal, sendo os mais comuns o AT (ângulo de corte em relação ao eixo z igual a 35°) e o BT (-45°). O tipo AT é o mais utilizado pelo fato de seu coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero. (VARELA *et al.*, 2000)

Para fins quantitativos, ao se aplicar um determinado campo elétrico sobre um cristal piezelétrico de quartzo, o mesmo vibrará em seu modo de cisalhamento e, quando ocorrer uma variação de massa em sua superfície, sua frequência de vibração sofrerá variação, como representado na equação abaixo. (VARELA *et al.*, 2000; GOMES *et al.*, 2001) Para relacionar as variações de frequências com as variações de massa com mais precisão, o filme precisa

satisfazer a alguns critérios, os quais não serão discutidos aqui por fugir do escopo do trabalho; detalhes podem ser obtidos na referência (VARELA *et al.*, 2000).

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_C\rho_C}} \right) \Delta m = - K\Delta m$$

Δf : variação de frequência de ressonância em Hz;

A: área geométrica piezeletricamente ativa em cm² definida pela projeção dos filmes metálicos depositados sobre o cristal;

f_0 : frequência fundamental do cristal;

μ_C : módulo de cisalhamento;

ρ_C : densidade do quartzo (2,65 g cm⁻²).

Uma vez que o recobrimento químico pode levar à especificidade da microbalança a um determinado analito, a escolha do recobrimento é uma das etapas mais importantes no desenvolvimento desses dispositivos. Diversos trabalhos tem investigado revestimentos que interagem com poluentes gasosos de maneira reversível, tanto física quanto quimicamente, (GOMES *et al.*, 1996; GOMES *et al.*, 1999; FERNANDES e GOMES, 2008; FERNANDES *et al.*, 2009) mas comumente esses estudos não objetivam diretamente a conservação preventiva de bens culturais.

No que diz respeito à conservação, esses dispositivos baseados em QCMs são empregados na forma de dosímetros, considerando-se, geralmente, interações químicas irreversíveis. Odlyha e Thickett, por exemplo, (ODLYHA e THICKETT, 2002) relataram a potencial aplicação de dosímetros baseados em QCMs revestidas com tinta, enquanto Cavicchioli e outros relataram a aplicação com resinas. (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014)

Embora o uso de revestimentos que proporcionem interações reversíveis entre poluentes atmosféricos e QCMs ainda não tenha sido considerado no âmbito de bens culturais, o emprego desses revestimentos em narizes eletrônicos (EN) baseados em microbalanças tem mostrado eficiência na identificação de compostos atmosféricos gasosos. (GOMES *et al.*, 1996; GOMES *et al.*, 1999; JAMES *et al.*, 2005; FERNANDES e GOMES, 2008; FERNANDES *et al.*, 2009)

Considerando que, na prática, encontrar um revestimento que seja específico para um determinado analito/poluinte é uma tarefa bastante improvável, o uso de ENs é muito interessante, pois esses são dispositivos inteligentes que através de um conjunto de sensores químicos, não necessariamente específicos, tentam identificar os analitos de interesse (ou condições ambientais) utilizando de perfis de concentração gerados pelas respostas de cada um dos sensores. (JAMES *et al.*, 2005)

Nesse sentido, portanto, objetivando ampliar as possibilidades do uso de monitores miniaturizados baseados em QCMs, neste trabalho a proposição de um EN foi considerada.

1.5. Técnicas de caracterização na investigação de bens culturais

Especificamente sobre as técnicas de caracterização a serem empregadas na investigação de bens culturais, as mesmas devem ser, idealmente:

1. Não destrutivas ou, no máximo, virtualmente não destrutivas;
2. Não invasivas ou, também no máximo, minimamente invasivas;
3. Específicas, sem gerar resultados ambíguos de composição química.

Preferencialmente, essas técnicas devem também apresentar resoluções laterais de ordem micro ou submicrométrica, principalmente por três razões: i) alguns compostos podem estar presentes em quantidades muito pequenas e quando investigados em escala

macroscópica seus sinais podem ser mascarados, ii) comumente é necessário extrair uma amostra do objeto, a qual deve ter a menor dimensão possível e geralmente apresenta algumas dezenas de micrometros, e iii) esses instrumentos comumente permitem a obtenção de mapas de composição química da amostra que evidenciam onde e como determinadas substâncias são formadas/acumuladas, auxiliando no entendimento da reatividade química do material em questão e também na obtenção de informações de produção da obra.

Apesar de equipamentos portáteis também serem frequentemente usados, esses usualmente sondam áreas macrométricas e as informações geradas são frequentemente limitadas, não só pela baixa resolução lateral atingida, mas também pela baixa resposta óptica ainda inerente a esses instrumentos.

De especial atenção, o item acima citado sobre especificidade química (item 3) remete à necessidade do uso de diferentes técnicas de caracterização na investigação do mesmo sistema, de modo que os resultados se complementem. (BAKKALI *et al.*, ; de RYCK *et al.*, 2003; MAZEL *et al.*, 2007; COTTE *et al.*, 2008; HERRERA *et al.*, 2009) Como exemplo, temos a espectroscopia Raman, a difração de raios X e a espectroscopia de absorção no infravermelho. A primeira é uma técnica de curto alcance, sensível, portanto, a espécies químicas amorfas e cristalinas, mas pode apresentar problemas decorrentes de luminescência ou baixa seção de choque da amostra (que, em alguns casos podem ser contornados por, por exemplo, efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) e *photobleaching*). A segunda (XRD), embora não deve apresentar os problemas referidos ao Raman, é uma técnica de longo alcance que, portanto, exige necessariamente a cristalinidade da amostra e, comumente, disponibilidade de grande quantidade da mesma. Já a espectroscopia de absorção no infravermelho, apesar de ser uma técnica de curto alcance e não sofrer influência de efeitos de luminescência, apresenta a desvantagem de ser sensível à presença de água ou grupos OH,

além de apresentar bandas de combinação e sobretons (que podem complicar a interpretação dos espectros).

Especificamente sobre trabalhos voltados à investigação da corrosão de Pb, resultados tem indicado que a ausência do uso de diferentes técnicas de caracterização num mesmo sistema tem impedido a identificação de determinados compostos e, conseqüentemente, mascarado a ação corrosiva de formaldeído. (de FARIA *et al.*, 2010)

No caso de simulações em ambientes controlados é possível empregar metodologias destrutivas e/ou invasivas com a finalidade de investigar a composição química da camada de corrosão formada sobre os cupons metálicos. É indispensável, no entanto, que essas amostras também sejam investigadas com técnicas de caracterização de interesse da área de bens culturais, para a obtenção de padrões espectrais.

A Tabela 1 (CLARK, 1995) mostra vantagens e desvantagens de algumas técnicas comumente utilizadas em investigações de bens culturais.

Destaca-se que a microscopia Raman se sobressai em vários aspectos nessas investigações. Além da possibilidade de medidas *in situ*, excelente especificidade química, elevada sensibilidade e resolução espacial e baixa susceptibilidade à interferência, a microscopia Raman é uma técnica não destrutiva e não invasiva, que permite a obtenção de espectros em poucos segundos, permite caracterizar tanto compostos cristalinos quanto amorfos e não apresenta problemas associados à presença de moléculas de água/vapor d'água. Essa técnica possibilita ainda, por exemplo, o uso de efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*), do efeito Raman Ressonante e do efeito Raman resolvido no tempo, aumentando as possibilidades de investigação dos bens culturais.

A microscopia Raman é uma técnica de caracterização vibracional cujas intensidades espectrais dependem, essencialmente, da intensidade da radiação incidente na amostra, do número de moléculas sondadas pela radiação incidente, do quadrado da variação de

polarizabilidade com a vibração e da quarta potência da frequência da radiação espalhada. (LONG, 2002; SALA, 2012) Cada espectro vibracional obtido com essa técnica se associa a uma única espécie química, como se fosse uma impressão digital da molécula. Destaca-se que, por exemplo, XRD também permite a obtenção dessa chamada impressão digital, no entanto, diferentemente da microscopia Raman, as posições dos picos dos difratogramas não se relacionam à presença de determinados grupos químicos na amostra, dificultando, por exemplo, a caracterização de compostos cujas naturezas químicas são desconhecidas. Com isso tudo, portanto, neste trabalho as investigações são, em grande parte, focadas no emprego da microscopia Raman, embora diversas outras técnicas tenham sido usadas.

Tabela 1 - Características de algumas técnicas empregadas em estudos de objetos de interesse histórico e cultural. (CLARK, 1995)

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

SEM: *Scanning Electron Microscopy*

XRF: *x-Ray Fluorescence*

XRD: *x-Ray Diffraction*

PIXE: *proton-induced X-ray emission*

PIGE: *particle-induced gamma-ray emission*

IR: *espectroscopia no infravermelho*

UV/VIS: *espectroscopia no ultravioleta/visível*

Há, contudo, também dificuldades no uso da microscopia Raman: 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 e KAMBHAMPATI, 1998) e, como consequência, as bandas Raman são encobertas pela luminescência. Uma das possibilidades, entretanto, de contornar esse problema é a utilização de linhas de excitação com maior comprimento de onda, ou seja, de menor energia. Além disso, em determinados casos essa limitação também pode ser contornada pelo emprego do efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) ou de *photobleaching*.

Considerando ainda que o uso de diferentes técnicas de caracterização é indispensável nesse tipo de investigação, o uso de radiação síncrotron (que não foi discutido na Tabela 1) é de destacado interesse. Embora o uso dessa radiação seja recente em investigações de bens culturais, está se difundindo cada vez mais. (ROBINSON e WALSH, 1993; DOORYHEE *et al.*, 2004; BERTRAND, 2007; CREAGH, 2007; MAZEL *et al.*, 2007; COTTE *et al.*, 2010; BERTRAND *et al.*, 2012; PATTERSON *et al.*, 2013) O aumento da procura por técnicas baseadas em radiação síncrotron se deve ao fato dessas apresentarem vantagens em relação a outras baseadas em equipamentos convencionais de bancada, tais como: i) elevado brilho (muitas ordens de grandeza maior), ii) tunabilidade (do infravermelho distante ao regime de raios X duros) e iii) coerência da radiação. (BERTRAND *et al.*, 2012) Com isso, a obtenção de resultados de melhor qualidade em um intervalo de tempo muito menor se torna possível. (WILLMOTT, 2011; PUGLIERI *et al.*, 2014) Além disso, possibilidade do emprego de técnicas como XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) em laboratórios síncrotron permite também a obtenção de informações do estado de oxidação de determinados elementos e, associado com simulações de modelagem computacional, informações de sua vizinhança.

2. OBJETIVOS

Com o acima exposto, os objetivos gerais e específicos desta se tese são:

2.1. Objetivos Gerais

- 1) Ampliar a compreensão de fatores que contribuem para a aceleração de processos de degradação de bens culturais em ambientes internos;
- 2) Obter informações sobre os mecanismos envolvidos nos processos de degradação nos quais contribuições sinérgicas sejam evidentes;
- 3) Desenvolver e avaliar novas tecnologias para conservação preventiva.

2.2. Objetivos Específicos

- 1) Estudar efeitos sinérgicos de poluentes relacionados a ambientes internos (formaldeído, ácido acético, ácido fórmico e CO₂) na corrosão de Pb;
- 2) Obter informações de processos de corrosão metálica através da caracterização dos cupons de Pb e Cu expostos em igrejas e museus para compará-las com resultados obtidos em atmosferas controladas;
- 3) Monitorar qualitativamente poluentes atmosféricos e, quantitativamente, variações climáticas no interior e exterior de igrejas edificadas em diferentes regiões tropicais e de dois museus com atmosfera interna condicionada;
- 4) Desenvolver e avaliar o uso de sensores miniaturizados, baratos e de fácil manuseio, baseados em QCMs, para detecção de poluentes agressores como metodologia de conservação preventiva.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Considerando os objetivos deste trabalho, este capítulo encontra-se dividido nos itens descritos abaixo. Destaca-se que essa mesma divisão foi usada no item Resultados e Discussão e que a instrumentação, comum a todos os procedimentos descritos no item Material e Métodos, é abordada separadamente neste item de procedimentos experimentais.

3.1. Material e Métodos

3.1.1. Estudos de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb

3.1.2. Síntese e caracterização de diferentes formatos gerados em processos de corrosão de Pb metálico

3.1.3. Avaliação da reatividade de Pb e Cu em diferentes microclimas reais

3.1.4. Synchrotron Infrared Nanospectroscopy (SINS) na investigação de processos de corrosão metálica

3.1.5. Caracterização climática de microambientes e otimização de monitores miniaturizados

3.2. Instrumentação

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Estudos de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb

Cupons de Pb de cerca de 1 mm de espessura (Goodfellow Cambridge Ltd., 99,99+%) foram cortados (0,4 x 0,8 cm) e limpos por procedimento de raspagem com lâminas de bisturi antes da exposição a qualquer ambiente reacional.

Para investigações de sinergia entre For e CO₂, cupons de Pb foram suspensos por fios de Parafilm M (Pechiney Plastic Packaging Co.) dentro de Erlenmeyers de 50 mL contendo solução aquosa de formaldeído 4,0%, a qual gera uma concentração de $1,6 \times 10^2$ ppmv na fase gasosa, (DONG e DASGUPTA 1986) e CO₂ na mesma ordem de concentração (concentração da atmosfera ambiente)⁵, em UR de aproximadamente 100%, gerada pela própria solução aquosa de For, e na temperatura de 25 °C (Figura 3). Os cupons foram mantidos em exposição por 16 dias. Após exposição, mapeamento Raman por ponto foi obtido das superfícies corroídas. Sistemas contendo Pb exposto somente a For $1,6 \times 10^2$ ppmv, ou somente a atmosfera saturada com CO₂, foram avaliados visando comparar o efeito de diferentes composições químicas dos microambientes; neste caso as análises foram feitas por microscopia Raman.

Para investigações de sinergia entre For e HAc, cupons de Pb foram expostos em sistemas similares ao acima descrito, mas expondo-se Pb por 1 dia em atmosferas com UR 100% e contendo For 9 ppmv (formalina 0,36%) em conjunto com HAc 3 ppmv (solução aquosa de HAc 0,13%). (TETREAULT *et al.*, 2003) O mesmo foi feito para HFor, apenas substituindo HAc pelo HFor (3 ppmv, solução aquosa de HFor 0,091%). (TETREAULT *et*

⁵ "<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/>." Acessado em 12 de Novembro de 2014.

al., 2003) Após as exposições, todos os cupons foram investigados por microscopia Raman, visando o mapeamento da superfície corroída.

Figura 3 - Representação do sistema usado para os estudos de corrosão de Pb.

Com a finalidade de se obterem espectros Raman de melhor qualidade dos produtos de corrosão formados nos estudos de sinergia, cupons de Pb também foram expostos a atmosferas contendo (i) For 9 ppmv, ou (ii) HAc 3 ppmv ou (iii) HFor 3 ppmv considerando-se, no entanto, um tempo de exposição de 14 dias e UR 75%. A UR relativa de 75% foi conseguida saturando-se as soluções com NaCl. (DONG e DASGUPTA, 1986; TETREAULT *et al.*, 2003) Esses cupons foram então caracterizados por microscopia Raman, mas não no modo de mapeamento, embora pelo menos 8 pontos de cada cupom tenham sido investigados.

As proporções entre For (9 ppmv) e os ácidos orgânicos (3 ppmv) foram escolhidas de modo que os resultados obtidos pudessem ser comparados com outros reportados na literatura, (TETREAULT *et al.*, 2003; de FARIA *et al.*, 2010) sendo que a concentração de 160 ppmv de For foi escolhida (no caso da sinergia com CO₂) por ser comparável às concentrações de dióxido de carbono em atmosferas ambientes.

3.1.2. Síntese e caracterização de diferentes formiatos gerados em processos de corrosão de Pb metálico

Quatro diferentes formiatos de Pb foram sintetizados hidrotermicamente com procedimentos similares aos empregados na literatura. (MAUCK *et al.*, 2010)

Mauck e outros (MAUCK *et al.*, 2010) prepararam dois diferentes produtos de corrosão de Pb contendo, cada um, ou grupo formiato ou acetato, usando óxido de chumbo e HAc, ou HFor, como precursores. Nessa síntese de formiato, (MAUCK *et al.*, 2010) foi empregada uma proporção de PbO:HCOOH de 1:1 (mol/mol), a qual foi tomada como ponto de partida para o preparo dos formiatos aqui reportados. Posteriormente, foram realizadas modificações nas proporções em mol entre óxido de Pb (ortorrômico, β -PbO) e HFor para o preparo de outros formiatos, como seguem:

- 1) Formiato 1 – PbO:HCOOH (1:2);
- 2) Formiato 2 – PbO:HCOOH (1:1);
- 3) Formiato 3 – PbO:HCOOH (2:1);
- 4) Formiato 4 – PbO:HCOOH (2:1).

Em um copo de Teflon foram adicionados os reagentes abaixo descritos, o qual foi então fechado com tampa também de Teflon e mantido em banho de ultrassom por 20 minutos. Posteriormente, o sistema reacional foi colocado dentro de uma autoclave para permitir o aumento de pressão no sistema. O conjunto foi, então, levado a uma mufla e mantido a 110 °C por 12 h. Os reagentes usados para o preparo dos formiatos foram:

Formiato 1: 0,738 g (3,30 mmol) PbO + 0,700 mL de solução aquosa de HFor 9,44 mol·L⁻¹ (6,60 mmol) + 5,00 mL de água deionizada;

Formiato 2: 0,738 g (3,30 mmol) PbO + 0,700 mL de solução aquosa de HFro 4,72 mol·L⁻¹ (3,30 mmol) + 5,00 mL de água deionizada;

Formiatos 3 e 4: 0,738 g (3,30 mmol) PbO + 0,700 mL de solução aquosa de HFor 2,36 mol·L⁻¹ (1,65 mmol) + 5,00 mL de água deionizada

Após o aquecimento, os conjuntos reacionais foram resfriados lentamente e então abertos. Os produtos de reação foram decantados e secos em dessecador com sílica gel.

Os cristais foram caracterizados por microscopia Raman, FTIR (pastilha de KBr) e SR-XRD (*synchrotron radiation – X ray diffraction*).

3.1.3. Avaliação da reatividade de Pb e Cu em diferentes microclimas reais

De dezembro de 2012 a março de 2013 (parte do verão) e de junho a setembro de 2013 (parte do inverno) cupons metálicos (Pb (Goodfellow Cambridge Ltd., cerca de 1 mm de espessura, 99,99+%) e Cu (Alfa Aesar, 1,0 mm de espessura, 99,999%), 0,4 x 0,8 cm), previamente limpos com escovas de fibra de vidro, foram expostos em duplicata no interior e exterior da Igreja de São Francisco (São Paulo) e da Igreja dos Freis Carmelitas (Santos). Uma vez que o objetivo foi investigar efeitos de poluentes gasosos, os cupons foram montados na posição vertical (em suportes de Teflon[®] construídos especificamente para essa finalidade) a fim de minimizar a deposição de material particulado. Junto dos cupons, foram mantidos monitores miniaturizado (segunda geração) (Cavicchioli, Paiva *et al.* 2014) para o monitoramento de T e UR. A Figura 4 e a Figura 5 mostram os locais onde foram mantidos os cupons e os monitores, ao passo que a Figura 6 mostra detalhes sobre como foram expostos.

Exterior da Igreja de São Francisco

Interior da Igreja de São Francisco

Figura 4 - Fotografia mostrando os locais onde foram colocados os monitores no interior e exterior da Igreja de São Francisco.

Exterior da Igreja dos Freis Carmelitas

Interior da Igreja dos Freis Carmelitas

Figura 5 - Fotografia que mostra os locais onde foram colocados os monitores no interior e exterior da Igreja dos Freis Carmelitas. A fotografia do exterior mostra apenas a fachada, sendo que os monitores foram mantidos em uma varanda nos fundos da Igreja. A seta vermelha indica a Igreja dos Freis Carmelitas, sendo a Igreja da esquerda a da Venerável Ordem Terceira dos Carmelitas.

Figura 6 – Fotografia do conjunto de monitores miniaturizados usados no ano de 2013 junto de um suporte preparado para seu uso. Os monitores usam 2 pilhas do tipo AA como mostrado na Figura 7.

Essa exposição foi repetida no ano de 2014 (dezembro de 2013 a março de 2014 e junho 2014 a setembro de 2014) e, neste caso, o procedimento de limpeza dos cupons foi realizado por raspagem com lâmina de aço em vez de escova de fibra de vidro, por ser mais prático e de menor custo. Este segundo período de monitoramento de T e UR foi feito com os monitores miniaturizado desenvolvidos neste projeto e por isso chamado de terceira geração.

No ano de 2014, além da exposição nas igrejas foram feitas exposições em museus (MAC e MAE). Nos museus, as exposições foram realizadas em suas reservas técnicas: na de pinturas, no caso do MAC, e na RT 02 (que contém materiais variados), no caso do MAE. No exterior do MAC foram realizadas tentativas de exposição, mas a falta de local abrigado e fora do alcance de terceiros prejudicou as exposições e essas não foram consideradas.

Os produtos de corrosão gerados nas superfícies metálicas expostas nas igrejas no ano de 2013 foram analisados por microscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (SEM-EDX), espectroscopia no infravermelho acoplada a um acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR) e microscopia óptica de luz branca.

Os cupons expostos nos museus e igrejas no ano de 2014 foram investigados por microscopia Raman, difração de raios X em equipamento de bancada (XRD), difração de raios X com radiação de Síncrotron (SR-XRD), microscopia no infravermelho (μ -FTIR) e microscopia óptica de luz branca. No caso da exposição feita no verão de 2014, cupons metálicos foram coletados a cada duas semanas para acompanhamento temporal da evolução da camada de corrosão; um número grande de cupons foi exposto de modo que não fosse necessária a remoção para análise, o que poderia interferir nos resultados.

3.1.4. Synchrotron Infrared Nanospectroscopy (SINS) na investigação de processos de corrosão metálica

Uma vez que SINS exige superfícies altamente planas para as análises, por envolver um *setup* de AFM (*Atomic Force Microscopy*) em seu arranjo experimental, filmes de formiato de Pb foram produzidos em lâminas de Si para serem usados como modelos de corrosão metálica.

Diferentes quantidades de Pb foram depositadas (com pelo menos 300 nm de espessura) por *sputtering* sobre lâminas de Si. Essas lâminas foram posteriormente expostas em dessecadores com atmosferas saturadas com HFor e, após 30 minutos de exposição, as superfícies foram analisadas por microscopia Raman para identificar o formiato gerado. Esses filmes de formiato de Pb foram então investigados por SINS.

3.1.5. Caracterização climática de microambientes e otimização de monitores miniaturizados

3.1.5.1. Desenvolvimento da terceira geração de monitores miniaturizados

Uma equipe de engenheiros elétricos, com o apoio da Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária da USP (PRCEU-USP) (no projeto “Sensoriamento da qualidade ambiental e condições climáticas de museus da Universidade de São Paulo através de monitores miniaturizados”, nº 12.1.27272.1.3), projetou e construiu um novo monitor miniaturizado com maior autonomia que os da segunda geração, acoplando, além dos sensores de T, UR e luminosidade, um sensor de movimentação. O dispositivo que antes tinha apenas 3 terminais para QCMs, passou a ter 8. Na Figura 7 são mostrados os dispositivos da primeira (a) e da terceira geração (b).

Mais detalhes sobre o arranjo e a comparação dos dispositivos serão abordados no item de Resultados e Discussão.

Figura 7 – Monitores portáteis utilizados nesta Tese. (a) Segunda geração (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) e (b) Terceira geração, desenvolvido nesta Tese. As dimensões de ambos são aproximadamente iguais.

3.1.5.2. Avaliação de condições climáticas de Igrejas com monitores miniaturizados

Neste Projeto foram realizados monitoramentos de T e UR na Igreja de São Francisco e na Igreja dos Freis Carmelitas. Os locais de onde foram coletados os dados (24 h por dia, realizando-se medidas a cada 30 minutos), são mostrados na Figura 4 e Figura 5.

No ano de 2013 os monitores da segunda geração foram os usados no monitoramento das Igrejas e, como a autonomia de bateria não era grande, as pilhas eram trocadas duas vezes por semana, tanto em São Paulo quanto em Santos.

Após o desenvolvimento da terceira geração de monitores miniaturizados, no ano de 2014 os mesmos foram usados para o monitoramento. Com uma maior autonomia da bateria, as pilhas eram substituídas a cada duas semanas, embora durassem pelo menos três.

3.1.5.3. Desenvolvimento de nariz eletrônico (EN) para avaliação de ambientes que abrigam bens culturais

Diversos revestimentos foram escolhidos, mostrados na Tabela 2, e testados para desenvolver um EN baseado em QCMs; na Tabela 3 são apresentadas as estruturas das porfirinas sintetizadas e cedidas pelo laboratório da Profª. Dra. Maria do Amparo Ferreira Faustino, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro; as estruturas das ftalocianinas não são mostradas porque as aqui usadas são comerciais. Esses revestimentos deveriam, idealmente, apresentar interações reversíveis com os poluentes selecionados (For, HAc, HFor, NO e NO₂); as metodologias empregadas para revestir as QCMs são descritas a seguir. Embora o foco deste projeto seja essencialmente VOCs, também foram considerados no projeto desenvolvido em Aveiro NO e NO₂ por estarem potencialmente presentes em ambientes internos.

Tabela 2 - Revestimentos das QCMs (cujos cristais piezelétricos apresentam corte AT)^a preparados e estudados. As procedências e purezas dos reagentes são descritas no decorrer do texto que segue.

Revestimentos	Δf de revestimento ($f_{\text{sem revestimento}} - f_{\text{com revestimento}}$)	Frequência de oscilação da QCM sem revestimento
Zeólita ETS-10 sobre Silicone	2 kHz (Silicone) + 2 kHz (Zeólita)	10 MHz
Zeólita RbA sobre Silicone	1 kHz (Silicone) + 3 kHz (Zeólita)	10 MHz
Zeólita CsA sobre Silicone	0,01 kHz (Silicone) + 0,01 kHz (Zeólita)	10 MHz
Silicone	2,0 kHz	10 MHz
Triton X-100	1 kHz	10 MHz
Polietilenoglicol 3000 (Polietilenoglicol)	10, 33, 33, 56 e 31 kHz	10, 10, 9, 9 e 9 MHz
Trietanolamina	15 e 14 kHz	9 e 10 MHz
Nafion	72 kHz	10 MHz
N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilenodiamina (THEED)	18 e 2 kHz	10 MHz
Ftalocianina 2,9,16,23-tetra- <i>tert</i> -butil-29H,31H de Cu(II) (FtaloTB)	22, 28, 24, 33 e 29 kHz	9 MHz
[29H,31H-ftalocianinato(2-)-N ²⁹ ,N ³⁰ ,N ³¹ ,N ³²] de magnésio (FtaloMg)	10, 14 e 13 kHz	10 e 9 MHz
[2-formil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato]Ni(II) (Ni-TPP-CHO)	17, 24, 24, 25 e 20 kHz	9 MHz
[2-formil-5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato]Ni(II) (Ni-p-Br-CHO)	17 e 19 kHz	9 MHz
[2-formil-5,10,15,20-tetrakis(4-metoxifenil)porfirinato]Ni(II) (Ni-p-OMe-CHO)	13, 16, 19, 20 e 22 kHz	9 MHz
[5,10,15,20-tetra(4-metoxifenil)porfirinato]Cu(II) (Cu-p-OMe-TPP)	13 kHz	9 MHz
[5,10,15,20-tetrafenilporfirinato]Ni(II) (Ni-TPP)	12, 12, 11, 13 e 10 kHz	9 MHz
5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina (BS-R1)	5 kHz	9 MHz

a: Cristais piezelétricos são classificados pelo ângulo de corte em relação ao eixo do monocristal, sendo que o AT (ângulo de corte em relação ao eixo z igual a 35 °) é o mais utilizado por apresentar coeficiente de dependência com a temperatura praticamente zero.

Tabela 3 – Estruturas das porfirinas utilizadas como revestimentos.**Cu-p-OMe-TPP** **BS-R1** **Ni-TPP** **Ni-TPP-CHO** **Ni-p-Br-CHO** **Ni-p-OMe-CHO**

Para QCM revestida com silicone, silicone Gum Rubber E303 foi depositado sobre ambas as faces dos eletrodos com uma espátula e então espalhado com o auxílio de um pincel.

Para zeólita ETS-10, RbA e CsA, QCMs foram revestidas com silicone Gum Rubber E303 como descrito acima e quantidades de cada uma das zeólitas, cada uma em um cristal, foram depositadas com o auxílio de uma espátula, sendo o excesso removido por um leve fluxo de N_2 . As zeólitas RbA e CsA foram sintetizadas por Gomes e outros, (Gomes, Nogueira *et al.* 2000) substituindo-se o cátion intrazeolítico de zeólitas 3A e 4A (que originalmente apresentam K^+ e Na^+ , nesta mesma ordem) por Rb^+ e Cs^+ , respectivamente.

Para triton X-100, polietilenoglicol, THEED, trietanolamina, ftaloTB e ftaloMg, a deposição foi feita por *spray* com o auxílio de um aerógrafo (Figura 8). Triton X-100 (Merck, produto analítico) foi aplicado sem diluição; polietilenoglicol 3000 (Fluka) e ftaloTB (Aldrich Chem. Co., aproximadamente 97%) foram dissolvidos em clorofórmio; THEED (Fluka, >98%) e trietanolamina (Merck) dissolvidos em acetona; ftaloMg (Aldrich Chem. Co., aproximadamente 90%) foi dissolvida em uma mistura de acetona e tolueno (2:1, v/v).

Figura 8 - Representação de recobrimento de QCM por spray.

Para nafion, Ni-TPP-CHO, Ni-p-Br-CHO, Ni-p-OMe-CHO, Cu-p-OMe-TPP, Ni-TPP e BS-R1, a deposição foi feita sobre ambas as faces das QCMs, com o auxílio de uma micropipeta, diretamente (no caso de nafion 117 Solution – Fluka, aproximadamente 5% em mistura de alcoóis alifáticos e água) ou com o preparo de solução em clorofórmio (no caso das porfirinas).

Após o revestimento das QCMs, as mesmas foram inseridas em um conjunto integrado de 6 osciladores, como representado na Figura 9A. As QCMs revestidas ficaram cada uma dentro de suas células (Figura 9B), que foram conectadas a osciladores, de modo que suas frequências pudessem ser monitoradas simultaneamente. A Figura 9A representa o sistema utilizado, o qual foi integralmente construído por membros do grupo da Profa. Dra. Maria Teresa S. R. Gomes. O fluxo de N_2 foi mantido constante 24 horas por dia e sua vazão controlada por um rotâmetro (cerca de 10 mL min^{-1} , exceto quando declarado de outro modo ao longo deste texto). Amostras gasosas de poluentes, que são descritas a seguir, foram injetadas, interagindo com os revestimentos e sendo arrastadas pelo fluxo de N_2 . Os eletrodos das QCMs eram conectados a um oscilador alimentado por uma fonte de alimentação de 5 V e as frequências de oscilação de cada QCM eram registradas pelo oscilador.

Figura 9 – I) Nariz eletrônico: (a) rotâmetro; (b) porta de injeção; (c) válvula de distribuição; (d) células para as QCMs; (e) oscilador; (f) fonte de alimentação (5 Volts); (g) painel BNC 2121; (h) contador de tempo PXI-6608; (i) computador. II) Célula para as QCMs. (Fernandes 2008)

Os poluentes testados foram HFor (Panreac, produto analítico, 98%), HAc (Panreac, produto analítico), For (Riedel-de Haën, reagente analítico, formalina mínimo 36,5%, 10% de metanol); NO (Praxair, em N₂ com 5083 ppm de NO e <100 ppm de NO₂) e NO₂ (Praxair, em N₂ com 5,3 ppm de NO₂ e < 0,1 ppm de NO).

Os poluentes líquidos à temperatura ambiente (HAc e HFor) ou que se encontravam em solução (For), foram mantidos dentro de um recipiente purgado com N₂ que, com um “dedo frio”, permitia a retirada de amostra sem que a pressão e a composição sofressem variações consideráveis (Figura 10, onde os líquidos ou a solução foram inseridos em ambos os recipientes). Como os poluentes líquidos (ou solução, no caso de For) foram mantidos em um banho a 20 °C, sabendo-se a pressão de vapor de cada um destes, foi possível calcular as respectivas massas injetadas. Para o EN proposto neste trabalho (quinto arranjo mostrado no item 4.5.3), as injeções de vapores de formalina foram realizadas na presença de uma membrana secante de Nafion (Omnifit), para remover a presença de água.

Figura 10 – Frasco utilizado para obtenção de amostras gasosas a partir de líquidos ou soluções. (Fernandes 2008)

3.2. Especificações instrumentais

Espectros Raman foram obtidos em equipamento Renishaw inVia Reflex, equipado com câmera CCD (*charge-coupled device*, 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 focalizadas na amostra por uma objetiva Leica x50 ou x100 (NA 0,75 e 0,85, respectivamente). Nos estudos de produtos de corrosão a potência do laser foi escolhida de maneira a evitar degradação da amostra, ficando sempre abaixo de 0,6 ou 1,2 mW, para as radiações em 632,8 nm e 785 nm, respectivamente.

Espectros Raman foram obtidos também em outro microscópio Raman da Renishaw (System 3000), consistindo de um único monocromador de 25 cm, equipado com uma rede holográfica de 1800 linhas/mm e acoplado a um detector CCD (600 x 400 pixels, Wright) resfriado termoeletricamente. Um microscópio metalúrgico (BH2-UMA) foi usado para focalizar o laser e para coletar a radiação espalhada pela amostra. A potência do laser (632,8 nm – He-Ne, Renishaw) também foi mantida sempre abaixo de 0,6 mW.

Espectros FTIR-ATR foram coletados em um equipamento Bruker, modelo Alpha com óptica de KBr e detector de DTGS (*deuterated triglycine sulfate*), utilizando-se de um acessório também Bruker de única reflexão (Platinum – ATR com cristal de diamante).

Espectros μ -FTIR foram obtidos na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF, no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular) com um espectrômetro Bruker, Vertex, equipado com um microscópio Hyperion 3000 com detectores MCT (*mercury cadmium teluride*) ou FPA (*focal plane array*). Em colaboração com a Bruker da Alemanha, um acessório com objetiva de ângulo rasante também foi empregado.

Difratogramas foram obtidos, no Instituto de Física da USP, em um difratômetro Bruker, modelo D8 Discover, na configuração OP3 (feixe paralelo com Gobel e detector

LYNXEYE de 192 canais) e empregando-se alvo de Cu (K_{α} 1,5418 Å), corrente de 20 mA e voltagem de 40 kV. Os difratogramas foram obtidos com 2Theta sendo variado de 5 a 75°, ângulo de incidência fixado em 5°, passo de 0,05° e tempo de exposição de 5,00 segundos.

Difratogramas SR-XRD (*synchrotron radiation – X ray diffraction*) foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha XRD2 com geometria Bragg-Brentano. A energia do feixe empregado (com tamanho de ca. 0,5x1,0 mm) foi de 8 keV, com comprimento de onda de 1,54885 Å. O detector Mythen empregado, foi mantido 952,256 mm distante da amostra. A varredura feita foi do tipo Theta2Theta (com 2Theta entre 5 e 100°) e passo de 1°. O tempo de exposição foi de 25 segundos, exceto para amostras mantidas em ambiente real (igreja) por 1 ou 4 semanas, quando foi empregado tempo de exposição de 50 segundos, ou para amostras mantidas por 12 semanas no exterior das igrejas, quando foi empregado tempo de 20 segundos.

Imagens SEM dos filmes de formiato de Pb preparados sobre lâminas de Si foram obtidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), num microscópio de alta resolução FEI Quanta 650 FEG (*Field Emission Gun*) equipado com o software AZtec da *Oxford Instruments* e um detector de ETD (*Everhart-Thornley Detector*). A voltagem de aceleração empregada foi de 30 kV, sendo a distância de trabalho de ca. 15 mm.

Experimentos SINS foram conduzidos em equipamento recentemente construído no LNLS o qual será devidamente descrito no item Resultados e Discussão, considerando-se que se trata de uma instrumentação bastante recente.

Para a deposição de chumbo em lâminas de Si, um pulverizador catódico Edwards *Scancoat Six*, com alvos de Pb (99.99+%, Goodfellow Cambridge Ltd.), foi usado. A pressão do plasma foi mantida constante em aproximadamente 0,2 mbar, enquanto o potencial foi

mantido em cerca de 0,75 kV. Diferentes tempos de deposição foram empregados para o preparo de diferentes filmes.

Imagens de microscopia óptica foram obtidas com um estereoscópio Nikon SMZ645 acoplado num sistema de iluminação por fibra óptica Nikon Inc. NI-150.

Os espectros Raman e no FTIR foram analisados usando-se o pacote computacional Grams (*Thermo Sci. Inc.*). Imagens de banda larga obtidas com radiação no infravermelho (s-SNOM) e topográficas obtidas por AFM foram analisadas com um programa de acesso livre, Gwyddion⁶.

⁶ <http://gwyddion.net>

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo Resultados e Discussão desta tese está subdividido como o capítulo Procedimentos Experimentais.

4.1. Estudos de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb

Estudos anteriores (de FARIA *et al.* 2010; PUGLIERI, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014), realizados durante os dois anos precedentes ao início deste trabalho, focaram principalmente no efeito de For na corrosão de Pb, investigando aspectos como o efeito de UR e concentração do poluente em fase gasosa. Esses processos de corrosão foram investigados em simulações com ambientes controlados em laboratório, sendo que é sabido que em ambientes reais, devido à complexidade da composição química ambiental (presença conjunta de diferentes poluentes), efeitos sinérgicos podem se tornar dominantes.

Nesse contexto, portanto, neste item são discutidas investigações realizadas com o objetivo de avaliar efeitos sinérgicos entre For e CO₂, HAc ou HFor. Os resultados e discussão são mostrados separadamente, como seguem:

4.1.1. Sinergia entre formaldeído e CO₂

4.1.2. Sinergia entre formaldeído e ácido acético

4.1.3. Sinergia entre formaldeído e ácido fórmico

Antes de se iniciarem as discussões dos itens separadamente, devem ser destacadas algumas questões gerais sobre simulações de ambientes reais. Os processos de corrosão dependem, além de parâmetros como T, UR e concentração de poluentes, do arranjo experimental, ou seja, se a condição atmosférica se apresenta em fluxo ou estática. Sistemas

que consideram atmosferas em fluxo são melhores para simular ambientes reais abertos (como salas de exposição em museus), ao passo que sistemas que consideram arranjos estáticos são melhores para simular ambientes confinados, tais como mostruários ou até mesmo microambientes de determinadas obras (como o interior de tubos de órgãos ou de esculturas metálicas). Neste trabalho, o uso de atmosferas estáticas foi escolhido principalmente para possibilitar a comparação dos resultados com os de outros trabalhos da literatura. (RAYCHAUDHURI e BRIMBLECOMBE, 2000; TETREAULT *et al.*, 2003; de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014)

Além disso, destaca-se que, comumente, em estudos de corrosão metálica o termo efeito sinérgico refere-se especificamente à observação de efeitos que favorecem ou inibem os processos de corrosão devido à presença conjunta de diferentes poluentes atmosféricos.

Nesse sentido, uma das maneiras de inferir a presença de efeitos sinérgicos em processos de corrosão metálica é a investigação de variações de massa em cupons expostos em ambientes de interesse. Se a variação de massa em um cupom metálico reagindo, simultaneamente, com os poluentes A e B for diferente da soma das variações de massa deste mesmo cupom metálico reagindo com esses poluentes separadamente, pode-se afirmar que há efeito sinérgico no processo corrosivo. Outra maneira de inferir a presença de efeitos sinérgicos, que é a aqui empregada para investigar os sistemas selecionados, é a caracterização da camada de corrosão dos cupons metálicos por, por exemplo, microscopia Raman, e posterior construção de imagens espectroscópicas. No caso da corrosão de Pb, para For (que gera formiatos no processo de corrosão) e CO₂ (que gera carbonatos no processo de corrosão), por exemplo, considerando que formiato de chumbo (como Pb(HCOO)₂) se mantenha estável na camada de corrosão, é esperado que:

- (a) Caso haja efeito sinérgico, ocorra: (i) maior concentração de formiato de Pb em regiões onde há maior concentração de carbonato, ou (ii) menor concentração de formiato em regiões onde há maior concentração de carbonato, ou (iii) a formação de uma fase contendo grupos HCOO^- e CO_3^{2-} em regiões com maior concentração de produtos de corrosão;
- (b) Caso não ocorra efeito sinérgico, ocorra uma distribuição aleatória tanto de formiato quanto de carbonato.

4.1.1. Sinergia entre formaldeído e CO_2

Em investigações anteriores da reatividade de Pb com For realizadas em ambientes simulados em laboratório, (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014) quantidades apreciáveis de CO_2 (concentração ambiente) estiveram presentes, de modo que o conhecimento da existência de efeitos sinérgicos entre esses compostos é de grande interesse.

Esses experimentos anteriormente conduzidos com Pb na presença de For, e consequentemente na presença conjunta de CO_2 , mostraram, através de um processo bastante complexo, que há formação de diferentes formiatos e carbonatos, evidenciando a existência de novas fases e indicando a possível presença de efeitos sinérgicos. Quando considerada a presença somente de CO_2 , como era esperado, apenas a formação de carbonatos foi observada. (PUGLIERI, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014)

Com o intuito de averiguar a existência de sinergia, portanto, após a exposição de cupons de Pb à atmosfera contendo For $1,6 \times 10^2$ ppmv e CO_2 na mesma ordem de concentração, em UR *ca.* 100% por 16 dias, espectros Raman foram obtidos no modo de mapeamento. Considerando-se as bandas características dos estiramentos simétricos dos grupos carbonato e formiato (*ca.* 1050 e *ca.* 1340 cm^{-1} , respectivamente), como será

devidamente discutido, imagens Raman foram construídas através da integração de bandas nessas regiões. A concentração de For foi escolhida de modo que estivesse na mesma ordem de grandeza da concentração de CO₂.⁷

A Figura 11 mostra espectros Raman obtidos de pontos de cupom de Pb contendo formiato (Figura 11a) ou carbonato (Figura 11b). Especificamente para o espectro de formiato, as bandas centradas em 1350, 1376 e 1561 cm⁻¹ são atribuídas respectivamente ao estiramento antisimétrico $\nu(\text{CO}_2^-)$, deformação angular $\delta(\text{CH})$ e estiramento simétrico $\nu(\text{COO}_2^-)$ de íons formiato adsorvidos em PbO, em bom acordo com a literatura, que reporta 1348, 1376 e 1555 cm⁻¹ no caso de formiato adsorvido em hematita. (BUSCA e LORENZELLI, 1980) Destaca-se que esses espectros apresentam baixa relação sinal/ruído principalmente pelo pequeno tempo de exposição do detector CCD à radiação espalhada pela amostra e pelo modo de aquisição dos espectros (*streamline*), que foram necessários para a obtenção de um número grande de dados (*ca.* 138 mil espectros) dentro de um intervalo de tempo experimentalmente aceitável (*ca.* 12h).

A Figura 12 mostra imagem de luz branca (a) e imagem Raman de carbonato (b, em verde) junto de formiato (b, em vermelho), sendo possível observar que a contribuição de carbonato na superfície é muito maior que a de formiato. Fica nítido também que não há correlação entre as concentrações de carbonato e de formiato nas regiões que contêm maiores quantidades de produtos de corrosão, indicando a ausência de sinergia nesse sistema. Como a concentração de For utilizada era da mesma ordem da de CO₂ e essas duas substâncias contribuem de modo independente para a corrosão do metal (Figura 12), a composição da camada de corrosão reflete a cinética e a termodinâmica da ação dessas duas substâncias. Investigações anteriores já haviam mostrado que For não reage significativamente com carbonato de chumbo, (de FARIA *et al.*, 2010) mas o faz com PbO, sugerindo que a oxidação

⁷ <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/>. Acessado em 12 de Novembro de 2014.

do aldeído ocorre na superfície oxidada do metal. Os resultados estão de acordo também com mecanismos propostos para a ação de CO_2 , que se dá ao sofrer hidrólise na interfase aquosa da superfície metálica, acidificando o meio e levando à formação de carbonatos (principalmente cerusita, hidrocerusita e plumbonacrita). (GRAEDEL, 1994) Sugere-se, com isso, que a observação de novas fases envolvendo grupos formiatos e carbonatos em experimentos de Pb na presença de For e CO_2 , neste e em outros trabalhos, (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014) se deva a processos que não envolvem sinergia.

Figura 11 - Espectros Raman (632,8 nm) obtidos de dois pontos distintos do cupom de Pb na investigação da sinergia entre formaldeído e CO_2 contendo formiato (a) ou carbonato de Pb (b). A exposição foi conduzida em atmosfera contendo formaldeído $1,6 \times 10^2$ ppmv e CO_2 na mesma ordem de concentração, em *ca.*UR 100% por 16 dias.

Figura 12 – Imagem de luz branca (a) e imagens Raman de carbonato (b-verde, construída com a área da banda em cerca de 1050 cm^{-1} , característica do estiramento simétrico C-O) e de formiato (b-vermelho, construída com as áreas das bandas presentes na região de 1340 a 1570 cm^{-1} , que compreende bandas características do estiramento antissimétrico $\nu(\text{CO}_2^-)$, deformação angular $\delta(\text{CH})$ e estiramento simétrico $\nu(\text{CO}_2^-)$ do íons formiato) do cupom de Pb corroído.

Esses resultados, junto de outros da literatura, (GRAEDEL, 1994; BLACK E ALLEN, 1999; ALLEN E BLACK 2000; NIKLASSON *et al.*, 2005; NIKLASSON, 2007; NIKLASSON *et al.*, 2007; PUGLIERI 2010) permitiram a proposição dos processos de reatividade entre Pb e For ou Pb, For e CO_2 mostrados, respectivamente na Figura 13a e Figura 13b.

Figura 13 - Representação esquemática dos possíveis processos envolvidos na corrosão de Pb quando considerada a presença de formaldeído, somente (a) ou formaldeído junto de CO_2 (b).

A resistência de Pb frente à corrosão é explicada pela formação de uma camada passivante de óxido, geralmente de Pb(II) (litargírio (PbO tetragonal, forma vermelha) e massicote (PbO ortorrômbico, forma amarela)), (BLACK e ALLEN, 1999) em sua superfície.

Quando esse filme de óxido é exposto a atmosferas ácidas, por exemplo, seu efeito protetor não é mais eficiente, como sugere a Figura 14 (diagrama de Pourbaix para o sistema Pb-H₂O a 25 °C calculado para uma concentração de chumbo dissolvido de 1 μmol·dm⁻³). Em atmosferas contendo CO₂, por exemplo, devido à formação de H₂CO₃ no filme aquoso adsorvido na superfície metálica (equação abaixo), ocorrerá diminuição de pH e a camada de óxido será solubilizada. (GRAEDEL, 1994)

Figura 14 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb-H₂O a 25 °C calculado para uma concentração de chumbo dissolvido de 1 μmol L⁻¹. As linhas pontilhadas indicam as condições limites dentro das quais água é estável. Figura extraída de (GRAEDEL; 1994).

Quando a presença de For é considerada, após sua solubilização no filme d'água íons HCOO⁻ podem ser gerados pela oxidação do aldeído na superfície de PbO (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014). Esses íons formiato podem ainda formar HCO₃⁻ como ilustrado na equação abaixo.

O diagrama de Pourbaix para essa transformação é mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Carbonato-H₂O a 25 °C, mostrando predominância relativa de formaldeído e carbonatos. Figura extraída de (BINDRA E WHITE, 1990).

A presença de íons formiato levam à geração de formiato de chumbo (Pb(HCOO)₂), que é consideravelmente solúvel em água, como mostram as constantes de equilíbrio das respectivas equações químicas a seguir. (NIKLISSON *et al.*, 2005)

Esse e outros tipos de formiatos gerados (que também podem ser solúveis), permitem o estabelecimento de equilíbrios e liberam mais íons formiato para o filme aquoso.

Íons Pb^{2+} , por sua vez, são gerados, além do processo de solubilização de PbO , em um processo eletroquímico através do contato da superfície de Pb (exposta nas etapas iniciais do processo de corrosão ou por defeitos presentes na superfície corroída) com o filme de água adsorvido: (NIKlasson *et al.*, 2005; NIKlasson *et al.*, 2007)

Nesse processo íons OH^- podem ser gerados:

Esses íons metálicos podem reagir com íons HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- ou $HCOO^-$, por exemplo, levando à formação de diferentes carbonatos, óxidos e formiatos:

Outras diferentes fases com estruturas ainda não bem elucidadas como, por exemplo, as identificadas nestes estudos e em outros, (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014) podem também se formar e são genericamente ilustradas a seguir.

4.1.2. Sinergia entre formaldeído e ácido acético

Tétreault e outros (TETREAULT *et al.*, 2003), utilizando medidas de variação de massa, microscopia óptica, SEM, XRD e XPS, realizaram simulações ambientais com condições estáticas para investigar processos de corrosão de Pb (em UR 75%) por HAc, HFor ou For ou, ainda, por suas combinações. Especificamente quando considerada a presença conjunta de For $0,6 \pm 0,1$ ppmv e HAc $0,2 \pm 0,1$ ppmv, a variação de massa observada foi de $37 \pm 5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, enquanto as variações de massa observadas para os poluentes separados foram, respectivamente, $0,2 \pm 0,1$ e $23 \pm 5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Esses resultados mostram que a soma das variações de massa observadas nos processos de corrosão gerados pelos poluentes separados é consideravelmente menor que o valor observado quando os poluentes estão em conjunto, sugerindo a presença de sinergia. Como já discutido, embora a existência de sinergia neste sistema já tenha sido reportada, pouco se sabe sobre a reatividade da superfície metálica nesses sistemas e sobre a composição dos produtos de corrosão.

Nesse contexto, inicialmente, foram conduzidos experimentos nos quais cupons de Pb foram expostos por 14 dias em atmosferas de UR 75% e temperatura ambiente (25°C), contendo: i) apenas For 9 ppm, ii) apenas HAc 3 ppm ou iii) For 9 ppm junto de HAc 3 ppm. O longo tempo de exposição nessas condições agressivas e maior concentração dos poluentes permitiram que grandes quantidades de produtos de corrosão fossem geradas, proporcionando a obtenção de espectros Raman com boa relação sinal/ruído. A Figura 16 mostra espectros Raman médios (soma dos espectros obtidos em diferentes pontos) obtidos desses cupons, deixando evidente que a composição química da camada de corrosão formada sobre Pb na presença conjunta de For/HAc é substancialmente diferente da soma das composições químicas produzidas pelos poluentes separados. A Tabela 4 mostra as posições das bandas

identificadas nos espectros, sendo que, genericamente, bandas presentes na região de baixa frequência (abaixo de 400 cm^{-1}) podem ser atribuídas a modos de rede, na região de *ca.* $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ a $\nu(\text{CH})$, na região de *ca.* $1330\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ a $\nu(\text{OCO})$ e $\delta(\text{OCO})$, na região de *ca.* $1050\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ a δ fora do plano e $\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$ e na região de *ca.* $910\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ a $\nu(\text{C-C})$.

Na Figura 16, é nítida uma maior contribuição de bandas de óxidos de Pb (litargírio (147 e 339 cm^{-1}) ou massicote (142 e 285 cm^{-1})) quando considerada somente a presença de HAc. Duas possíveis hipóteses para explicar tal observação são: i) centros com grande concentração de óxidos foram acidentalmente priorizados na escolha aleatória dos pontos investigados no cupom, e ii) há formação de maior quantidade de óxidos de Pb quando o metal é exposto somente a HAc. Para elucidar essa questão, novos experimentos foram conduzidos expondo-se Pb em atmosferas contendo (i) For 9 ppm, ou (ii) HAc 3 ppm ou (iii) For 9 ppm junto de HAc 3 ppm, mas empregando-se UR 100% para acelerar o processo de corrosão e permitir menor tempo de exposição (1 dia em vez de 14).

Figura 16 - Espectros Raman médios (785 nm) de cupons de Pb expostos por 14 dias em atmosfera de UR 75% contendo: formaldeído 9 ppm (a), ácido acético 3 ppm (b) e formaldeído 9 ppm em conjunto com ácido acético 3 ppm (c). A figura mostra o espectro 100 a 3200 cm⁻¹ (A) e uma região expandida (B, dos modos vibracionais de interesse) para melhor visualização.

Tabela 4 – Posições (cm^{-1}) das principais bandas nos espectros Raman médios de produtos de corrosão formados durante a exposição de Pb em atmosferas contendo formaldeído, ácido acético ou formaldeído/ácido acético. Os experimentos foram conduzidos em UR 100% e temperatura ambiente (*ca.* 25 °C) por 14 dias.

Formaldeído	Ácido Acético	Formaldeído + Ácido Acético
	148	
	163	
	173	
191	186	186
	216	
274	289	
312		
330	340	328
394	385	390
	425	434
450	451	
491	477	
	613	611
	650	656
667	666	
681	680	681
704		
761		761
		848
		867
	913	
	928	928
1051	1051	1051
1056	1056	1056
		1332
		1337
1342	1348	1348
1357		
1383	1389	
	1410	1403
	1423	1436
		1530
1556		1551
1684		
		2088
		2684
2766		2785
	2928	2922

A Figura 17 mostra imagens de luz branca obtidas desses cupons de Pb com exposição de 1 dia, deixando evidente, portanto, que na superfície exposta somente a HAc (Figura 17b) há formação maior, e localizada, de óxido de Pb (pontos laranjas/amarelados). Os resultados foram confirmados pela obtenção de espectros Raman das distintas regiões da camada de corrosão e sugerem que a hipótese (ii) é a verdadeira. De fato, esse achado corrobora o mecanismo proposto por Allen e Black, (ALLEN e BLACK, 2000) Figura 18, no qual acetato de Pb é transformado em PbO e HAc.

Essa diferença de composição química encontrada nas camadas de corrosão, no entanto, não confirma a existência de sinergia entre For e HAc. Com isso, e objetivando obter informações a respeito da distribuição/reactividade dos compostos na camada de corrosão, foi feito o uso de imagens Raman. De modo a permitir a observação de regiões mais e menos corroídas nos cupons metálicos, imagens Raman foram construídas utilizando-se dos cupons de Pb expostos por apenas 1 dia, em UR 100%, a For 9 ppmv junto de HAc 3 ppmv.

A Figura 19, de um cupom de Pb exposto em atmosfera contendo HAc/For, mostra sua imagem de luz branca (Figura 19a) e suas respectivas imagens Raman referentes à contribuição do acetato do Pb gerado pela ação de HAc (Figura 19b), do acetato de Pb gerado pela ação conjunta de For/HAc (Figura 19c) e de carbonato(s) de Pb (Figura 19d); a Figura 19e mostra a combinação de todas essas imagens Raman. Destaca-se que os mencionados acetatos gerados pela ação de HAc e pela ação de For/HAc, são aqueles já discutidos e cujos espectros Raman são mostrados na Figura 16. A construção dessas imagens Raman foi realizada utilizando-se do método estatístico DCLS (*Direct Classical Least Squares*). Nesse método, combinações lineares dos espectros mostrados na Figura 16 foram feitas na tentativa de explicar cada um dos espectros obtidos dos diversos pontos da superfície do cupom da Figura 19. Atribuindo uma coloração para cada um desses componentes químicos, foi possível construir as imagens espectroscópicas.

Figura 17 - Imagens de luz branca de cupons de Pb expostos por 1 dia em atmosferas de UR 100% contendo: formaldeído 9 ppm (a), ácido acético 3 ppm (b) e formaldeído 9 ppm em conjunto com ácido acético 3 ppm (c). (a) e (c) apresentam escalas de 200 vs 200 μm , enquanto (b) apresenta escala de 200 vs 500 μm (x vs y).

Figura 18 - Representação esquemática do processo da formação de pátina em Pb na presença de ácido acético (figura adaptada de (ALLEN E BLACK, 2000)).

Comparando-se a imagem de luz branca com as imagens Raman (Figura 19), fica claro que a presença de carbonato se concentrou em áreas com menor formação de produtos de corrosão. Já as duas formas de acetato (correspondentes à Figura 16b e à Figura 16c), são observadas nas regiões onde a corrosão foi mais pronunciada. Apesar de ser nítido que regiões com maiores quantidades de um acetato (aquele característico da ação de HAc, por exemplo) não coincidem com regiões que apresentam maiores quantidades do outro acetato, não há indícios de que haja maior corrosão em áreas que contêm um ou outro acetato.

Ainda na Figura 19, ressalta-se que as imagens espectroscópicas foram construídas de modo a evidenciar as regiões onde há maior concentração de cada uma das espécies (acetatos e carbonato(s)), sendo que determinadas áreas das regiões que representam um acetato também contêm o outro tipo de acetato.

Figura 19 - Imagem de luz branca (a) e imagens Raman características de acetato de Pb gerado pela ação de ácido acético (b), acetato de Pb gerado pela ação de ácido acético em conjunto de formaldeído (c) e carbonato (d) obtidas de um cupom de Pb exposto por 24h em atmosfera 100% UR e concentração 3 ppm de ácido acético e 9 ppm de formaldeído. A Fig. e é a combinação das Fig. a-d. Cada Fig. tem uma área de cerca de 1 x 1 mm e as barras de escala vertical e horizontal representam 200 e 100 μm , respectivamente.

Tendo em vista os resultados obtidos nestes experimentos e outros reportados na literatura, os esquemas de reatividade entre Pb e HAc ou For/HAc, mostrados na Figura 20, foram propostos.

Figura 20 - Representação esquemática dos possíveis processos envolvidos na corrosão de Pb quando na presença de formaldeído e CO₂ (a) ou na presença conjunta de formaldeído, CO₂ e ácido acético (b). Novos acetatos são aqueles que contêm grupos acetato e formiato.

Para HAc na ausência de For, é sugerido que, como no caso de For e CO₂, ocorra dissolução de PbO pela acidificação do meio reacional (Figura 14) e um processo de corrosão eletroquímica gerando Pb²⁺ e OH⁻ também é esperado. A presença de CH₃COO⁻ leva à formação de acetato de chumbo na camada de corrosão, mas devido à solubilidade desse composto ($K_1 = 10^{2,33} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}$; $K_2 = 10^{3,60} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2}$), o processo de corrosão se torna ainda mais intenso, gerando α e β -PbO, plumbonacrita (Pb₁₀O(OH)₆(CO₃)₆) e óxido acetato

hidratado de chumbo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$), conforme se mostra nas equações a seguir.

(NIKLAASSON *et al.*, 2005)

Como já discutido também na Figura 18, a camada de corrosão formada na presença de HAc pode ser convertida em carbonato básico de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e acetato básico de chumbo ($\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})$). (ALLEN E BLACK, 2000) Esse mecanismo está de acordo também com o sugerido por Turgoose, (TURGOOSE, 1985) Figura 21, no qual uma camada de carbonato de Pb se forma sobre a de óxido e, 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 21 - Esquema de corrosão de Pb por ácidos orgânicos (figura adaptada de (TURGOOSE, 1985)).

Quando abordada a presença de HAc junto de For, observou-se que a ação do aldeído é altamente favorecida na presença do ácido, principalmente quando comparados os resultados deste item com os do item 4.1.1 (mais especificamente, a Figura 12 e a Figura 19). Esse favorecimento se deve, como sugerem os resultados, ao fato de HAc produzir acetatos na superfície de Pb, os quais posteriormente levam à formação de óxidos. Como consequência, a ação de For é favorecida na corrosão do metal (Figura 20b) por conta de sua reação com PbO, que agora está mais disponível na superfície. A presença de outros íons, incluindo íons acetato, leva à formação de compostos contendo grupos formiato e acetato. Essa proposição é ilustrada na Figura 20b e explica o porquê da formação localizada de PbO, antes observada em cupons expostos a HAc (Figura 17b), já não é mais observada em cupons expostos à mistura HAc/For (Figura 17c).

Destaca-se, ainda, que, considerando a presença de equilíbrios químicos e de íons dispersos em solução, é esperada também a precipitação desses novos compostos (que contêm grupos formiato e acetato) no filme aquoso, como ilustra genericamente a equação a seguir.

4.1.3. Sinergia entre formaldeído e ácido fórmico

Em trabalho conduzido por Tétreault e outros, (TETREAULT *et al.*, 2003) cupons de Pb foram expostos a atmosferas contendo HFor ($0,2 \pm 0,1$ ppm) junto de For ($0,6 \pm 0,1$ ppm), em UR 75%, sendo observada variação de massa de $1,24 \pm 0,04 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Quando os poluentes foram considerados separadamente, foi observada variação de $0,2 \pm 0,1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ em cupons de Pb expostos a For e de $1,2 \pm 0,9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ em cupons expostos a HFor. Esses resultados, segundo

os autores, sugerem que For na presença de HFor não contribui significativamente no processo de corrosão, sugerindo que, particularmente, não há efeitos sinérgicos associados a esse sistema. Tem-se, contudo, como já ressaltado, que pouco se sabe sobre a reatividade da superfície metálica nesses sistemas e sobre a composição dos produtos de corrosão.

Nesse contexto, assim como feito para o sistema For/HAc, para o sistema For/HFor inicialmente foram conduzidos experimentos nos quais cupons de Pb foram expostos por 14 dias em atmosferas de UR 75% e temperatura ambiente (25 °C), contendo: i) apenas For 9 ppm, ii) apenas HFor 3 ppm ou iii) For 9 ppm junto de Hfor 3 ppm. Assim como no caso de For/HAc, o longo tempo de exposição nessas condições mais agressivas foi escolhido para permitir que grandes quantidades de produtos de corrosão fossem geradas, proporcionando a obtenção de espectros Raman com boa relação sinal/ruído.

Após investigações por microscopia Raman (Figura 22) dos cupons de Pb expostos nas atmosferas acima descritas, observou-se que os mesmos produtos de corrosão formados em cupons expostos a HFor (Figura 22b) foram formados em cupons expostos a HFor/For (Figura 22c). Embora sejam observadas modificações nas intensidades relativas das bandas Raman em 1342 e 1359 cm^{-1} nos espectros da Figura 22b (HFor) e da Figura 22c (HFor/For), ressalta-se que os espectros mostrados são espectros Raman médios e não espectros individuais. Quando considerados os espectros Raman individuais desses dois sistemas (HFor e HFor/For), as mesmas variações de intensidade que ocorrem nos espectros de um ocorrem também nos espectros do outro. Destaca-se, ainda, que alguns dos espectros Raman obtidos de cupons expostos nesses dois sistemas (HFor e HFor/For) são bastante similares àqueles obtidos no sistema contendo apenas For, de modo que, como os produtos de corrosão não puderam ser diferenciados, não se pôde usar os resultados para indicar a presença ou não de efeitos sinérgicos.

Figura 22 - Espectros Raman médios (785 nm) de cupons de Pb expostos por 14 dias em atmosfera de UR 100% contendo: formaldeído 9 ppm (a), ácido fórmico 3 ppm (b) e formaldeído 9 ppm / ácido fórmico 3 ppm (c).

Assim como nos casos anteriores, a acidificação do filme aquoso adsorvido na superfície de Pb deve levar à solubilização de óxido metálico (liberando Pb^{2+}) e reações eletroquímicas devem levar à formação de íons Pb^{2+} e OH^- . Quando considerada a ação de HFor sozinho, íons formiato devem ser liberados no filme aquoso e espera-se que as reações abaixo descritas ocorram, sendo que neste caso íons Pb^{2+} também podem ser gerados pela ação do ácido. (NIKLASSON *et al.*, 2005) Para For atuando sozinho na corrosão de Pb, sua reatividade já foi discutida no item 4.1.1, Figura 13a.

Os resultados obtidos nos experimentos deste item de sinergia, junto dos outros anteriormente conduzidos no grupo, (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014) aumentaram significativamente o entendimento da reatividade de Pb com For na presença de CO₂, HAc ou HFor em simulações de ambientes que abrigam bens culturais.

Nos sistemas reacionais contendo For e CO₂, foi observada majoritariamente a competição entre os poluentes para a produção de, respectivamente, formiatos ou carbonatos de Pb, sendo que a reação entre For e carbonato é desprezível. Em termos práticos, estes resultados sugerem que se um bem cultural feito de Pb apresentar uma camada de corrosão composta majoritariamente por carbonatos, o mesmo deve ser mais resistente a atmosferas contendo For do que outro bem que contenha uma camada predominantemente composta por, por exemplo, PbO, pelo fato deste último composto ser reativo com For. Este fato é de relevante importância porque cada objeto artístico deve ser tratado individualmente na adoção de metodologias e estratégias de conservação e restauração, de modo que se torna possível determinar quais objetos de uma determinada coleção precisam ter cuidados específicos durante sua exposição e armazenamento. Nota-se, contudo, que comumente For está presente no ambiente junto de HAc ou HFor, porque muitas vezes esses compostos são provenientes da mesma fonte de poluição. Com a presença desses ácidos, a camada de carbonatos pode ser dissolvida pela acidificação do meio e o objeto passa a não estar mais protegido, nem frente à ação de For, nem frente à ação dos ácidos orgânicos. Com isso, é importante destacar, portanto, que estes resultados não sugerem que filmes de carbonatos devam ser formados em objetos de Pb como metodologia para sua conservação.

No caso do sistema For/HAc, os resultados sugeriram que a presença de HAc (ou acetato) leva ao aumento da quantidade de PbO na superfície metálica e, com isso, favorece a ação de For na corrosão de Pb, por disponibilizar mais óxido para sua reação. Isso aponta para o fato de que ambientes que contenham For/HAc devem ser mais agressivos a objetos de Pb

do que ambientes que contenham apenas For ou HAc, pois embora os poluentes separados sejam agressivos ao metal, a sinergia associada à sua mistura favorece o processo de corrosão. Além disso, com esses resultados, espera-se que objetos de Pb que contenham majoritariamente acetatos em suas camadas de corrosão sejam bastante susceptíveis à ação de For, se considerado que esses acetatos podem levar à maior presença de PbO na superfície do metal. Destaca-se, contudo, que se acetatos são identificados em camadas de corrosão de Pb, isto já sugere a presença de HAc na atmosfera e indica que estratégias de conservação precisam ser adotadas no ambiente em questão.

Para o sistema For/HFor, como os produtos de corrosão gerados por ambos os poluentes e por suas misturas são pouco diferenciáveis, os resultados não permitiram inferir a presença ou não de efeitos sinérgicos.

Mais genericamente, estes resultados evidenciaram o aumento da complexidade química nas camadas de corrosão à medida que mais poluentes foram considerados, ou seja, à medida que os sistemas foram aproximados de condições reais. Essa complexidade foi marcada pela produção de diferentes formiatos de Pb evidenciando a necessidade de maiores investigações sobre a presença conjunta de diferentes poluentes (efeitos sinérgicos) na corrosão do metal.

Alguns desses formiatos já haviam sido identificados em bens culturais, validando os resultados obtidos nas simulações, mas outros não. Com o objetivo, portanto, de melhor validar os resultados obtidos nas simulações ambientais e obter mais informações acerca da reatividade e efeitos sinérgicos na corrosão de Pb, cupons do metal foram expostos em igrejas e museus para posterior caracterização (item 4.3). Antes da discussão da caracterização desses cupons, contudo, no item a seguir (item 4.2) são mostrados resultados e discussão da síntese e da caracterização dos formiatos identificados nos ensaios controlados. Esses compostos foram preparados e investigados, principalmente, pela escassez de informações sobre suas estruturas

e composição na literatura, gerando resultados para melhores caracterizações de bens culturais e fornecendo mais informações (rotas sintéticas, por exemplo) para futuras investigações da reatividade das camadas de corrosão.

4.2. Síntese e caracterização de diferentes formiatos gerados em processos de corrosão de Pb metálico

Como mencionado no item Procedimentos Experimentais, quatro diferentes formiatos de Pb foram sintetizados por sínteses hidrotérmicas. Variando-se proporções entre óxido de Pb (ortorrômbico, β -PbO) e HFor, foram preparados os seguintes compostos:

- 1) formiato 1 – PbO: HFor (1:2, mol/mol);
- 2) formiato 2 – PbO: HFor (1:1, mol/mol);
- 3) formiatos 3 e 4 – PbO: HFor (2:1, mol/mol);

Formiato 1 foi obtido como único produto de reação, gerando cristais milimétricos. Formiato 2 foi obtido numa mistura de vários outros compostos, sendo que dois cristais milimétricos foram isolados para caracterização. Formiatos 3 e 4 foram obtidos na mesma síntese, na forma de cristais micrométricos.

À medida que a proporção entre PbO/ HFor foi variada (0,5, 1 e 2), diferentes tipos de formiatos foram gerados. A Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26 mostram, separadamente, os espectros Raman dos quatro formiatos obtidos nas sínteses hidrotérmicas, sendo que a Tabela 5 mostra suas respectivas posições de bandas. Nessas figuras são mostrados espectros Raman de diferentes orientações cristalinas (paralela ou perpendicular ao eixo de crescimento do cristal). Nos espectros Raman dos formiatos 3 e 4 foi observado um fundo de luminescência cuja origem é desconhecida.

Os formiatos 1, 3 e 4 já foram detectados em trabalhos anteriores durante a exposição de Pb (considerando-se experimentos em condições controladas) a atmosferas contendo For ou HFor. (de FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014) Formiato 2, apesar de não ter sido detectado nos experimentos de corrosão metálica citados, já foi detectado em outras investigações. (de FARIA, 2008)

Figura 23 - Espectros Raman (785 nm) obtidos de um cristal de formiato 1 (PbO:HFor (1:2, mol/mol)) em suas orientações paralela e perpendicular ao eixo de crescimento. Espectros obtidos com objetiva de 50x e potência da radiação laser incidente na amostra de 1,2 mW.

Figura 24 - Espectros Raman (632,8 nm) obtidos de um cristal de formiato 2 (PbO:HFor (1:1, mol/mol)) em suas orientações paralela e perpendicular ao eixo de crescimento. Espectros obtidos com objetiva de 50x e potência da radiação laser incidente na amostra de 0,6 mW.

Figura 25 - Espectros Raman (632,8 nm) obtidos de um cristal de formiato 3 (PbO:HFor (2:1, mol/mol)) em suas orientações paralela e perpendicular ao eixo de crescimento. Espectros obtidos com objetiva de 50x e potência da radiação laser incidente na amostra de 0,6 mW.

Figura 26 - Espectros Raman (632,8 nm) obtidos de um cristal de formiato 4 (PbO:HFor (2:1, mol/mol)) em suas orientações paralela e perpendicular ao eixo de crescimento. Espectros obtidos com objetiva de 50x e potência da radiação laser incidente na amostra de 0,6 mW.

Realizar atribuição vibracional a todas as bandas observadas nos espectros Raman sem a obtenção de estruturas cristalográficas para a realização de cálculos computacionais é uma tarefa bastante difícil. Nesse sentido, as atribuições tentativas mostradas na Tabela 5 foram baseadas em atribuições vibracionais de formiatos padrões. Como relatado por Donaldson e outros, (DONALDSON *et al.*, 1964) existem 6 bandas fundamentais do íon formiato (simetria C_{2v}), todas ativas no Raman e infravermelho. As atribuições geralmente aceitas para essa espécie são mostradas na Tabela 6, juntamente com as atribuições para formiato de Pb(II). (DONALDSON *et al.*, 1964) Sobretons e bandas de combinação (espectros FTIR) para o $Pb(HCOO)_2$ não são mostrados na tabela.

A presença de bandas na região de *ca.* 2100 cm⁻¹ nos espectros aqui obtidos merece especial atenção. Bandas Raman nessas regiões são características de aril isonitrilas ($-N\equiv C$) (SOCRATES, 2001) ou de CO adsorvido em substratos metálicos. (DILELLA *et al.*, 1980; KUDELSKI e PETTINGER, 2004) Neste caso em particular, como é observada a presença de

bandas nessa região em todos os espectros dos compostos cristalinos, acredita-se que as mesmas correspondam a bandas de combinação, como mostrado na Tabela 5. Essas atribuições foram, em parte, provenientes de comparações com as proposições de Ito e Bernstein (ITO e BERNSTEIN, 1956) em estudos de formiato de sódio. Destaca-se que nas atribuições tentativas as bandas de vibrações fundamentais foram escolhidas como as mais intensas de cada região correspondente às atribuições vibracionais do íon formiato.

A interação do íon formiato com o metal pode ocorrer de 3 formas: através de dois átomos de oxigênio (coordenação do tipo η^2 , quelante, mostrada na Figura 27(a)), através de um átomo de oxigênio (coordenação do tipo η^1 mostrada na Figura 27(b)) ou em ponte (coordenação do tipo μ , mostrada na Figura 27(c)). Considerando que o íon formiato tenha comportamento semelhante ao íon acetato, devido à baixa simetria, todas essas diferentes formas de interação não podem ser distinguidas baseando-se no número de bandas Raman ou FTIR ativas. A partir da comparação do comportamento das bandas de estiramento simétrico e antissimétrico do grupo carboxilato com a estrutura cristalina obtida para diversos acetatos, na literatura foi proposta uma regra empírica para distinguir os tipos de coordenação, que tem por base o fato de que a coordenação afeta a constante de força das ligações envolvidas. (DEACON e PHILLIPS, 1980; DEACON *et al.*, 1985) A estratégia consiste, resumidamente, em comparar a diferença entre a posição da banda de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato ($\Delta\nu_{a-s}$) do composto de interesse com o valor dessa mesma diferença para um composto estritamente iônico, no qual a contribuição covalente possa ser desprezada ($\Delta\nu_{iônico}$). Usualmente, caso $\Delta\nu_{a-s} > \Delta\nu_{iônico}$, a coordenação seria monodentada (η^1), se $\Delta\nu_{a-s} < \Delta\nu_{iônico}$, a coordenação seria quelante ou em ponte (η^2 ou μ , respectivamente), e se $\Delta\nu_{a-s} \ll \Delta\nu_{iônico}$, a coordenação seria do tipo quelante. (DEACON e PHILLIPS, 1980; DEACON *et al.*, 1985)

Tabela 5 – Posições das bandas Raman observadas (cm^{-1}) dos formiatos sintetizados e respectivas atribuições tentativas.

Formiato 1	<i>Atribuição</i> <i>tentativa</i>	Formiato 2	<i>Atribuição</i> <i>tentativa</i>	Formiato 3	<i>Atribuição</i> <i>tentativa</i>	Formiato 4	<i>Atribuição</i> <i>tentativa</i>
		120				113	
						120	
						138	
		142		144		143	
				147		148	
173		165				197	
199		201		201			
212		216					
		280		283		276	
		308		332		331	
						346	
				394		380	
		428		432		451	
		470				489	
				539			
						667	ν_3
						703	ν_3
753	ν_3	757	ν_3				
756	ν_3	765	ν_3	764	ν_3		
760	ν_3						
				1043	ν_6		
				1050	ν_6	1048	ν_6
1067	ν_6	1058	ν_6				
1078	ν_6	1060	ν_6				
		1062	ν_6				
		1318				1306	
1340	ν_2	1340	ν_2	1338	ν_2		
1345	ν_2	1348	ν_2	1341	ν_2	1341	ν_2
		1360	ν_5	1357	ν_5	1355	ν_5
		1362	ν_5				
1375	ν_5	1365	ν_5				
						1416	
		1512	ν_4				
1530	ν_4	1521	ν_4			1523	ν_4
1542	ν_4			1544	ν_4		
				1558	ν_4	1555	ν_4
						1682	$2\nu_2$
2099	$\nu_2+\nu_3$	2090	$\nu_2+\nu_3$	2078	$\nu_2+\nu_3$	2091	$2\nu_6$
2128	$\nu_3+\nu_5$	2109	$\nu_2+\nu_3$				
2150	$2\nu_6$						
		2664		2660	$2\nu_2$		
		2694	$2\nu_2$				
		2702	$\nu_2+\nu_5$	2702			
		2710	$\nu_2+\nu_5$				
2745	$2\nu_5$			2765	ν_1	2762	ν_1
2782							
2844	ν_1	2834	ν_1				
2872	$\nu_4+\nu_2$						
2877	$\nu_4+\nu_2$	2894		2894			
2934		2917					
2960	$2\nu_5+212$						
		3046	ν_1+216				
		3093					

Tabela 6 - Atribuições vibracionais do íon formiato e de $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$.

Descrição	Posição (cm^{-1}) das bandas do íon formiato	Número de onda (cm^{-1}) Formiato de $\text{Pb}(\text{II})$		Atribuição	Tipo
		IR(DONALDSON <i>et al.</i> , 1964)	Raman(BERNARD <i>et al.</i> , 2009)		
$\nu(\text{C-H})$	2801	2833	2844	ν_1	A_1
$\nu_s(\text{OCO})$	1370	1348 1333	1343	ν_2	A_1
$\delta_s(\text{OCO})$	774	763 758	757	ν_3	A_1
$\nu_a(\text{OCO})$	1592	1577	1531	ν_4	B_1
$\delta_a(\text{OCO})$	1381	1389 1372	1374	ν_5	B_1
δ fora do plano	1066	1075 1066	1065	ν_6	B_2

Figura 27 - Representação das possíveis formas de interação do íon formiato com o metal: (a) através de 2 átomos de oxigênio (quelante), representada por η^2 ; (b) através de 1 átomo de oxigênio (monodentada), representada por η^1 ; e (c) em ponte, representada por μ . Fig. modificada da referência (ROTZINGER *et al.*, 2004).

Embora Donaldson e outros (DONALDSON *et al.*, 1964) não tenham encontrado evidências desse comportamento para 20 formiatos estudados, Rotzinger e outros, (ROTZINGER *et al.*, 2004) ao estudar a adsorção de formiato sobre TiO_2 (rutila) através de ATR-FTIR e métodos teóricos *ab-initio* concluíram que a correlação entre $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ e $\Delta\nu_{\text{iônico}}$ é útil para identificar coordenação do tipo η^1 , mas não permite diferenciar a η^2 da μ .

Considerando a existência de mais de uma banda que poderia ser associada aos modos ν_2 e ν_4 nos espectros Raman dos formiatos sintetizados, para o cálculo de $\Delta\nu_{a-s}$ foram consideradas aquelas mais intensas:

- i. formiato 1: ν_2 (1345 cm^{-1}) e ν_4 (1530 cm^{-1}), $\Delta\nu_{a-s} = 185$;
- ii. formiato 2: ν_2 (1340 cm^{-1}) e ν_4 (1512 cm^{-1}); $\Delta\nu_{a-s} = 172$;
- iii. formiato 3: ν_2 (1357 cm^{-1}) e ν_4 (1544 cm^{-1}); $\Delta\nu_{a-s} = 187$;
- iv. formiato 4: ν_2 (1341 cm^{-1}) e ν_4 (1523 cm^{-1}). $\Delta\nu_{a-s} = 182$.

Assim como realizado na literatura, (DONALDSON *et al.*, 1964) neste trabalho foram consideradas as frequências de formiato de rubídio como padrão ($\nu_2 = 1350\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4 = 1592\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{iônico} = 242\text{ cm}^{-1}$). Para acetato, Deacon e Phillips (DEACON e PHILLIPS, 1980) consideraram $\Delta\nu_{iônico}$ como 164 cm^{-1} , sendo considerado $\Delta\nu_{a-s} \ll \Delta\nu_{iônico}$ como 105 cm^{-1} . Considerando uma correlação linear entre esses diferentes resultados de acetato e formiato, no caso deste trabalho o valor $\ll \Delta\nu_{iônico}$ seria de 155 cm^{-1} . Com isso, portanto, espera-se que todos os formiatos sintetizados sejam do tipo η^2 ou μ , uma vez que $\Delta\nu_{a-s} < \Delta\nu_{iônico}$.

Considerando-se ainda que investigações de amostras do patrimônio histórico e cultural são usualmente conduzidas com o emprego de diferentes técnicas de caracterização, a caracterização desses formiatos não se limitou à microscopia Raman. Espectros FTIR (Figura 28) foram obtidos no modo de transmitância, com o preparo de pastilhas de KBr e a Tabela 7 mostra as atribuições tentativas de suas bandas, feitas com base nos dados da Tabela 6. Atribuições para as bandas do espectro FTIR obtido dos formiatos 3 e 4 não foram feitas porque no espectro ocorre contribuição vibracional de ambos os compostos, uma vez que esses formiatos foram obtidos na mesma síntese como uma mistura microcristalina.

Figura 28 - Espectros FTIR obtidos em pastilha de KBr do formiato 1 (PbO:HFor (1:2, mol/mol)), do formiato 2 (PbO:HFor (1:1, mol/mol)) e dos formiatos 3 e 4 (PbO:HFor (2:1, mol/mol)).

Nos espectros FTIR fica clara a presença de bandas características de estiramentos OH. A presença dessas bandas pode estar associada à presença de ligações de hidrogênio ou pode indicar que, em vez de uma coordenação quelante ou em ponte, tenha-se um arranjo pseudo-ponte, no qual um dos oxigênios do carboxilato estaria ligado a um hidrogênio, causando deslocamento similar de $\Delta\nu_{a-s}$. (DEACON e PHILLIPS, 1980) De fato, como será discutido a seguir, resultados obtidos por SR-XRD permitiram sugerir a estrutura do formiato 1, que deve apresentar coordenação em ponte e ligações de hidrogênio.

A Figura 29, Figura 30 e Figura 31 mostram difratogramas feitos usando radiações usando radiação síncrotron (SR-XRD) obtidos dos formiatos sintetizados. Destaca-se que os difratogramas foram obtidos com o emprego de luz síncrotron (que permite resoluções laterais mili ou submilimétricas) porque poucos cristais puderam ser isolados para caracterização. Apesar de a varredura ter sido feita em modo Theta2Theta, os eixos x são aqui representados

por Q ($[4\pi \sin\theta] / \lambda$), (WILLMOTT, 2011) para eliminar o efeito do comprimento de onda ($1,54885 \text{ \AA} = 0,154885 \text{ nm}$) na posição dos picos.

Tabela 7 – Posições das principais bandas FTIR observadas (cm^{-1}) dos formiatos sintetizados e respectivas atribuições tentativas.

Formiato 1	Atribuição tentativa	Formiato 2	Atribuição tentativa	Formiatos 3 e 4
		404		399
		454		
		527		
		683		
		695		
765	ν_3	761	ν_3	758
771	ν_3			772
780	ν_3			779
		845		
		865		
		1046	ν_6	
		1053	ν_6	
1331	ν_2	1338	ν_2	1330
1341	ν_2	1346	ν_2	1335
1351	ν_2			1351
				1362
1377	ν_5	1386	ν_5	1377
1384	ν_5	1408	ν_5	
		1532	$2\nu_3$	1528
1562	ν_4	1564	ν_4	1568
1573	ν_4	1584	ν_4	1580
		1598	ν_4	
1626		1631		1628
		1738		
		1750		
		2427	$\nu_5+\nu_3$	
		2660		2663
		2679		2675
2721	$\nu_5+\nu_2$	2724	$\nu_5+\nu_2$	2720
		2756	$\nu_5+\nu_2$	
		2811	ν_1	2803
2824	ν_1			2829
		2874		2909
2921	$\nu_4+\nu_2$	2922	$\nu_4+\nu_2$	2925
		2969	$\nu_4+\nu_2$	
3220				3285
3450	ν_{OH}	3432	ν_{OH}	3405
3514	ν_{OH}	3546	ν_{OH}	
3567	ν_{OH}	3562	ν_{OH}

Figura 29 - Difratoograma obtido do formiato 1 (PbO:HFor (1:2, mol/mol)).

Figura 30 - Difratoograma obtido do formiato 2 (PbO:HFor (1:1, mol/mol)).

Figura 31 - Difratoograma obtido da mistura microcristalina dos formiatos 3 e 4 (PbO:HFor (2:1, mol/mol)).

Considerando a falta material suficiente para a obtenção de difratogramas dos formiatos 1 e 2 em suporte convencional de Al, como é feito usualmente girando-se o porta-amostra para eliminar efeitos de orientação preferencial dos cristais, esses formiatos foram analisados de outra maneira. Em ambos os casos, uma lâmina de Si foi recoberta com graxa de silicone. Especificamente para o formiato 1, como haviam mais cristais disponíveis, esses foram macerados em almofariz e o pó resultante foi depositado sobre a superfície preparada de Si. Para o formiato 2, como havia apenas um cristal para a análise, o mesmo foi colocado sobre a superfície preparada de Si e então levemente macerado *insitu*, o que deve amenizar, pelo menos em parte, os efeitos de orientação preferencial cristalina. O difratograma de uma lâmina de Si mostrou interferência apenas na região compreendida entre 43 e 49 nm⁻¹, que foi desconsiderada para comparações com difratogramas da literatura. No caso dos formiatos 3 e 4, como foi obtida uma quantidade apreciável de material (mistura de microcristais de ambos

os formiatos), seu difratograma foi obtido em suporte de Al, girando-se a amostra constantemente durante a medida.

Ressalta-se que todos os formiatos sofreram mudança de coloração após exposição ao feixe de raios X, como ilustra a Figura 32 para a mistura de formiatos 3 e 4. Espectros Raman (Figura 33) foram obtidos das regiões escura e branca da amostra apresentada na Figura 32, de modo a avaliar qualquer possível transformação física (defeitos nas estruturas cristalinas, por exemplo) ou química (como carbonização). Esses espectros mostrados na Figura 33 evidenciam que nas regiões escuras há uma inversão de intensidade das bandas centradas em 1340 e 1357 cm^{-1} e que há uma aparente intensificação de banda centrada em 331 cm^{-1} . Não foi possível, entretanto, encontrar nenhum indício de carbonização da amostra, mas fica claro o efeito da radiação de raios X na alteração física ou química da amostra. Outros trabalhos têm também reportado o efeito de radiação na degradação de amostras, (BERTRAND *et al.*, 2014) consideração que é indispensável em investigações de bens culturais.

Figura 32 - Mistura dos formiatos 3 e 4 no suporte de Al usado nas medidas de SR-XRD. A área acinzentada é onde houve incidência do feixe de raios X.

Figura 33 - Espectros Raman (632,8 nm) obtidos de diferentes pontos das regiões escura e branca mostradas na Figura 32.

Os difratogramas acima mostrados foram comparados com outros de formiato de chumbo: $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ (ICSD 188050) e formiato básico de chumbo $\text{Pb}_2\text{O}(\text{HCOO})_2$ (ICSD 261066), os únicos disponíveis no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), adquiridos por acesso *online* através da Capes, nas ‘Bases de Estruturas Cristalinas’.

O difratograma obtido de formiato 1 mostrou elevada concordância com o difratograma padrão de $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ (Figura 34) até *ca.* 55 nm^{-1} . Após esse valor de Q , maiores alterações espectrais passaram a ser observadas. Esses resultados de SR-XRD sugerem que o formiato 1 seja o $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ e a observação de escurecimento da amostra e dos resultados de microscopia Raman da região escurecida pelo feixe de raios X sugerem que as diferenças observadas no difratograma se devem ao efeito do feixe na amostra. De fato, resultados de análise elementar (Tabela 8) confirmam que a composição química do formiato1 é compatível com $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$. Análise elementar dos demais fomiatos não foi

possível pela escassez de material. Nenhum dos demais difratogramas obtidos corresponderam ao formiato básico de chumbo.

Figura 34 – Estrutura cristalina de $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ (ICSD 188050). Cinza escuro (Pb), cinza claro (C), vermelho (O) e branco (H); a linha pontilhada representa ligações de hidrogênio.

Tabela 8 - Resultados obtidos de análise elementar do formiato 1.

	Porcentagem experimental	Porcentagem calculada para $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$
C	8,12	8,08
H	0,71	0,68

Os resultados deste item mostraram, portanto, caracterizações bem sucedidas de diferentes formiatos de Pb que foram hidrotermicamente sintetizados. Estes formiatos foram os mesmos identificados nos experimentos da corrosão de Pb por For e/ou HFor conduzidos nos ambientes controlados.

Em termos mais práticos, o preparo e a caracterização destes compostos é de relevante importância no âmbito de bens culturais porque na literatura existe escassez de informações sobre suas estruturas e composição química, dificultando uma completa caracterização dos

bens investigados. Além disso, as rotas sintéticas que foram definidas neste item permitem o preparo destes compostos para investigações específicas de suas reatividades, que são de extrema importância como evidenciado no item anterior de sinergia (4.1).

Com mais informações a respeito destes formiatos (composições químicas e espectros padrões) e considerando que alguns destes ainda não tinham sido detectados em bens culturais (formiatos 3 e 4), o próximo item (4.3) mostra os resultados e discussão da caracterização de cupons de Pb expostos em igrejas e museus. Como já destacado, essas exposições foram realizadas com o objetivo de validar os resultados das simulações ambientais, obter informações acerca da reatividade e efeitos sinérgicos na corrosão de Pb e avaliar a agressividade desses ambientes onde foram expostos os metais.

4.3. Avaliação da reatividade de Pb e Cu em diferentes microclimas reais

A continuação dos trabalhos realizados em simulações ambientais foi conduzida neste item através da exposição de cupons de Pb em microclimas reais (museus e igrejas). Além de objetivar a validação dos resultados obtidos em laboratório, essa exposição visou avaliar a agressividade ambiental dos locais onde foram expostos, ampliar o conhecimento da reatividade desse metal (especialmente em regiões de clima tropical) e discutir e comparar técnicas de caracterização em investigações de corrosão metálica.

Os locais investigados (igrejas e museus) foram escolhidos por apresentarem diferentes condições ambientais:

- urbana industrial: São Paulo (Igreja de São Francisco);
- urbana industrial costeira: Santos (Igreja dos Freis Carmelitas);
- reservas técnicas de museus: MAC e MAE.

Considerando que um dos objetivos deste item foi avaliar agressividades ambientais e que diferentes metais apresentam diferentes reatividades químicas, cupons de Cu também foram expostos com a finalidade obter maiores informações. Embora cupons de Ag também tenham sido inicialmente considerados, devido à elevada fotosensibilidade de seus produtos de corrosão em investigações Raman (mesmo com o emprego de baixas potências de radiação: 6 μW para 632,8 nm ou 0,12 μW para 785 nm, Figura 35), as investigações não foram levadas adiante.

Figura 35- Imagens de luz branca ilustrando processos de fotodegradação em camadas de corrosão de Ag causados por laser em investigações Raman: (a) 785 nm, 0,12 μW e (b) 632,8 nm, 6 μW . As imagens da esquerda correspondem à camada antes de sua exposição ao laser e as imagens da direita depois da exposição. Os centros dos círculos em vermelho indicam o local de incidência do laser.

4.3.1. Investigações de camadas de corrosão geradas em superfícies de Pb e Cu em ambientes reais

Durante o verão e inverno dos anos de 2013 e 2014 foram realizadas exposições de cupons de Pb e Cu em ambiente urbano industrial (Igreja de São Francisco) e urbano industrial costeiro (Igreja dos Freis Carmelitas). No caso das reservas técnicas dos museus, MAC e MAE, as exposições foram feitas somente no verão e inverno de 2014. Os resultados e discussão das caracterizações desses cupons estão, a seguir, separados por ano.

4.3.1.1. Exposições nas igrejas - 2013

Após a exposição de cupons metálicos por 12 semanas no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas, durante o verão e o inverno de 2013, pelo menos 8 pontos aleatórios de cada cupom foram caracterizados por microscopia Raman a fim de levar em conta a heterogeneidade das camadas de corrosão. Uma vez que o processo de corrosão foi mais pronunciado na parte superior dos cupons (ilustrado na Figura 36, provavelmente devido à maior exposição dessa região ao ambiente – pela própria configuração dos cupons no suporte de Teflon – ou devido à presença de maior quantidade de defeitos estruturais nas bordas dos cupons), decidiu-se obter espectros de todas as regiões (central, superior e inferior), mas de maneira a priorizar a mais corroída (de onde foram obtidos cerca de 40% dos espectros). A exposição e caracterização dos cupons metálicos do ano de 2013 foram realizadas, em grande parte, de modo preliminar, avaliando, por exemplo, técnicas e metodologias de caracterização na investigação desses objetos.

Figura 36 - Ilustração da produção mais significativa de produtos de corrosão na parte superior dos cupons metálicos expostos em microambientes reais.

A Figura 37 e a Figura 38 mostram os espectros Raman médios obtidos de cupons de Pb e Cu expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas durante 12 semanas no verão ou no inverno de 2013, enquanto que a Tabela 9 e a Tabela 10 mostram todas as bandas presentes nos espectros individuais; em alguns casos a pequena intensidade nos espectros individuais faz com que algumas bandas não apareçam nos espectros médios. Nessas tabelas, a caracterização usual de *strong* (s), *very strong* (vs), *medium* (m), *weak* (w) e *very weak* (vw) não foi empregada porque essas bandas referem-se à somatória de espectros individuais, não de uma única espécie química pura.

Nesses espectros é possível observar a presença de bandas características de produtos de corrosão, como de carbonatos, sulfatos e óxidos, o que será ainda mais bem discutido. Na Tabela 11, Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14 encontram-se bandas Raman de alguns produtos de corrosão comumente gerados na corrosão de Pb e Cu em ambientes internos e externos, enquanto a

Tabela 15 e a Tabela 16 resumem os produtos de corrosão identificados nas amostras estudadas neste trabalho.

Figura 37 - Espectros Raman médios (785 nm) de cupons de Pb expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco (a) e da Igreja dos Freis Carmelitas (b) durante 12 semanas no verão e inverno de 2013.

Figura 38 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de cupons de Cu expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco (a) e da Igreja dos Freis Carmelitas (b) durante 12 semanas no verão e inverno de 2013.

Tabela 9 – Posições das bandas Raman (cm^{-1}) observadas de cupons de Pb expostos durante 12 semanas no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas no verão e inverno de 2013.

São Francisco <i>Verão</i>		São Francisco <i>Inverno</i>		Carmelitas <i>Verão</i>		Carmelitas <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
147	147		147	146	146	146	146
	288						
	339		339	340	340		
		438		467	467		
				945		946	946
				980	980	980	980
ca.1050	ca.1050	1051		1050	1050	1052	1052
				1052			
		1344					
1360							

Tabela 10 - Posições das bandas Raman (cm^{-1}) observadas de cupons de Cu expostos durante 12 semanas no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas no verão e inverno de 2013.

São Francisco <i>Verão</i>		São Francisco <i>Inverno</i>		Carmelitas <i>Verão</i>		Carmelitas <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
	220			218	218		
	290	290	290	295	295		290
	430	430	430		430	430	430
525	525	525	525	525	525	525	525
625	625	625	625	625	625	625	625
	1338				1338	1338	
	1449					1449	
	1530				1530	1530	
							1598

Tabela 11 – Posições de bandas Raman (cm^{-1}) observadas para alguns produtos de corrosão comumente encontrados na degradação de Pb.

Cerusita ($\text{Pb}(\text{CO}_3)$) (BROOKER <i>et al.</i> , 1983)*	Hidrocerusita ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) (BROOKER <i>et al.</i> , 1983)*	Plumbonacrita ($\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$) (BROOKER <i>et al.</i> , 1983)*	Litargírio (PbO) tetragonal (BURGIO <i>et al.</i> , 2001)**	Massicote (PbO) orotrrômbico (BURGIO <i>et al.</i> , 2001)**
	49,5 vw			
57,4 s				
65,2 m,sh		60 vw		
71,4 ms	74 vw	72 vw		72 w
92 vw,br			83 m	87 s
102 mw				
123 vw	106 w,br	105 w,br		
148 vw,br	126 w,br	125 w,br		
173 vw			147 vs	142 vs
225 w				
245 w		245 vw		
		273 w,br		285 m
		305 m		
	325 w		339 m	
	415 m	400 m		
		425 w,br		
		462 m		
		490 w,br		
674 w				
682 m	681 w	681 w		
695 w	695 w	697 w,sh		
	705 w,br	707 w		
	770 w,br	750 w,br		
824 vw				
838 m		848 w		
	865 w	867 w		
1031 vw	1028 w	1030 w		
	1048,9vvs	1049,3vvs		
1053,5 vs	1052,6 vs	1053,1 s		
		1056,3 vs		
1320 sh				
1364 s	1363 s			
1374 s				
	1395 sh	1385 s		
1425 sh				
1477 s				
	1645 vw			
1678 vw				
1700vw,br		1690 vw		
1728 vw	1735 w	1732 w		
1741 w		1751 w		
	3533 w	3541 w		
		3556 w		

* (BROOKER *et al.*, 1983) – utilizaram linhas laser em 488,0 e 568,2 nm

** (BURGIO *et al.*, 2001) – utilizaram linha laser em 1064 nm

Tabela 12 – Continuação da Tabela 11.

Formiato de Pb $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ (632,8 nm)	Sulfito de Pb (PbSO_3) (FROST E KEEFFE, 2009) *	Nitrato de Pb $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ (DEGEN E NEWMAN, 1993)	Cloreto de Pb (PbCl_2) (OZIN, 1970)
			18
			26
			35
			58
			86
		95 m	100
		124 m	126
			134
	144 m	145 m	
		160 m	156
222 w	190 m		178
	474 vs		
	622 m		
752 vw		731 m	
759 vw			
	880 m		
	935 s		
	975 m		
		1045 s	
1065 vw			
1077 vw			
1343 vs			
1374 w			
1529 m			
		1612 w	
2843			

* Em (FROST E KEEFFE, 2009) é mostrado que há controvérsias nas posições de bandas de sulfito de chumbo, como será convenientemente discutido no próximo item.

Tabela 13 – Posições de bandas Raman (cm^{-1}) observadas para alguns produtos de corrosão comumente encontrados na corrosão de Cu.

CuO* (CHAN <i>et al.</i> , 1998)	Cu₂O (CHAN <i>et al.</i> , 1998)	Cu(OH)₂* (CHAN <i>et al.</i> , 1998)	Azurita (Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂) (FROST <i>et al.</i> 2002)	Malaquita (Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂) (FROST <i>et al.</i> 2002)	Acetato de Cu, Verdigris** (Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O) (CHAPLIN <i>et al.</i> , 2006)
CuO e			112		178
Cu ₂ O: principal			131	130	
banda em			139		
ca.635 cm^{-1}			144	142	
			154	151	
Cu ₂ O: diferencia-			165	166	
se pela presença			171	176	
de bandas pouco			179		
intensas em 490 e			194	205	
410 cm^{-1}			215	217	212
					224
			237		231
			248		251
			265	267	
			281	294	295
			332	320	321
				349	
			387	389	
			400		
	525	460	414	429	
				514	
			540	531	
				563	
				596	
	625				683
				717	702
			739	752	
			765		
				801	
			816	816	
			834		
					937
					948
					1051
			1095	1096	
				1364	1360
			1419		1418
			1430		1439
				1492	
					1552
					2939
					2982
					3022
				3386	
				3468	
			3427		
			3453		3480

* Cu₂O e Cu(OH)₂ – bandas principais.

** Verdigris – existem vários tipos desse pigmento, sempre contendo acetato. (CHAPLIN *et al.*, 2006; de la ROJA *et al.*, 2007)

Tabela 14 – Continuação da Tabela 13. Sendo Antlerita $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$, Brocantita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, Posnjakita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Langita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Chalcantita $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sal Tutton $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Atacamita $\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Antlerita (HAYEZ <i>et al.</i> , 2004)	Brocantita (HAYEZ <i>et</i> <i>al.</i> , 2004)	Posnjakita (HAYEZ <i>et</i> <i>al.</i> , 2004)	Langita (HAYEZ <i>et</i> <i>al.</i> , 2004)	Chalcantita (HAYEZ <i>et</i> <i>al.</i> , 2004)	Sal Tutton (BURGIO E CLARK, 2001)	Atacamita (BURGIO E CLARK, 2001)
125vw	123vw			130vw		106w
146vw	143vw	150vw		155vw		121s
	160vw	162vw				
173vw	177w	180vw		182vw		
	198w		237m			
215vw		207vw		215vw		
233w	243w	237w		236m		
265w	262vw	260w	270vw	258m		
298w		282vw	287w			
331vw	320w	338vw	336vw			
343vw						
	369w	369vw	360vw	370vw		361m
	387m		385vw			
418w	424vw	419w	431m			419w
444w	450vw	445m	449w	452m	453w	446w
470vw	483m			460m		475w
486w			487w			
504vw	507w	507w	508w			511s
				524vw		
				555vw		
				567vw		
602w	597w	603vw				
	611m		611m	610w	610vw	
	619m				628vw	
630m	649vw					
653vw						
750vw	730w					
774w	777w		768w			
785w						
842vw	844vw		841w	844vw		818m
870vw	872w		898vw			846w
	910m			918vw		912s
	973s	974s	971s		982vs	975s
988s	988s			983s		
1079s	1076w	1071w	1077w	1058vw		
	1106w		1098w	1097vw		
	1122w	1122w				
1134vw	1135vw			1144m		
1171vw	1165vw	1152w	1153w	3202s		
	3257w	3269m				
			3309m	3326s		
	3383sh					
	3398s	3404s	3401m			
			3463m			
3488s	3566s	3562s	3488m	3483s		
3580vs	3587vs	3585s	3572m			

Tabela 15 - Produtos de corrosão identificados por microscopia Raman em cupons de Pb expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas durante 12 semanas no verão e inverno de 2013.

São Francisco <i>Verão</i>		São Francisco <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
-Litargírio	-Litargírio	-Carbonato(s)	-Litargírio
-Carbonato(s)	-Massicote	-Formiato*	
-Formiato*	-Carbonato(s)		

Carmelitas <i>Verão</i>		Carmelitas <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
-Litargírio	-Litargírio	-Sulfato(s)	-Sulfato(s)
-Sulfato(s)	-Sulfato(s)	ou sulfito(s)	ou sulfito(s)
ou sulfito(s)	ou sulfito(s)	-Carbonato(s)	-Carbonato(s)
-Carbonato(s)	-Carbonato(s)		

* Fase não definida.

Tabela 16 - Produtos de corrosão identificados por microscopia Raman em cupons de Cu expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas durante 12 semanas no verão e inverno de 2013.

São Francisco <i>Verão</i>		São Francisco <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O
	-CuCl	-CuCl	-CuCl
	-Formiato*		

Carmelitas <i>Verão</i>		Carmelitas <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O
-CuCl	-CuCl	-Formiato*	-CuCl
	-Formiato*		

* Fase não definida.

Nos cupons de Pb, óxidos, em sua forma litargírio (principais bandas Raman em 147 e 339 cm⁻¹) ou massicote (principais bandas Raman em 142 e 285 cm⁻¹), foram caracterizados por vibrações características de seus modos de rede, sendo que em praticamente todos os cupons pelo menos uma das formas foi identificada. Carbonatos foram identificados pela

presença de bandas atribuídas ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$, em *ca.* 1050 cm^{-1} . (BROOKER *et al.*, 1983) Diferentes carbonatos podem ser formados e coincidência acidental da posição dessa banda de estiramento simétrico pode ocorrer, sendo que a diferenciação das espécies deve ser realizada pela comparação das demais bandas, usualmente menos intensas. Em todos os casos aqui analisados, devido à baixa relação sinal/ruído dos espectros, nenhum carbonato pôde ser caracterizado de maneira conclusiva por microscopia Raman. A presença de formiatos, tanto no verão quanto no inverno, pôde ser verificada nos cupons de Pb expostos no interior da Igreja de São Francisco pela presença de bandas referentes ao estiramento simétrico CO de íons formiato $\nu_s(\text{HCO}_2^-)$, observadas na região de $1360\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$. Dos cupons de Pb expostos na Igreja dos Freis Carmelitas, espectros Raman sugeriram a presença de bandas características de íons sulfito, com bandas na região de 950 cm^{-1} ($\nu_s(\text{SO}_3^{2-})$ ou $\nu_{as}(\text{SO}_3^{2-})$); (NAKAMOTO, 1997) Este ponto será melhor abordado na caracterização dos cupons expostos no ano de 2014, nos quais melhores relações sinal/ruído dos espectros Raman foram obtidas e outras técnicas de caracterização foram empregadas. A presença de fases mais complexas, como $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ e $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, por exemplo, foi descartada por comparação com espectros de referência da literatura. (FROST *et al.*, 2003)

Dos cupons de Cu expostos no interior da Igreja de São Francisco, os espectros Raman (Figura 38) mostraram a formação apenas de óxido de Cu(I), tanto no verão quanto no inverno. Essa espécie é caracterizada principalmente pelas bandas centradas em 525 e 625 cm^{-1} , que são características de vibração Cu-O e são intensificadas pelo efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) pelo fato de o óxido se encontrar sobre superfície de cobre. (CHAN *et al.*, 1998) Espectros Raman dos cupons de Cu expostos no exterior da Igreja de São Francisco durante o verão de 2013 e no interior da Igreja dos Freis Carmelitas durante o inverno do mesmo ano mostraram a presença de Cu_2O e de formiato, com bandas características em 1338 , 1449 e 1530 cm^{-1} . Esta última espécie foi caracterizada por

comparação com espectros de cupons de Cu expostos por 15 dias em atmosfera controlada contendo ácido fórmico 3 ppm em sistema em fluxo ($40 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$) e UR *ca.* 75%. Tanto no exterior da Igreja de São Francisco quanto no da Igreja dos Freis Carmelitas, além de Cu_2O , foram observadas bandas centradas em 290 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento Cu-Cl, da possível presença de cloreto de Cu(I). (CHAN *et al.*, 1998)

É nítido, portanto, que apesar da microscopia Raman ser capaz de caracterizar algumas espécies químicas nesses sistemas, frequentemente se consegue apenas a identificação de alguns grupos químicos, devido à baixa relação sinal/ruído nos espectros. Nesse sentido, o uso de técnicas complementares de caracterização é essencial para determinar a composição química da camada de corrosão.

O emprego de FTIR-ATR em equipamento convencional (Bruker, modelo Alpha) na caracterização dos cupons e obtenção de informações complementares não foi possível devido ao ineficiente contato entre as camadas de corrosão e o cristal do acessório de ATR. Isso, provavelmente, se deveu à dureza dos cupons metálicos de Cu e à alta espessura dos cupons de Pb.

Com o objetivo de obter mais informações sobre as camadas de corrosão, investigações empregando-se SEM-EDX foram conduzidas tanto nos cupons de Pb quanto nos de Cu. Para cupons de Cu expostos no interior ou exterior da Igreja de São Francisco, imagens SEM (Figura 39 e Figura 40) não evidenciaram a presença de morfologias com orientações bem definidas. A presença de material particulado, ou ilhas de produtos de corrosão, com dimensões micro e submicrométricas foi observada especialmente em cupom exposto no exterior.

Figura 39 - Imagens de SEM de cupom de Cu exposto por 12 semanas no interior da Igreja de São Francisco. A imagem da direita é uma magnificação da imagem da esquerda.

Figura 40 - Imagens de SEM de cupom de Cu exposto por 12 semanas no exterior da Igreja de São Francisco. A imagem da direita é uma magnificação da imagem da esquerda.

Espectros EDX dos cupons de Cu expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco mostraram a presença de S e Cl (Figura 41). Apesar do resultado estar de acordo com o sugerido por microscopia Raman (presença de compostos contendo Cu-Cl), o fato do EDX ser uma técnica de caracterização elementar e não molecular, não permite afirmar que se trate de cloreto de Cu ou, neste caso, também de sulfatos, sulfetos ou sulfitos. Espectro EDX foi obtido também de um material particulado presente num cupom de Cu (Figura 42), mostrando a presença de C, O, Cu, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca e Fe e sugerindo que o mesmo seja um alumino-silicato. Num ponto ao lado do material particulado, na superfície metálica,

apenas picos referentes a Cu e O foram observados, sugerindo a presença de óxidos e/ou carbonatos.

Figura 41 - Espectro de EDX de cupons de Cu expostos no interior (a) e exterior (b) da Igreja de São Francisco.

Figura 42 - Imagem de SEM (a) indicando onde foi obtido espectro de EDX do material particulado (1, b) e na superfície do cupom metálico (2, c) de Cu exposto por 12 semanas no exterior da Igreja de São Francisco.

Para chumbo, assim como para Cu, micrografias SEM (Figura 43 e Figura 44) de cupons expostos no interior ou exterior da Igreja de São Francisco não evidenciaram a presença de morfologias com orientações bem definidas, exceto pela presença de estruturas com caráter amorfo presentes em cupom exposto no exterior (imagem da direita da Figura 44). A presença de material particulado, ou ilhas de produtos de corrosão, com dimensões micro e submicrométricas também foi observada, embora não seja evidenciada na Figura 43 e na Figura 44. Espectros de EDX (Figura 45) dos cupons de Pb mostraram a presença apenas Pb, C e O, o que pode corresponder a qualquer composto que contenha esses elementos.

Figura 43 - Imagem de SEM de cupom de Pb exposto por 12 semanas no interior da Igreja de São Francisco.

Figura 44 - Imagens de SEM de cupom de Pb exposto por 12 semanas no exterior da Igreja de São Francisco. A imagem da direita é uma magnificação da imagem da esquerda.

Figura 45 - Espectro de EDX de cupons de Pb expostos por 12 semanas no interior (a) e exterior (b) da Igreja de São Francisco.

Apesar de se ter obtido informações importantes com o emprego de SEM-EDX, esta técnica não contribui para a caracterização molecular das camadas de corrosão, o que é de especial interesse neste trabalho.

Considerando, portanto, as dificuldades encontradas na caracterização dos filmes de corrosão por microscopia Raman, FTIR-ATR em equipamento convencional e SEM-EDX, para a caracterização dos cupons metálicos expostos durante o ano de 2014, procurou-se usar uma maior variedade de técnicas de caracterização, particularmente aquelas cujas informações moleculares podem ser obtidas.

4.3.1.2. Exposições nas igrejas e museus - 2014

Após a exposição por 12 semanas de cupons metálicos no interior e exterior da Igreja de São Francisco, da Igreja dos Freis Carmelitas, do MAC e do MAE, durante o verão e o inverno de 2014, foram obtidos espectros Raman de pelo menos 8 pontos aleatórios de cada cupom visando minimizar o efeito de heterogeneidade da camada de corrosão. Como no ano de 2013, o processo de corrosão foi mais pronunciado na parte superior dos cupons, porém, visando melhorar a relação sinal/ruído dos espectros Raman, em vez de se obterem cerca de 40% dos espectros da região mais corroída, obtiveram-se cerca de 75%. Destaca-se que as composições químicas das regiões mais e menos corroídas não se diferenciam significativamente, como evidenciaram os espectros Raman. Também a fim de melhorar a relação sinal/ruído, um número maior de acumulações foi usado para cada espectro.

Embora investigações sobre a natureza de materiais particulados depositados nas superfícies dos cupons metálicos não tenha feito parte dos objetivos deste trabalho, a observação visual por microscopia óptica de luz branca deixou claro que, em muitos casos, a ação desses particulados parece ter efeito maior no processo de corrosão quando comparada à ação dos poluentes gasosos isolados, uma vez que no entorno dos particulados o acúmulo de produtos de corrosão foi consideravelmente maior que nas demais áreas das superfícies. No caso de Pb, por exemplo, a presença de sulfatos e óxidos foi consideravelmente maior no entorno de materiais particulados que nas demais áreas do metal. No interior das edificações a ação/acúmulo de particulados foi menor quando comparada à de seus respectivos exteriores, sendo que no caso do MAC e do MAE, particulados não foram observados nos cupons expostos no interior. Dos cupons expostos nos ambientes externos, os que apresentaram maior quantidade de material particulado depositado foram os expostos nas Igrejas, o que pode estar associado com os locais mais ou menos protegidos onde os cupons foram mantidos ou com a

maior ou menor quantidade de material particulado presente em cada um dos ambientes. Vale ressaltar ainda que tanto nas regiões no entorno de particulados quanto em regiões distantes de particulados, os mesmos produtos de corrosão foram identificados. Uma vez que no entorno de particulados a relação sinal/ruído dos espectros é melhor que nas demais regiões, sugere-se que tais partículas estejam aportando uma quantidade maior de poluentes para a superfície, junto de outros fatores catalíticos que possam acelerar o processo de corrosão. Embora esse tópico não tenha sido aqui investigado com mais afinco, a ação de materiais particulados na corrosão de alguns metais e outros materiais é conhecida (ASKEY *et al.*, 1993; GRAU-BOVÉ e STRLIC, 2013) e futuras investigações na corrosão de Pb deverão ser conduzidas.

A Figura 46 mostra os espectros Raman médios obtidos de cupons de Pb expostos no interior ou exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas, enquanto a Figura 47 mostra os de cupons de Pb expostos no MAC e no MAE. A Tabela 17 e a Tabela 18 mostram as bandas presentes nos espectros individuais que compõem esses espectros médios. Para cobre, os espectros Raman médios são mostrados na Figura 48 e na Figura 49 e as bandas são apresentadas na Tabela 19 e na Tabela 20. Nessas tabelas, assim como no caso de 2013, a caracterização usual de intensidade (*strong* (s), *very strong* (vs), *medium* (m), *weak* (w) e *very weak* (vw)) não foi empregada. Cupons no exterior do MAC não foram considerados por falta de local adequado para sua exposição, sendo que os do interior expostos durante o inverno de 2014 não puderam ser analisados por problemas internos do Museu.

A identificação das espécies presentes nas camadas de corrosão seguiu o mesmo procedimento descrito no subitem anterior no ano de 2013, utilizando-se os dados presentes na Tabela 11, Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14. A Tabela 21 e a Tabela 22 resumem os

produtos de corrosão aqui identificados durante o verão e o inverno de 2014 em cupons de Pb, enquanto a Tabela 23 e a Tabela 24 resumem os de Cu.

Figura 46 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de cupons de Pb expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco (a) e da Igreja dos Freis Carmelitas (b) durante 12 semanas no verão e inverno de 2014.

Figura 47 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de cupons de Pb expostos no interior do MAC (a) e no interior e exterior do MAE (b) durante 12 semanas no verão e inverno de 2014. Para o MAC, apenas os cupons expostos no interior e no verão foram considerados.

Tabela 17 – Posições de bandas Raman (cm^{-1}) observadas de cupons de Pb expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas durante 12 semanas no verão ou inverno de 2014.

São Francisco <i>Verão</i>		São Francisco <i>Inverno</i>		Carmelitas <i>Verão</i>		Carmelitas <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
	112						
	124		128		124		
139	138	140		139	139	139	140
146	147	146		146	146	142	
	271				271	147	
288	288	288					
	327				327		
334							
340	340	339		340	340	341	
345							
434				439			
	468			466	466	467	469
				478		478	
				489			
	945			945		945	945
	978			978	978	978	978
	994						
1048	1049	ca.1045		1051	1051	1050	1050
1340							
1356							

Tabela 18 – Posições de bandas Raman (cm^{-1}) observadas de cupons de Pb expostos no interior e exterior do MAC e do MAE durante 12 semanas no verão ou no inverno de 2014. Para o MAC, no caso do verão, apenas os cupons expostos no interior foram considerados por problemas operacionais.

MAC <i>Verão</i>	MAE <i>Verão</i>		MAE <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
				125
	142	142		
146	146	146	147	
			205	
			230	
288	288	288		
340	340	340	343	
431	430	430		
	448			
			472	
1050		1050		
1340	1340	1340		1338
1356	1356	1356		
				1600

a)

b)

Figura 48 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de cupons de Cu expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco (a) e da Igreja dos Freis Carmelitas (b) durante 12 semanas no verão e inverno de 2014.

Figura 49 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de cupons de Cu expostos no interior do MAC (a) e no interior e exterior do MAE (b) durante 12 semanas no verão e inverno de 2014. Para o MAC, apenas os cupons expostos no interior e no verão foram considerados.

Tabela 19 – Posições de bandas Raman (cm^{-1}) observadas de cupons de Cu expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas durante 12 semanas no verão ou inverno de 2014.

São Francisco <i>Verão</i>		São Francisco <i>Inverno</i>		Carmelitas <i>Verão</i>		Carmelitas <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
121	121	118	118	118	118	118	118
		121					
		124	124	123	123	123	123
					145	145	145
147	147	146	146	147	147		
148				148			
158	158	158	158	158	158	158	158
218	218	218	218	218	218	218	218
	297	297	297	297	297		297
338	338	338	338	338	338	338	338
436	436	436	436	436	436	436	436
525	525	525	525	525	525	525	525
625	625	625	625	625	625	625	625
	741						
770							
	1047	1033					
		1050					
		1240					
		1342					

Tabela 20 – Posições de bandas Raman (cm^{-1}) observadas de cupons de Cu expostos no interior e exterior do MAC e do MAE durante 12 semanas no verão ou no inverno de 2014. Para o MAC, no caso do verão, apenas os cupons expostos no interior foram considerados por problemas operacionais.

MAC <i>Verão</i>	MAE <i>Verão</i>		MAE <i>Inverno</i>	
<i>Int.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
118			118	118
	121	121		
123		124		124
	147	147	146	146
	158	158	158	158
218	218	218	218	218
297	297	296	297	297
	338	336		338
436	436	436	436	
525	525	525	525	525
540				
625	625	625	625	625
	1045	1046		

Tabela 21 - Produtos de corrosão identificados em cupons de Pb expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas durante 12 semanas no verão ou inverno de 2014.

São Francisco Verão		São Francisco Inverno	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
-Litargírio -Massicote -Formiato 3 -Carbonato(s) -Composto desconhecido: ca.139 cm ^{-1c}	-Litargírio -Massicote -Carbonato(s) -Sulfato(s) -Sulfito(s) -Composto desconhecido: 112, 124, 138, 271 e 327 cm ⁻¹ -Composto desconhecido: 994 cm ⁻¹	-Litargírio -Massicote -Carbonato(s) -Composto desconhecido: ca.139 cm ^{-1c}	-Óxido -Carbono amorfo

Carmelitas Verão		Carmelitas Inverno	
<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
-Litargírio -Massicote -Carbonato(s) -Sulfato(s) -Sulfito(s) -Composto desconhecido: ca.139 cm ⁻¹	-Litargírio -Massicote -Carbonato: 1037, 1040 e 1051 cm ⁻¹ -Sulfato(s) -Sulfito(s) -Sulfito(s) -Composto desconhecido: 112, 124, 138, 271 e 327 cm ⁻¹	-Litargírio -Massicote -Carbonato(s) -Sulfato(s) -Sulfito(s) -Composto desconhecido: ca.139 cm ⁻¹	-Massicote -Carbonato(s) -Sulfato(s) -Sulfito(s) -Composto desconhecido: ca.139 cm ⁻¹

Tabela 22 - Produtos de corrosão identificados em cupons de Pb expostos no interior e exterior do MAC e do MAE durante 12 semanas no verão ou inverno de 2014. Para o MAC, no caso do verão, apenas os cupons expostos no interior foram considerados por problemas operacionais.

MAC Verão	MAE Verão		MAE Inverno	
<i>Int.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>	<i>Int.</i>	<i>Ext.</i>
-Litargírio -Massicote -Formiato 3 -Carbonato(s)	-Litargírio -Massicote -Formiato 3 -Composto deconhecido: 448 cm ⁻¹	-Litargírio -Massicote -Formiato ^a -Carbonato(s)	-Litargírio -Massicote -Composto deconhecido: 205, 230 e 472 cm ⁻¹	-Óxido -Carbono amorfo

Tabela 23 - Produtos de corrosão identificados em cupons de Cu expostos no interior e exterior da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas durante 12 semanas no verão ou inverno de 2014.

São Francisco Verão		São Francisco Inverno	
Int.	Ext.	Int.	Ext.
-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O
-Cu-OH _{ad}	-CuCl	-CuCl	-CuCl
	-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}

Carmelitas Verão		Carmelitas Inverno	
Int.	Ext.	Int.	Ext.
-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O
-CuCl	-CuCl	-CuCl	-CuCl
-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}

Tabela 24 - Produtos de corrosão identificados em cupons de Cu expostos no interior e exterior do MAC e do MAE durante 12 semanas no verão ou inverno de 2014. Para o MAC, no caso do verão, apenas os cupons expostos no interior foram considerados por problemas operacionais.

MAC Verão	MAE Verão		MAE Inverno	
Int.	Int.	Ext.	Int.	Ext.
-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O	-Cu ₂ O
-CuCl	-CuCl	-CuCl	-CuCl	-CuCl
-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}	-Cu-OH _{ad}

No caso dos cupons de Pb, óxidos, em sua forma litargírio (principais bandas em 147 e 339 cm⁻¹) ou massicote (principais bandas em 142 e 285 cm⁻¹), foram caracterizados por vibrações características de seus modos de rede e carbonatos foram identificados pela presença de bandas atribuídas ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$, em *ca.* 1050 cm⁻¹. (BROOKER *et al.*, 1983) Formiato 3 foi identificado no interior da Igreja de São Francisco, do MAC e do MAE, sendo caracterizado por comparação com espectros Raman obtidos do formiato sintetizado neste trabalho (item 4.2). Sulfato(s) de Pb, presente(s) nos cupons expostos no exterior das Igrejas de São Francisco e dos Freis Carmelitas e no interior da Igreja dos Freis Carmelitas, foi(ram) identificado(s) pela banda característica de estiramento

simétrico S-O ($\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$), presente em 977 cm^{-1} , (BLACK e ALLEN, 1999) no entanto, a caracterização conclusiva não pôde ser realizada pela não observação de bandas na região de baixa frequência devido à baixa relação sinal/ruído dos espectros; novamente, coincidência accidental também pode estar presente. Sulfito, presente nos mesmos cupons contendo sulfato, foi identificado por bandas características dos estiramentos antissimétrico $\nu_{as}(\text{SO}_3^{2-})$ e simétrico S-O ($\nu_s(\text{SO}_3^{2-})$), presentes em 946 e 952 cm^{-1} , respectivamente. (BLACK E ALLEN, 1999) Nesse último caso em específico, há de se considerar que na literatura (FROST E KEEFFE, 2009) é ressaltada a diferença entre os espectros de minerais naturais e sintéticos de PbSO_3 . No caso específico da Scotlandita (PbSO_3), no trabalho de Frost e Keefe a banda característica do estiramento $(\text{SO}_3)^{2-} \nu_1(\text{A}_1)$ é reportada em 935 cm^{-1} , enquanto que em outro trabalho, considerando o sulfito sintético, essa banda foi reportada em 969 cm^{-1} . (FROST e KEEFFE, 2009) Além disso, no trabalho de Frost e Keefe, são relatadas outras diferenças como a observação de uma única banda em 474 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional $\nu_4(\text{E})$, que foi observada como um desdobramento (472 e 483 cm^{-1}) em outro trabalho com o composto sintético. (FROST e KEEFFE, 2009) Esse fato sugere, portanto, como mostrado na Tabela 17, que o sulfito observado neste trabalho foi ainda outra fase (ou então um composto de composição/hábito cristalino diferente), apresentando 3 bandas nessa região: 467 , 476 e 490 cm^{-1} . É nítido que há um desacordo na atribuição de bandas Raman a sulfito de Pb na literatura e esse fato reforça a necessidade do uso de técnicas complementares para caracterização desses filmes de corrosão.

Compostos de composição desconhecida também foram identificados nos cupons de Pb. As bandas em 1037 e 1040 cm^{-1} não correspondem nem a cerusita, hidrocerusita ou plumbonacrita, correspondendo, provavelmente, a alguma outra espécie de carbonato ou que contenha esse grupo. Outra banda em 345 cm^{-1} , que aparece num único espectro obtido do interior da Igreja de São Francisco, pode estar associada à cristalinidade do litargírio

(principais bandas em 147 e 339 cm^{-1}), visto que no espectro há apenas esta banda e outra em 146 cm^{-1} , com proporções de intensidade compatíveis com o referido óxido. A presença de fases mais complexas, como $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ e $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, por exemplo, foi descartada por comparação com espectros referência da literatura. (FROST *et al.*, 2003) Dos cupons de Cu expostos no ano de 2014, os espectros Raman obtidos apresentam qualidade substancialmente melhor. Isso não se deve somente à melhor relação sinal/ruído, mas também à maior janela espectral conseguida com a troca do filtro de *notch*, com corte em 100 cm^{-1} . Para todos os casos, espectros Raman (Figura 48 e Figura 49) mostraram a formação de óxido de Cu(I), tanto no verão quanto no inverno. Como já discutido essa espécie é caracterizada principalmente pelas bandas centradas em 525 e 625 cm^{-1} , características de vibração Cu-O. (CHAN *et al.*, 1998) Com a melhor qualidade espectral obtida, outras bandas dessa espécie também se tornaram evidentes: *ca.* 150, *ca.* 220 e *ca.* 297 (também presente no espectro de CuO) cm^{-1} . (NIAURA, 2000) Presentes em todos os espectros, exceto naqueles obtidos de cupons de Cu expostos no interior da Igreja de São Francisco durante o verão de 2014, bandas centradas em *ca.* 290 cm^{-1} (estiramento Cu-Cl) sugeriram a presença de cloreto de Cu(I). (CHAN *et al.*, 1998) Destaca-se ainda que não foi observada a presença de espécies como antlerita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$), brocantita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), posnjakita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), langita ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), chalcantita ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), (HAYEZ *et al.*, 2004) sal Tutton $((\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, atacamita ($\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), (BURGIO e CLARK, 2001) verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), (CHAPLIN *et al.*, 2006; de la ROJA *et al.*, 2007) azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) e malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$). (FROST *et al.*, 2002).

Considerando que a baixa relação sinal/ruído dos espectros Raman obtidos não permitiu caracterizações conclusivas, outras técnicas de caracterização foram empregadas.

A tentativa do uso de FTIR-ATR em equipamento convencional (Bruker, modelo Alpha), como no caso de 2013, não foi possível devido às limitações já discutidas. A

caracterização por microscopia no infravermelho (*ca.* 20 μm de resolução lateral) em instrumento que permite a obtenção de espectros no modo de refletância (sem contato com a amostra) ou de ATR (sem as limitações associadas ao equipamento convencional anteriormente discutidas) também foi considerada. Devido à baixa quantidade de produto de corrosão formada nas superfícies, no entanto, não foi possível detectar os produtos de corrosão formados por microscopia no infravermelho, nem no modo de refletância nem no de ATR. Considerando ainda que o modelo de microscópio no infravermelho utilizado (Bruker, modelo Hyperion) suporta um acessório para a realização de medidas com ângulo rasante, ideal para a caracterização de filmes finos gerados sobre superfícies metálicas, experimentos foram realizados, mas nenhum produto de corrosão pôde ser identificado, exceto hidrocerussita em um único ponto.

Ainda objetivando melhor caracterização dos cupons metálicos, investigações empregando XRD foram conduzidas. Considerando que técnicas baseadas em radiação síncrotron têm sido cada vez mais empregadas em investigações de bens culturais, devido ao fato de, em grande parte, apresentarem elevado fluxo de fótons, pequeno diâmetro da radiação incidente (poucos micrômetros), baixa divergência e boa tunabilidade (extensa distribuição de energia sobre um amplo domínio de energia (meV a keV) com alta intensidade), (BERTRAND *et al.*, 2012) tanto equipamento de bancada quanto de radiação síncrotron foram empregados.

Difratogramas foram obtidos de cupons de Pb e Cu expostos no interior das igrejas durante o verão de 2014 em equipamento convencional de bancada (XRD), mas, mesmo depois de duas horas de aquisição de dados para cada amostra, a qualidade do sinal não foi suficientemente satisfatória para identificar os produtos de corrosão. Difratogramas SR-XRD (*Synchrotron Radiation – X-ray Diffraction*) foram obtidos dos mesmos cupons e foi clara a melhora na resolução espectral e relação sinal/ruído (Figura 50, para Pb), mesmo utilizando-

se um tempo de *ca.* 45 minutos de aquisição. Esse melhor resultado era esperado devido, principalmente, ao melhor desempenho do detector e ao maior brilho da fonte síncrotron. É importante enfatizar que longos tempos de aquisição são aceitáveis para investigações de poucas amostras, no entanto, o mesmo não é factível quando um grande número de análises precisa ser conduzido. É com isso, portanto, que todas as discussões a seguir serão feitas apenas em relação a SR-XRDs e não a XRDs. Considerando-se ainda a elevada quantidade de dados a serem discutidos, apenas aqueles referentes a Pb foram considerados neste trabalho.

Figura 50 - Difratomogramas obtidos de cupom de Pb exposto no interior da Igreja de São Francisco por 12 semanas durante o verão de 2014 por equipamento de bancada (linha cinza) e Síncrotron (linha preta). Os difratogramas foram normalizados de 0 a 1 para enfatizarem suas diferenças.

Antes de prosseguir é necessário, contudo, enfatizar que as medidas em equipamento convencional foram realizadas em ângulo rasante, objetivando melhorar a contribuição do sinal proveniente da fina camada de corrosão sobre os cupons. Em equipamento síncrotron, uma vez que o diâmetro do feixe é bastante pequeno (*ca.* 0,5 x 1,0 mm) e as superfícies dos cupons eram bastante irregulares, medidas em ângulo rasante não foram consideradas porque dependendo da região onde o feixe era incidido, a radiação era desviada do detector. Embora

para alguns cupons tenha sido possível encontrar uma posição para obtenção de difratograma com ângulo rasante, essa tarefa foi pouco praticável. Com isso, portanto, as medidas de SR-XRD foram conduzidas com varreduras do tipo Theta2Theta.

A Figura 51 mostra difratogramas (SR-XRD) obtidos de cupons de Pb expostos no interior das Igrejas de São Francisco (linha verde) e dos Freis Carmelitas (linha preta) por 12 semanas. Comparando-se os difratogramas dos cupons corroídos com o de um cupom limpo (linha rosa), nota-se a existência de picos correspondentes a produtos de corrosão, e também fica evidente a diferença de composição entre os cupons expostos em Santos e em São Paulo.

Figura 51 - Difratogramas obtidos de cupons de Pb expostos no interior da Igreja de São Francisco (verde) e dos Carmelitas (preto) por 12 semanas durante o verão de 2014 com radiação síncrotron. Um difratograma obtido de Pb limpo (magenta) foi adicionado para propósitos comparativos.

Apesar de a relação sinal/ruído nos difratogramas obtidos com radiação síncrotron ser melhor que a obtida nos difratogramas de equipamento convencional, a qualidade dos resultados ainda foi consideravelmente pobre. Isso se deve ao fato de os filmes formados sobre os metais serem finos e as superfícies dos cupons serem muito irregulares, além do fato de que não foi possível o uso de arranjo em ângulo rasante. Para analisar os difratogramas, os

picos referentes ao substrato (Pb) foram desconsiderados, como mostra a Figura 52. Considerando, ainda, que os filmes gerados podem apresentar cristais/microcristais em orientações definidas, é esperado que alguns picos sofram maior intensificação, de modo que as intensidades observadas nos difratogramas das amostras reais não podem ser comparadas com as de difratogramas de compostos padrões. Para caracterização das amostras, por comparação das posições de seus picos, difratogramas de compostos padrões tanto na forma de pó quanto na forma de monocristais foram obtidos do banco de dados ICSD; foram usados também os difratogramas obtidos dos formiatos sintetizados neste trabalho.

No caso de Pb, os compostos considerados para comparação foram: litargírio – PbO (ICSD 15466), massicote – PbO (ICSD 40180), carbonato básico de chumbo – $(\text{Pb}(\text{CO}_3))_2\text{Pb}(\text{OH})_2$ (ICSD 16630), cerussita – $\text{Pb}(\text{CO}_3)$ (ICSD 6178), plumbonacrita – $\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$ (ICSD 58097), hidrocerussita – $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (ICSD 280932), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (ICSD 30357), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)$ (91714), formiato de chumbo – $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ (ICSD 188050), formiato básico de chumbo – $\text{Pb}_2\text{O}(\text{HCOO})_2$ (ICSD 261066), $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{O}$ (ICSD 261065), $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (ICSD 29268), $(\text{PbO})_3(\text{Pb}(\text{SO}_4))(\text{H}_2\text{O})$ (ICSD 84849), $(\text{PbO})_4\text{PbSO}_4$ (ICSD 28034), $\text{Pb}(\text{SO}_4)$ (ICSD 31896), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (ICSD 14246), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (ICSD 30627), $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$ (ICSD 61427), $\alpha\text{-PbSO}_4(\text{PbO})_2$ (ICSD 30711), PbSO_3 (ICSD 30993), PbSO_3 (ICSD 35360), PbS (ICSD 62190), $\text{Pb}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ (ICSD 87736) e PbS_2O_3 (ICSD 69532).

Como mostra a Figura 52, os possíveis produtos de corrosão identificados por SR-XRD em cupom de Pb exposto no interior da Igreja de São Francisco, por 12 semanas durante o verão de 2014, foram litargírio (ICSD 15466), massicote (ICSD 40180), PbSO_3 (ICSD 30993), $\alpha\text{-PbSO}_4(\text{PbO})_2$ (ICSD 30711), $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (ICSD 29268), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (ICSD 14246) e o formiato 3 (ou 4) sintetizado neste projeto. A dúvida entre os formiatos 3 e 4 surge do fato de que ambos foram obtidos na forma de microcristais misturados, como já discutido

no capítulo de suas sínteses, de modo que o difratograma obtido para comparação se refere à contribuição de ambas as espécies. Apesar disso, visto que apenas o formiato 3 foi identificado por microscopia Raman, acredita-se que os dois picos observados sejam correspondentes a essa espécie.

Figura 52 - SR-XRD obtido de um cupom de Pb exposto no interior da Igreja de São Francisco por 12 semanas durante o verão de 2014. Os picos em cinza correspondem aos picos de Pb, enquanto a e b correspondem a distintas regiões do difratograma.

Para cupom de Pb exposto no interior da Igreja dos Freis Carmelitas, por 12 semanas durante o verão de 2014, difratogramas SR-XRD (Figura 53) sugeriram a presença de litargírio (ICSD 15466) (embora somente um pico tenha sido observado), massicote (ICSD 40180), PbSO_3 (ICSD 30993) (embora também somente um pico tenha sido observado), $\alpha\text{-PbSO}_4(\text{PbO})_2$ (ICSD 30711), $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ (ICSD 29268), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (ICSD 14246) e $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ (ICSD 30357).

Figura 53 - SR-XRD obtido de um cupom de Pb exposto no interior da Igreja dos Freis Carmelitas por 12 semanas durante o verão de 2014; os picos em cinza correspondem aos picos de Pb.

Para cupons de Pb expostos no exterior da Igreja de São Francisco, padrões SR-XRD (Figura 54) indicaram a presença dos mesmos compostos encontrados em seu interior. Deve ser notado, no entanto, que o pico em *ca.* $7,2 \text{ nm}^{-1}$, tido aqui como característico de formiato 3, é muito menos intenso, o que pode sugerir sua menor concentração. Tal fato pode ser uma explicação da razão do formiato 3 não ter sido identificado por microscopia Raman nesses cupons, visto que a área sondada é cerca de 100.000 vezes menor que a analisada por SR-XRD (feixe de $0,5 \text{ mm}^2$, ou $500.000 \mu\text{m}^2$).

Para os cupons expostos no exterior da Igreja dos Freis Carmelitas, muitos picos foram observados no difratograma (Figura 55), dificultando consideravelmente a atribuição. Os compostos com maior possibilidade de estarem presentes, considerando-se o número de picos, foram litargírio (ICSD 15466), massicote (ICSD 40180), PbSO_3 (ICSD 35360 e 30993), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (ICSD 14246 e 14246), $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (ICSD 29268), $\text{PbSO}_4(\text{PbO})_2$ (ICSD 30711), hidrocerussita (ICSD 280932), plumbonacrita (ICSD 58097), $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)$ (ICSD 91714), $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ (ICSD 188050), $(\text{PbO})_3(\text{Pb}(\text{SO}_4))(\text{H}_2\text{O})$ (ICSD 84849), $\text{Pb}(\text{SO}_4)$ (ICSD 31896) e PbS_2O_3 (ICSD 69532).

A Tabela 25 compara os produtos de corrosão identificados por microscopia Raman e por SR-XRD, deixando claro o sucesso do emprego dessas duas técnicas (com o emprego de radiação síncrotron no caso de XRD) como complementares na caracterização de filmes finos formados em superfícies de Pb.

Figura 54 - SR-XRD obtido de um cupom de Pb exposto no exterior da Igreja de São Francisco por 12 semanas durante o verão de 2014; os picos em cinza correspondem aos picos de Pb.

Figura 55 - SR-XRD obtido de um cupom de Pb exposto no exterior da Igreja dos Freis Carmelitas por 12 semanas durante o verão de 2014; os picos em cinza correspondem aos picos de Pb.

Tabela 25 - Comparação dos produtos de corrosão identificados por microscopia Raman e SR-XRD.

Igreja de São Francisco		Igreja dos Freis Carmelitas	
μ -Raman	SR-XRD	μ -Raman	SR-XRD
<i>Interior</i>	<i>Interior</i>	<i>Interior</i>	<i>Interior</i>
Litargírio (148 e 337 cm^{-1})	Litargírio	Litargírio	Litargírio
Massicote (143 e 287 cm^{-1})	Massicote	Massicote	Massicote
Formiato 3	Formiato 3	Carbonato(s)	$\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$
Carbonato(s) (ca. 1050 cm^{-1})	PbSO_3	Sulfato(s)	$\alpha\text{-PbSO}_4(\text{PbO})_2$
Composto desconhecido 1	$\alpha\text{-PbSO}_4(\text{PbO})_2$	Sulfito(s)	$\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$
	$\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$	Composto desconhecido 1	$\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$
	$\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$		PbSO_3
<i>Exterior</i>	<i>Exterior</i>	<i>Exterior</i>	<i>Exterior</i>
Litargírio	Litargírio	Litargírio	Litargírio
Massicote	Massicote	Massicote	Massicote
Carbonato(s)	Formiato 3	Carbonato(s)	Hidrocerussita
Sulfato(s) (977 or 965 cm^{-1})	PbSO_3	Sulfato(s)	Plumbonacrita
Sulfito(s) (946 e 952, 969 or 935 cm^{-1})	$\alpha\text{-PbSO}_4(\text{PbO})_2$	Sulfito(s)	$\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)$
Composto desconhecido 2	$\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$	Composto desconhecido 2	$\text{Pb}(\text{HCOO})_2$
Composto desconhecido 3	$\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$		$\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$
			$\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$
			$\text{PbSO}_4(\text{PbO})_2$
			$(\text{PbO})_3(\text{Pb}(\text{SO}_4))(\text{H}_2\text{O})$
			$\text{Pb}(\text{SO}_4)$
			PbSO_3
			PbS_2O_3
			$\text{Pb}_4(\text{S}_2\text{O}_3)\text{O}_2(\text{OH})_2$

Destaca-se que o uso de técnicas baseadas em radiação síncrotron é especialmente interessante quando considerados equipamentos de bancada que apresentam limitações no aumento de brilho de suas fontes de radiação, como é o caso de FTIR e XRD.

Óxido sulfato de chumbo pode existir nas formas α e β , tendo a forma α ($\alpha\text{-PbSO}_4(\text{PbO})_2$) o nome oficial de alfa - sulfato de chumbo bis(óxido de chumbo) (*lead sulfate bis(lead oxide) – alpha*, ICSD). Este composto, até onde se sabe, ainda não tinha sido detectado em artefatos culturais de Pb, somente em medalhões antigos dourados. (PEREZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2013) A Figura 56 mostra um diagrama de fases para o sistema PbO-PbSO_4 , (MILODOWSKI e MORGAN, 1984) o qual indica que em proporções de PbO entre 50 e 80% é favorecida a formação de $\text{PbSO}_4(\text{PbO})_2$, mesmo em temperatura ambiente. Embora a forma β seja favorecida em temperatura de até *ca.* 450 °C segundo o diagrama, no

sistema investigado neste trabalho provavelmente algum outro fator favoreceu a formação da forma α .

Figura 56 - Diagrama de fase para o sistema PbO-PbSO₄. (MIŁODOWSKI e MORGAN, 1984)

Óxido sulfato de chumbo (PbO·PbSO₄, *lead oxide – lead sulfate*, ICSD) é também chamado de sulfato básico de chumbo (*basic lead sulfate*) (CORREIRA *et al.*, 2007) ou de lanarquita (*lanarkite*). (SOBANSKA *et al.*, 2011) Este último nome é dado também ao composto Pb₂O(SO₄) (JANSSENS *et al.*, 2010) e é cientificamente denominado como óxido

sulfato de chumbo (VI) (*dilead oxide sulfate*, ICSD, tendo o Pb estado de oxidação igual a +2 e o S igual a +6). Ressalta-se que sulfato básico de chumbo é um nome dado também à outra fase, $\text{Pb}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$. (GRAEDEL, 1994) $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ já foi observado como produto de corrosão em Pb metálico, (GARCÍA-HERAS *et al.*, 2014) sendo que Graedel (GRAEDEL, 1994) listou lanarquita como um possível produto de corrosão relevante em chumbo. Esse composto foi também observado em, por exemplo, partículas emitidas em processo de fundição de chumbo (SOBANSKA *et al.*, 2011) e trabalho na literatura sugere que lanarquita pode ser formada através da reação de branco de Pb (carbonato de Pb) com SO_4^{2-} , em solução salina de MgSO_4 ; (KOTULANOVÁ *et al.*, 2009) íons SO_4^{2-} estão presentes no filme aquoso adsorvido nas superfícies investigadas, como sugerido pela presença de PbSO_4 . Destaca-se que não é costume na literatura fazer distinção entre diferentes formas cristalinas de tal composto, como entre $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (ICSD 29268) e $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (ICSD 14246), o que é de relevante importância quando se deseja realizar investigações mais acuradas da reatividade de superfícies metálicas. A fase contendo PbO e PbSO_4 na proporção 1:1 é esperada quando a quantidade de PbO (numa mistura PbO/PbSO_4) é menor ou igual a 50% em temperatura ambiente, como mostra o diagrama de fase na Figura 56. Mais especificamente, considerando-se o diagrama de Pourbaix, Figura 57, para um sistema Pb, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água, esse composto deve ser formado num valor de pH de aproximadamente $9,0 \pm 0,5$.

Figura 57 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb, ácido sulfúrico (H₂SO₄) e água, calculado para uma atividade $a(HSO_4^-) + a(SO_4^{2-}) = 1$, a 25 °C. (TRETTHAHN *et al.*, 1993)

As bandas Raman características de PbO·PbSO₄, segundo Correia e outros, (CORREIA *et al.*, 2007) com laser em 632,8 nm, são centradas em 147 (vs), 284 (m), 334 (m), 426 (m), 439 (m), 601 (w), 619 (w), 976 (vs) e 1070 (m) cm⁻¹, bastante condizentes com as posições de bandas Raman mostradas na Tabela 17 de cupons de Pb expostos nas igrejas investigadas, como é o caso das bandas em 146/147 e 978 cm⁻¹. Pequenos deslocamentos de bandas são esperados tanto devido às diferenças de arranjos instrumentais quanto pela baixa qualidade da relação sinal/ruído obtida nos ensaios aqui reportados. Apesar de ser conhecido que a degradação de PbS por laser pode levar à formação de PbO·PbSO₄ (CORREIA *et al.*, 2007) ou PbSO₄, (BLACKBURN *et al.*, 2011) e que a radiação também pode transformar sulfatos a oxisulfatos (PbO·PbSO₄, 3PbO·PbSO₄ ou 4PbO·PbSO₄), (MIGUEL *et al.*, 2009) ressalta-se que os resultados obtidos por SR-XRD sugerem que

$\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ identificado nos cupons não foi gerado por processo de fotodegradação causado pelo laser, desde que considerado que a radiação síncrotron não tenha levado à transformação de PbS ou sulfatos. Mesmo que o estudo de SR-XRD tenha sido realizado após análises Raman, a área analisada por difração (pelo menos $0,5 \text{ mm}^2$, ou $5,0 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2$) é muito maior que a analisada por Raman (*ca.* $5 \mu\text{m}^2$), de modo que, mesmo que a radiação laser tivesse gerado alguma alteração física/química na superfície, é de se esperar que a mesma não tenha se tornado tão evidente nos experimentos SR-XRD.

PbS_2O_3 , tiosulfato de chumbo, embora ainda não tinha sido relatado como produto de corrosão em bens culturais de Pb, já foi detectado em amostras de material particulado produzido pela combustão de óleo combustível residual. (MANIVANNAN e SEEHRA, 2000) Além disso, trabalhos eletroquímicos tem mostrado a formação de tiosulfato de Pb durante a dissolução anódica de galena (PbS) em meio de perclorato em pH 0, (NAVA *et al.*, 2002) ou durante a oxidação eletroquímica de PbS em eletrólitos carbonatados, (MAKAROV *et al.*, 2004) reforçando a possível presença deste composto na camada de corrosão formada em cupons expostos no exterior da igreja em Santos. Ressalta-se que, como mostraram os resultados anteriores, os processos envolvidos na corrosão de Pb são complexos e, no caso de cupons expostos em ambientes reais, os filmes de corrosão podem envolver a presença de carbonatos e íons Cl^- , de modo que tanto a dissolução anódica quanto a oxidação de PbS podem ser esperadas em amostras reais.

$\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)$, conhecido como chanonita (*shannonite*), (COLLINS *et al.*, 2002; de FARIA, 2008) é um oxicarbonato, sendo que seu nome também é dado à espécie química $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$, que já foi identificada em bens culturais de chumbo. (BERNARD *et al.*, 2010) A formação de $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)$ é sugerida através da reação de óxido de Pb com íons carbonato em meio ácido, como segue. (MONNIER *et al.*, 2008)

$\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)$, no entanto, parece não ser estável em algumas soluções salinas (que podem ser formadas nos filmes aquosos adsorvidos nas superfícies de Pb) e deve se transformar em cerussita (PbCO_3), ao menos quando na presença de grande quantidade do carbonato. (KOTULANOVA *et al.*, 2009) Ressalta-se que apesar deste carbonato apresentar bandas Raman características, devido às baixas relações sinal/ruído obtidas nos espectros Raman dos cupons, apenas a banda correspondente ao estiramento simétrico C-O do carbonato pôde ser observada (região de 1050 cm^{-1}); sua presença foi sugerida apenas por SR-XRD.

Da presença de $(\text{PbO})_3(\text{Pb}(\text{SO}_4))(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ como produtos de corrosão em bens culturais de Pb, nada foi encontrado. Observando seus grupos químicos (como PbO, SO_4^{2-} e CO_3^{2-}), no entanto, não é difícil imaginar sua formação em sistemas tão complexos como os investigados, onde equilíbrios químicos devem desempenhar papel importante, como já discutido no item de sinergia.

Para sulfato de Pb, a Figura 58 mostra o diagrama de Pourbaix para o sistema Pb-S-CO₂-H₂O a 25 °C, calculado para uma concentração de chumbo de $1 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, concentração de S de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e concentração de CO₂ de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Em atmosferas comuns, PbSO_4 é tido como o composto esperado, que forma um filme protetor passivamente e é comumente identificado em processos de corrosão atmosférica de Pb. (GRAEDEL, 1994) Se a superfície metálica estiver alcalina, carbonato e hidrocarbonato são esperados e somente em ambientes altamente redutores espera-se observar a formação de galena (PbS). Dependendo das condições ambientais, particularmente, tais carbonatos poderão ser convertidos a hidrocerussita, a qual, reagindo com SO₂ e O₂, poderá formar sulfato de

chumbo, sulfato de chumbo tetrabásico ($4\text{PbO} \cdot \text{PbOSO}_4$) e fases de sulfito de chumbo (como PbSO_3). (BLACK e ALLEN, 1999)

Figura 58 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Pb-S-CO₂-H₂O a 25 °C calculado para uma concentração de chumbo dissolvido de $1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, concentração de S dissolvido de $10^{-1} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e concentração de CO₂ dissolvido de $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. As linhas pontilhadas indicam as condições limites dentro das quais água é estável. Figura extraída de (GRAEDEL, 1994).

Para formiatos de Pb, como já discutido nesta Tese, sua presença é recorrente nas camadas de corrosão de bens culturais feitos com esse metal. Os esquemas de reação para a formação desses formiatos (propostos neste trabalho), no entanto, já foram discutidos e não serão aqui repetidos, podendo ser revistos no item 4.1 de sinergia.

Parte dos compostos caracterizados neste trabalho, especificamente aqueles obtidos nas simulações ambientais (item 4.1), ainda não havia entrado explicitamente nas propostas de corrosão de Pb em bens culturais, principalmente porque esses compostos não tinham sido anteriormente detectados em objetos artísticos. Neste sentido, os resultados deste item (4.3), com investigações de amostras reais, validaram os resultados das simulações em laboratório,

permitindo ampliar o conhecimento da reatividade desse metal. Destaca-se que em investigações de bens culturais os sinais espectroscópicos obtidos por técnicas de caracterização são usualmente pouco intensos, principalmente pelo fato desses bens apresentarem matrizes complexas e, comumente, pequena quantidade de material para análise. Esse fato faz com que muitos pesquisadores usem apenas as bandas de maior intensidade dos espectros para caracterizar as camadas de corrosão, levando a uma incompleta caracterização que pode mascarar informações para a obtenção de um efetivo entendimento da reatividade dos materiais que compõem os bens investigados.

Ainda, a identificação visual da formação de produtos de corrosão nos cupons de Pb e Cu expostos por apenas três meses nas igrejas e museus evidenciou a elevada agressividade dos ambientes. Uma vez que as camadas de corrosão formadas nesses cupons foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas foi possível relacionar a agressividade dos ambientes com a presença de diversos poluentes (tais como SO_2 , VOCs e HCl), pois os reagentes (poluentes atmosféricos, neste caso) comumente envolvidos na formação desses produtos de corrosão são conhecidos.

Em termos mais práticos, no que diz respeito à adoção de estratégias de conservação, no caso do MAC, por exemplo, a reserva investigada faz parte do seu novo prédio, onde as obras de arte ainda não foram armazenadas. Com estes resultados obtidos, que indicam a presença de For (e/ou HFor) na reserva, foi recomendado ao Museu que as obras somente sejam transferidas à nova sede após a constatação de que a(s) fonte(s) de For ou HFor tenha(m) cessado. No caso do MAE, embora as obras já estejam na reserva, o Museu pôde ser alertado da presença de poluentes agressores, assim como feito para as igrejas. Esse alerta permite que as instituições identifiquem as obras mais sensíveis aos poluentes detectados e que estratégias de conservação sejam adotadas, considerando, por exemplo, a possibilidade de troca de poluentes entre os ambientes interno e externo. Destaca-se, para este último

comentário, que, por exemplo, a identificação de PbS_2O_3 em cupons expostos no interior da Igreja dos Freis Carmelitas sugere troca de poluentes entre os ambientes, uma vez que este produto de corrosão pode ser gerado em ambientes que apresentem combustão de óleo combustível residual e sua presença, neste caso em específico, não é esperada no ambiente interno.

Com o intuito ainda de obter mais informações sobre a reatividade de Pb, investigações da evolução temporal de sua camada de corrosão em ambientes reais foram realizadas, como apresentado a seguir.

4.3.2. Evolução temporal da camada de corrosão de cupons de Pb expostos nas igrejas durante o verão de 2014

Cupons de Pb expostos por 1, 2, 4, 8 e 12 semanas durante o verão de 2014 foram investigados e, considerando que o principal foco deste trabalho foi ambientes internos, apenas os cupons expostos no interior das igrejas foram considerados.

Na Figura 59 são mostrados os espectros Raman médios obtidos desses cupons. É possível observar, no espectro referente a uma semana de exposição, que há a presença de uma banda larga na região de $140\text{-}145\text{ cm}^{-1}$, indicando a formação de PbO litargírio e massicote. As demais bandas características desses óxidos apresentam intensidades muito menores e não foram observadas. Embora com uma semana de exposição tenha sido observada a presença majoritária de massicote (142 cm^{-1}), com duas semanas a presença de banda característica de litargírio (147 cm^{-1}) passou a ser muito mais evidente, comportamento que se manteve para 4, 8 e 12 semanas. A quantidade de litargírio aumentou com o tempo de exposição, como sugerido pelo aumento de intensidade da banda em 147 cm^{-1} de 1 para 12 semanas. Para massicote também foi observado um aumento de sua quantidade com o

tempo de exposição, embora não tenha sido tão significativo quanto o aumento de litargírio (se considerado que ambos os óxidos apresentam a mesma secção de choque). Destaca-se que o aumento da quantidade de massicote foi monitorado pela área integrada da banda em *ca.* 285 cm^{-1} (segunda banda mais intensa do óxido), que se apresenta mais distante da região de corte do filtro de *notch* do que a banda mais intensa em 142 cm^{-1} . A Figura 59c mostra que a quantidade de formiato de Pb também aumentou com o tempo de exposição, sendo esse aumento evidenciado pelas bandas em 1357 e 1338 cm^{-1} . Quando carbonato é considerado, a banda mais evidente é em 1049 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$), característica de hidrocerussita ou plumbonacrita. Essa última banda se apresenta mais evidente nos espectros obtidos de cupons expostos por 2 ou 4 semanas e é observado um decréscimo de intensidade com o aumento do tempo de exposição, sugerindo posterior reação desse composto (com HFor, por exemplo) ou sua não detecção por amostragem microscópica. Destaca-se ainda, como mostra a Figura 59d, que o aumento do tempo de exposição levou ao aumento significativo do fundo de luminescência nos espectros Raman, que está associado ao aumento da quantidade de produtos de corrosão. Esse aumento do fundo de luminescência foi também observado nas investigações em ambientes simulados.

a)

b)

Figura 59 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de cupons de Pb expostos no interior da Igreja de São Francisco por 1, 2, 4, 8 ou 12 semanas durante o verão de 2014. As figs. b e c são ampliações de regiões espectrais da fig. a. A fig. d mostra os espectros em escala real de intensidade.

Considerando que a natureza química da camada de corrosão formada nos cupons expostos por 12 semanas, durante o verão de 2014, no interior da Igreja de São Francisco foi diferente daquela formada nos cupons expostos no interior da Igreja dos Freis Carmelitas (Figura 46, pág. 123), o acompanhamento da evolução temporal da camada de corrosão de

cupons de Pb expostos no interior da Igreja dos Freis Carmelitas também foi realizado (Figura 60).

A visualização dos espectros Raman da Figura 60 sugere que óxido de Pb foi formado mais lentamente na igreja em Santos do que na igreja em São Paulo, uma vez que as bandas características dos óxidos se definem somente depois da segunda semana de exposição. Quando consideradas as áreas dessas bandas (Figura 61), no entanto, verifica-se que não houve diferença significativa nas quantidades geradas de PbO. O óxido majoritário observado nesses cupons foi litargírio (147 cm^{-1} , se considerado que ambos os óxidos apresentam a mesma secção de choque), assim como observado nos cupons expostos na igreja em São Paulo. Com 8 semanas de exposição foi possível observar a formação de espécie(s) contendo grupo carbonato com estiramento simétrico C-O em 1048 cm^{-1} , enquanto que com 12 semanas de exposição um maior número de bandas características dessa vibração foi observado ($1044, 1048, 1051$ e 1056 cm^{-1}). Apesar de não ter sido constatada a formação de espécies contendo grupamentos formiatos ou acetatos, o aumento do tempo de exposição levou ao aumento da formação de espécies contendo S, como sugerido pelas bandas em $466, 478, 489, 944$ e 978 cm^{-1} , discutidas no item anterior (4.3.1). Destaca-se que neste caso o fundo de luminescência também aumenta com o aumento do tempo de exposição dos cupons (Figura 60d).

a)

b)

c)

d)

Figura 60 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de cupons de Pb expostos no interior da Igreja dos Freis Carmelitas por 1, 2, 4, 8 ou 12 semanas durante o verão de 2014. As figs. b e c são ampliações de regiões espectrais da fig. a. A fig. d mostra os espectros em escala real de intensidade.

Figura 61 - Gráficos do tempo de exposição dos cupons vs áreas das bandas de interesse (soma das áreas das bandas em 142 e 147 cm^{-1} dos óxidos de Pb) para o interior das Igrejas do Freis Carmelitas e de São Francisco durante o verão de 2014.

Estes resultados obtidos nas investigações da evolução temporal suportam, portanto, os mecanismos anteriormente discutidos e propostos (itens 4.1 e 4.3.1), nos quais primeiro é esperada a formação de uma camada de PbO que, posteriormente, reage com outros poluentes, tais como ácidos orgânicos, aldeídos, SO_2 e CO_2 . Destaque especial é dado à constatação do aumento da contribuição de luminescência nos espectros Raman dos cupons de Pb com o aumento do seu tempo de exposição nos ambientes selecionados. Informações que podem ser obtidas de bandas de luminescência em espectros Raman são usualmente desprezadas mas, neste caso, sua intensidade é diretamente proporcional ao envelhecimento do Pb metálico, ou seja, o fundo é inerente à concentração de produtos de corrosão e se relaciona a defeitos na estrutura desses produtos. (BLACK e ALLEN, 1999)

Destaca-se que em todas essas investigações conduzidas no item 4.3, com amostras expostas em ambientes reais, predomina a dificuldade associada à caracterização dos produtos de corrosão. Isso se deve ao fato das condições ambientais reais serem mais brandas que aquelas empregadas em ambientes simulados (como os do item 4.1 de sinergia), levando à

formação de filmes mais finos de corrosão quando são usados tempos de exposição similares. Uma vez que o sinal espectroscópico depende da quantidade de moléculas sondada, o sinal diminui drasticamente nas investigações de filmes finos e compromete sua caracterização. Considerando essa necessidade de técnicas muito sensíveis e, ainda, que esses filmes finos geralmente apresentam estruturas nanométricas ou adsorbatos (que podem desempenhar papel decisivo em processos de corrosão), (MARCUS e MANSFELD, 2006) o uso de técnicas com elevada resolução lateral e sensibilidade é de grande interesse.

Nesse sentido, no próximo item (4.4) são discutidas investigações acerca do uso de SINS (*Synchrotron Infrared Nanospectroscopy*) em investigações de corrosão metálica.

4.4. Synchrotron Infrared Nanospectroscopy (SINS) na investigação de processos de corrosão metálica

O uso de SINS, uma técnica recente de caracterização molecular, é aqui abordado para investigar processos corrosivos metálicos em vista das necessidades anteriormente apontadas de elevada sensibilidade e resolução lateral. Especificamente por permitir a caracterização molecular em nível nanométrico, diferentemente de SEM-EDX que permite apenas caracterização elementar, SINS foi selecionado. Destaca-se que essa técnica ainda não foi usada em investigações de bens culturais, de modo que, antes de serem mostrados seus resultados é realizada uma breve descrição de seus fundamentos.

Por ser uma técnica bastante recente, poucos trabalhos têm sido publicados sobre o uso da espectroscopia no infravermelho com resolução lateral em escala nanométrica, com (SINS) ou sem o uso de radiação síncrotron (nano-FTIR). (AMARIE *et al.*, 2009; AMARIE *et al.*, 2011; AMARIE *et al.*, 2012; HUTH *et al.*, 2012; AMENABAR *et al.*, 2013; GOVYADINOV *et al.*, 2013; BECHTEL *et al.*, 2014)

Considerando que a melhor resolução lateral possível para microscópios no infravermelho é da ordem de 2 a 5 μm (devido ao limite de difração de Bragg, equação abaixo), para atingir resolução da ordem de nanômetros é necessário superar esse limite através de estratégias adequadas.

$$d_{\min} = \lambda / [2 \sin(\alpha)]$$

$d_{\min}$ é a distância mínima resolvida, λ é o comprimento de onda incidente e α é a metade do ângulo de abertura da objetiva do microscópio. Como α é fixo para uma determinada objetiva, o limite de difração pode ser definido como metade do comprimento de onda empregado (originalmente descrito, por Abbe, para luz azul). (LAUTERBACH, 2012)

Diversas metodologias têm sido desenvolvidas e empregadas para a obtenção de informações (ópticas ou espectroscópicas) de estruturas menores que a metade dos comprimentos de onda usualmente empregados. (LAUTERBACH, 2012)

No caso específico do equipamento usado neste trabalho, para inicialmente se obterem informações prévias da amostra acerca de sua resposta óptica de banda larga no infravermelho (ainda não considerando a obtenção de espectros SINS), foi feito o uso de s-SNOM (*scattering-type Scanning Near-field Optical Microscopy*, ou NSOM – *Near-field Scanning Optical Microscopy*), que por se basear em campo próximo (*near field*) não está sujeito à restrição do limite de difração, o qual é válido para campo distante.

s-SNOM combina varredura por sonda com microscopia óptica, fornecendo propriedades ópticas de estruturas com dimensões menores até mesmo que 100 nm. Essa técnica, tipicamente, se baseia na varredura de uma superfície com uma pequena fibra afunilada, que contém uma abertura de dimensão nanométrica por onde passa uma onda eletromagnética (Figura 62). Enquanto isso, informações ópticas são obtidas ponto a ponto, coletando-se radiação transmitida, refletida ou emitida, para formar uma imagem. (KIRSTEIN, 1999; HECHT *et al.*, 2000) Destaca-se que s-SNOM não permite a obtenção de

espectros, mas apenas de informações sobre a resposta de nano-regiões à radiação incidente (que geralmente é uma banda larga e, por isso, as imagens produzidas são chamadas de imagens de banda larga).

Figura 62 - Representação simplificada do funcionamento de s-SNOM. Figura adaptada de (KIRSTEIN, 1999).

Especificamente sobre o equipamento usado neste projeto (Figura 63), usou-se um AFM (*Atomic Force Microscopy*) em que uma ponta (P, Figura 64) revestida com metal (NC-Pt ARROW, da Nano World, e sem a abertura mencionada para a fibra da Figura 62) é iluminada por uma fonte em foco (I da Figura 64). A banda larga de radiação no infravermelho é gerada pelo anel do LNLS, extraída da porta de ímãs deflectores e então conduzida ao conjunto óptico primário da linha IR1, (MORENO *et al.*, 2013) que colima o feixe para a estação final de SINS. Após o conjunto óptico primário, o feixe colimado é direcionado a um instrumento comercial s-SNOM (NeaSNOM da companhia NeaSpec GmbH-Germany), no qual um acessório de AFM equipado com espelho parabólico com NA 0,46 permite focar o feixe de infravermelho no conjunto amostra-ponta (onda evanescente). A ponta metálica (NC-Pt ARROW, da Nano World) atua como uma antena para o campo eletromagnético incidente, produzindo uma atenuação da radiação incidente em sua

extremidade inferior. Dessa maneira, uma fonte nanométrica de elevado brilho (N, da Figura 64, conhecida como fonte de campo próximo) é criada na ponta, cuja dimensão será comparável ao raio da ponta e já não mais depende do comprimento de onda. (AMENABAR *et al.*, 2013) O AFM é configurado para trabalhar em modo de semi-contato em que a ponta oscila com uma frequência de 250 kHz. Consequentemente, a interação de campo próximo entre a ponta e a amostra ocorre simultaneamente à medida de topografia por AFM, gerando uma onda harmonicamente espalhada e sincronizada com a oscilação da ponta. Um detector MCT (Mercúrio Cádmio Telúrio), modelo KLD-0,1 da Kolmar *Technologies Inc.*, com resposta espectral de 570 a 5000 cm^{-1} e eficiência máxima em 1000 cm^{-1} , conectado a um amplificador *lock-in* para filtrar o sinal de campo próximo do sinal de campo distante produzido pelo espalhamento total da amostra e ponta, é usado. Destaca-se que a radiação espalhada elasticamente/refletida (E, da Figura 64 – soma de radiação elástica e inelástica) é maior em muitas ordens de magnitude que a espalhada/refletida inelasticamente, de modo que o processo de filtro de sinal é bastante crítico.

Figura 63 - Diagrama esquemático do arranjo instrumental do equipamento utilizado.

Figura 64 - Diagrama esquemático de um nano-FTIR baseado em AFM. Figura adaptada de NeaSpec⁸.

O diferencial do equipamento s-SNOM usado neste trabalho é que além da obtenção de imagens de banda larga pelo monitoramento do sinal retroespalhado da ponta durante a varredura da amostra, o microscópio permite a obtenção de dados espectroscópicos (espectros SINS), desde que a ponta e a amostra sejam fixados em um dos braços de um interferômetro assimétrico de Michelson (Figura 63). Nesse caso, o espelho de referência varia o passo óptico do feixe de referência que interfere com o sinal retroespalhado do conjunto amostra-ponta após um *beam splitter* de ZnSe. O sinal é coletado como um interferograma, manipulado matematicamente por transformada de Fourier e processado pelo *software* do microscópio, que resulta em espectros de amplitude e fase.

A fonte de radiação pode ser uma fonte de bancada de banda larga no infravermelho ou uma fonte de radiação síncrotron, sendo que há no mundo apenas três equipamentos de nano-FTIR que usam fonte síncrotron, contando o do LNLS. Destaca-se que o emprego de radiação síncrotron é de especial interesse nesses experimentos devido à obtenção de banda ultra larga e com alto brilho. (HUTH *et al.*, 2011; HUTH *et al.*, 2012; AMENABAR *et al.*, 2013)

⁸ <http://www.neaspec.com/technology/>. Acessado em 06 de Dezembro de 2014.

Considerando que este equipamento encontra-se ainda em fase de implantação no LNLS e que medidas de AFM exigem amostras com superfícies altamente planas, decidiu-se trabalhar com sistemas modelos para inicialmente avaliar a potencialidade da técnica nesse tipo de investigação. Para isso, filmes de Pb de diferentes espessuras foram preparados por *sputtering* em lâminas de Si policristalino. Esses filmes foram posteriormente expostos em atmosfera saturada com ácido fórmico por cerca de 40 minutos para a geração de formiato de chumbo. A Figura 65 mostra imagens SEM obtidas das diferentes superfícies preparadas e, dentre os diferentes filmes, escolheu-se aquele com menor quantidade de formiato de Pb (tempo de deposição de Pb de 2 minutos), por ser o mais plano e apresentar estruturas submicrométricas separadas, que deve facilitar as investigações por AFM.

Com a finalidade de determinar qual tipo de formiato de Pb foi gerado no filme escolhido, inicialmente espectros Raman (Figura 66) foram obtidos do mesmo. Os resultados indicaram que formiato 1 (sintetizado neste trabalho, item 4.2), com proporções PbO/HCOOH de 1/2 (mol/mol), foi gerado. A baixa relação sinal/ruído do espectro Raman obtido se justifica pela pequena quantidade de material presente.

Figura 65 - Imagens SEM de filmes de formiato de Pb depositados por sputtering sobre Si. As diferentes espessuras foram obtidas com diferentes tempos de deposição de Pb sobre o Si: 2 (a), 5 (b), 10 (c) e 15 (d) minutos.

Figura 66 - Espectros Raman médios (632,8 nm) de formiato de Pb formado sobre lâmina de Si (*sputtering* por 2 minutos) (linha cinza) e de formiato de Pb (PbO/HCOOH 1/2, mol/mol) (linha preta).

Imagens de topografia (Figura 67, AFM) foram obtidas antes de medidas espectroscópicas para selecionar regiões de interesse e, destaca-se, que a estrutura central da imagem AFM é composta pela junção de dois aglomerados. Após a obtenção de imagens de banda larga (s-SNOM) desta região (Figura 68a), foi observado um contraste entre as estruturas de formiato de Pb e o substrato de Si. Esse contraste se deve, principalmente, a dois fatores: i) variações da permissividade dielétrica da área sondada e ii) a convolução da resposta espectral do detector com as bandas de absorção no infravermelho da amostra. Para evidenciar a drástica diminuição no sinal causada pelo conteúdo orgânico das nanoestruturas (regiões azuis da Figura 68a), a Figura 68b (topografia) e a Figura 68c (respectiva imagem de banda larga) mostram regiões detalhadas da Figura 68a. Nessas figuras observa-se que as respostas da altura da ponta AFM e do sinal óptico são inversamente proporcionais. Devido à elevada resolução espacial alcançada (melhor que 50 nm), foi possível observar variações de sinal óptico mesmo dentro das estruturas de formiato, sendo essas mais pronunciadas como um aumento de sinal na periferia das nanoestruturas. Destaca-se que esse aumento de sinal na periferia, que é composta por uma fina camada de material (como indicado pela Figura 68b e Figura 68c), não pode ser relacionado à possível reflexão da radiação pelo Si, visto que esse aumento de sinal também é observado no interior das estruturas de formiato, mais especificamente, em suas junções (Figura 68a). Esse aumento de sinal, no entanto, deve estar relacionado à presença de diferentes espécies de formiatos de Pb.

Figura 67 - Topografia obtida por AFM de formiato de Pb formado sobre lâmina de Si.

Figura 68 - Imagem s-SNOM correspondente à estrutura mostrada na Figura 67 e topografia (b) e imagem s-SNOM (c) de uma região menor da estrutura central representada em (a).

Objetivando a obtenção de informações sobre a composição química das nanoestruturas de formiato, investigação SINS foi conduzida em um ponto da região 2

indicada na Figura 68c, que apresenta maior sinal óptico. A Figura 69 mostra espectro SINS (parte imaginária do sinal) da região 2 junto de espectros FTIR obtidos com campo distante de diferentes formiatos de Pb (aqueles sintetizados neste trabalho, item 4.2).

Figura 69 - Espectro nano-FTIR (linha vermelha) de formiato de Pb formado sobre lâmina de Si e FTIR convencional (linha preta) de formiato de Pb de proporção PbO/HCOOH de 1/2 (mol/mol).

Destaca-se que o sinal obtido por transformada de Fourier no experimento s-SNOM é uma quantidade complexa que se relaciona à função dielétrica do material. (XU *et al.*, 2012; GOVYADINOV *et al.*, 2013) A parte imaginária, também representada pela fase do sinal transformado, pode ser correlacionada ao espectro de absorção de campo distante do material, como mostra a equação a seguir. (HUTH *et al.*, 2012)

$$a_n = \text{Im}[\sigma_n(\omega)] = s_n(\omega)\sin[\varphi_n(\omega)]$$

- a_n é a absorção no nano-FTIR;
- $\sigma_n(\omega)$ são os valores complexos do coeficiente de espalhamento que relaciona o campo espalhado $E(\omega)$ com o campo incidente $E_{inc}(\omega)$, $E(\omega) = \sigma(\omega)E_{inc}(\omega)$, sendo $\sigma(\omega) = s(\omega)e^{i\varphi(\omega)}$;
- $s_n(\omega)$ e $\varphi_n(\omega)$ são, respectivamente, a amplitude e a fase do espectro da radiação espalhada.

O espectro SINS da Figura 69, com resolução espectral de 6 cm^{-1} , corresponde a uma acumulação de 20 espectros, sendo que cada acumulação foi obtida em 3,5 minutos. Para suprimir a contribuição da fonte, da resposta do detector e do ambiente, o espectro obtido da região 2 foi normalizado por um espectro obtido do substrato de Si (região 4 da Figura 68c), que não é ativo no infravermelho.

Observando a Figura 69, é clara a similaridade do espectro SINS com os espectros FTIR obtidos de diferentes formiatos de Pb, principalmente com os dos formiatos 3 e 4. No espectro SINS, os picos em aproximadamente 1580 e 1530 cm^{-1} , também observados nos espectros FTIR, apresentam a melhor relação sinal/ruído e suas intensidades relativas estão em grande acordo com aquelas observadas no espectro dos formiatos 3 e 4. Estas bandas podem ser atribuídas ao estiramento antissimétrico OCO $\nu_a(\text{OCO})$, referente ao modo ν_4 (B_1) do íon formiato. Bandas em aproximadamente 1350 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico OCO $\nu_s(\text{OCO})$, referente ao modo ν_2 (A_1), e outras em torno de 1390 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação antissimétrica OCO $\delta_a(\text{OCO})$, referente ao modo ν_5 (tipo B_1), no entanto, devido à baixa relação sinal/ruído neste região espectral, a observação desses modos vibracionais é apenas uma sugestão. Por causa dos limites de detecção do detector MCT, em torno de 700 cm^{-1} , não é possível afirmar que a banda larga observada em torno de 760 cm^{-1} no espectro SINS seja real, embora seja compatível com bandas observadas na mesma região

em espectros FTIR. Essa última banda pode também ser atribuída à deformação simétrica $\text{OCO } \delta_s(\text{OCO})$, referente ao modo $\nu_3 (A_1)$ do íon formiato.

Os resultados de SINS estão em aparente desacordo com os obtidos por microscopia Raman durante a caracterização do filme de formiato de chumbo, discutida na Figura 66, pois o espectro Raman indicou a geração de formiato 1 no filme, enquanto o espectro SINS obtido de um ponto do filme não coincidiu com o espectro FTIR de formiato 1. É importante enfatizar, contudo, que por microscopia Raman a área sondada na amostra foi de *ca.* $5 \mu\text{m}^2$, duas vezes maior que as nanoestruturas, enquanto que por SINS foi sondada uma área de *ca.* $0,002 \mu\text{m}^2$. Neste caso a microscopia Raman pode apenas prover informação sobre componentes minoritários se eles forem espalhadores muito mais eficientes que os componentes majoritários (formiato 1), e aparentemente este não foi o caso. A região 2 foi escolhida para experimento SINS porque apresenta maior resposta óptica e, como sugerido pelos resultados espectrais, nesta área em particular há uma elevada concentração de composto orgânico.

Os resultados obtidos neste item evidenciaram, portanto, a presença de nano-heterogeneidades químicas nos produtos de corrosão de Pb gerados por HFor, que até então, de nosso conhecimento, não tinha sido constatada. Especificamente para a contribuição do entendimento dos processos de corrosão de Pb, estes resultados evidenciaram que a complexidade química nesses sistemas é maior do que a sugerida pelos experimentos conduzidos com técnicas convencionais de caracterização, de modo que formiatos não detectados anteriormente por técnicas de resolução macro ou micrométricas passaram a ser identificados. Fica claro, com isso, que os processos corrosivos de Pb precisam ser mais investigados também em nível nanométrico e considerar, inclusive, questões relacionadas à nano-localização química nas camadas de corrosão. Para tanto, SINS se mostrou ser uma técnica ideal.

Embora um equipamento Raman acoplado a AFM não tenha sido aqui empregado, poderá, particularmente, ser uma ferramenta útil na caracterização complementar desses sistemas, visto que as informações obtidas por espectroscopia Raman são complementares àquelas obtidas por espectroscopia de absorção no infravermelho. EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*), uma técnica que permite a obtenção de informações moleculares em nível sub-micrométrico através da difração de elétrons retroespalhados, pode ser também promissora nesses sistemas, pois aparece como uma alternativa na identificação de espécies químicas não observadas nas análises por AFM-Raman ou SINS, por causa de, por exemplo, efeito de matriz. É necessário considerar, contudo, que para a caracterização de amostras com essa última técnica é necessário o conhecimento dos parâmetros cristalográficos dos compostos que compõem a amostra, o que deve ser uma considerável limitação em investigações de degradação, onde geralmente são gerados compostos com estruturas cristalográficas desconhecidas.

Destaca-se, também, que o entendimento da reatividade desses filmes de Pb é de elevado interesse para sistemas de alerta precoce da agressividade ambiental, especialmente os baseados em QCMs. Filmes finos de Pb podem ser depositados sobre QCMs e então expostos a ambientes de interesse, de modo que, depois de constatada sua reatividade (e consequente agressividade ambiental), técnicas de caracterização podem ser empregadas para inferir os possíveis agentes corrosivos. Considerando limitações da segunda geração de monitores miniaturizados baseados em QCMs e desenvolvidos no grupo de pesquisa, (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) a terceira geração foi construída neste trabalho e será discutida no item a seguir (4.5). Esses monitores miniaturizados foram usados também para o monitoramento de T e UR na Igreja de São Francisco e na Igreja dos Freis Carmelitas para complementar as avaliações de suas agressividades ambientais. Por fim, o possível uso desses monitores como nariz eletrônico (EN) também será discutido.

4.5. Caracterização climática de microambientes e otimização de monitores miniaturizados

Como já destacado, para complementar e fortalecer as investigações sobre a agressividade ambiental das igrejas selecionadas foi realizada a avaliação microclimática (T e UR) de seus ambientes internos e externos. Para tanto, foram empregados dispositivos miniaturizados baseados em QCMs desenvolvidos em projeto anterior. (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) Considerando que tais aparelhos de monitoramento, aqui denominados de monitores, apresentavam algumas limitações, foi realizada uma série de aprimoramentos tecnológicos permitindo a construção de um sistema mais robusto e com funcionalidade ampliada. Esse sistema foi aqui chamado de terceira geração e usado para monitorar os ambientes das igrejas durante o ano de 2014. Além disso, foi considerado o desenvolvimento de um EN baseado em QCMs (*Quartz Crystal Microbalances*).

4.5.1. Desenvolvimento da terceira geração de monitores miniaturizados

Um monitor miniaturizado (8 x 8 x 3 cm, Figura 7a, página 52, aqui identificado como “segunda geração”) (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) baseado em sensores eletrônicos de T, UR e luminosidade e contendo QCMs, que podem ser recobertas com substâncias sensíveis à agressividade ambiental, tinha por propósito alertar sobre situações de risco em ambientes que abrigam bens culturais.

Contudo, esses dispositivos apresentavam um conjunto de dificuldades, abaixo listado.

- 1) Curto tempo de funcionamento quando alimentados por baterias (cerca de 5 dias quando empregadas duas pilhas tipo AA e realizando aquisições de dados a cada 30 minutos);
- 2) Dificuldades para descarregar os dados armazenados visto que é necessária uma conexão física (cabo) entre o monitor e um computador, o que pode ser uma desvantagem dependendo de onde o monitor estiver instalado;
- 3) Frequentes problemas associados à perda e/ou não cumprimento da programação solicitada para coleta de dados;
- 4) Ausência de elemento de aviso (por exemplo, LED) para indicar se o monitor está em funcionamento ou não.

Com o desenvolvimento da terceira geração desses dispositivos, buscou-se tanto contornar as dificuldades acima descritas, como ampliar suas capacidades de monitoramento e introduzir novas funções, como segue.

- 1) Novo sensor de movimento, para indicar se o monitor foi manejado sem autorização durante seu funcionamento;
- 2) Maior número de QCMs;
- 3) Armazenamento de dados em cartão de memória móvel em formato ‘csv’ (*comma separated value*), dispensando o uso de programa específico para a geração do arquivo de resultados.

Os novos monitores (Figura 7b, página 52) passaram a ser alimentados por fontes de 3,3 V (ao invés de 5 V) e contêm 8 osciladores TTL (oscilador *Pierce*), em vez de 4, baseados em portas inversoras (SN74LVC1G04, Texas *Instruments*). Cada oscilador também usa um cristal piezoelétrico de 10 MHz como elemento ressonante. A saída de cada oscilador é

conectada a um multiplexador TTL (74HC4051, NXP) controlado por três linhas digitais (ao invés de duas) geradas por um microcontrolador de 8 bits (ATmega32u4, Atmel). A frequência que sai do multiplexador foi conectada a um *flip-flop* tipo D (SN74LVC2G74, Texas Instruments) configurado como um divisor de frequência “divide por 2”. A frequência que foi dividida é lida pelo microcontrolador que a compara com a do cristal de 16MHz utilizado por ele. Para contornar a divisão de frequência realizada pelo *flip-flop* D, o microcontrolador utiliza *over-sampling*, ou seja, o microcontrolador mede o número de pulsos por 2 segundos (em vez de 1 segundo) para descobrir a frequência de oscilação.

O microcontrolador é programado para adquirir e armazenar, em um microcartão de memória (não mais em EEPROM) em intervalos de tempo programáveis, os valores de frequência de todos os 8 osciladores, data e hora através de um relógio de tempo real (DS1338, Maxim), temperatura e umidade relativa (SHT21, Sensirion), luminosidade (visível e infravermelho, TSL2561, TAOS), inclinação do dispositivo (MMA7660, Freescale) e tensão da alimentação do microcontrolador. Para o *download* dos dados, o cartão SD é retirado e pode ser lido por qualquer computador utilizando um leitor de cartões SD. O arquivo é escrito em formato ‘csv’ e pode ser lido utilizando-se a maioria dos programas de planilhas gráficas existentes.

Os novos monitores foram testados, sendo que sua autonomia, nas mesmas condições empregadas para os monitores da segunda geração, foi aumentada para cerca de 30 dias, um fator de aproximadamente 6 vezes. Todos os sensores (T, UR e luminosidade) e conexões para QCMs apresentaram funcionamento normal. A implantação de uma interface simplificada (tanto para a programação do monitor quanto para obtenção de dados) facilitou também seu uso em condições geralmente encontradas em instituições que abrigam bens culturais.

Com o mostrado, portanto, nota-se que neste item foram produzidos monitores miniaturizados mais robustos e com maiores funcionalidades que os da segunda geração. Estes novos monitores são também de grande valia para experimentos em laboratório, seja em estudos de novos revestimentos para QCMs ou para acompanhar transformações físico-químicas em tempo real de materiais de interesse cultural em simulações ambientais. No que diz respeito especificamente a novos revestimentos, tais monitores poderão ser, potencialmente, usados como narizes eletrônicos (EN, conforme tratado no item 4.5.3) e, nesse sentido, ressalta-se que embora o novo monitor contenha 8 QCMs (mais que o dobro da segunda geração), o mesmo apresenta a possibilidade de se acoplar mais módulos de QCMs.

4.5.2. Avaliação de condições microclimáticas de Igrejas com monitores miniaturizados

Nesta parte do trabalho, os monitores miniaturizados da segunda geração foram empregados para o monitoramento ambiental da Igreja de São Francisco e da Igreja dos Freis Carmelitas no ano de 2013 e os da terceira geração no ano de 2014.

Destaca-se que os dados de monitoramento coletados em 2014 serão mostrados para ilustrar o melhor funcionamento dos monitores, mas não serão discutidos nesse momento.

De modo geral, para o monitoramento das condições climáticas, comumente é recomendado que sejam realizadas medidas contínuas dos principais parâmetros físicos e fenômenos naturais por um período de pelo menos um ano. (STRLIC *et al.*, 2012) Neste trabalho, assim como em outros da literatura, (LOUPA *et al.*, 2006; STRLIC *et al.*, 2012) os dados de monitoramento ambiental (T e UR) serão, portanto, apresentados e discutidos como uma tendência da variação anual.

Apesar da possível existência de gradientes de T e UR dentro das Igrejas monitoradas, (STRLIC *et al.*, 2012) espera-se que os valores coletados sejam representativos dos microambientes mais importantes do ponto de vista de conservação, visto que os monitores foram expostos entre os altares Mor e os laterais mais próximos deles, onde se abriga a maioria das obras de arte.

O emprego de valores tabelados de fatores como T e UR (20 °C e 55% UR, por exemplo, tidos como seguros para objetos artísticos) é a abordagem mais simples para a avaliação ambiental (por exemplo, (THOMSON, 1978)), sendo que essa abordagem não foi escolhida neste trabalho por não considerar a individualidade dos objetos e também por ser uma proposta pouco praticável no contexto tropical de ambientes abertos ou semi-abertos, como as igrejas. Outra abordagem usualmente considerada em avaliações ambientais é a consideração das flutuações e dos comportamentos históricos de fatores como T e UR do ambiente onde se deseja manter bens culturais. (CAMUFFO, 1998; BRATASZ *et al.*, 2007) Nesse caso, por exemplo, se uma dada coleção se manteve bem preservada por 10 anos, por exemplo, num ambiente expositivo com UR e T superiores aos padrões tradicionalmente recomendados, é sugerido que as condições ambientais sejam mantidas. Nessa linha de pensamento, os mesmos autores recomendam algumas abordagens com relação às flutuações aceitáveis sempre baseadas em variações históricas. Analogamente, Mickalski (MICHALSKI, 2004) utiliza o conceito de “*proofed RH*” como sendo a mais ampla flutuação de UR à qual o objeto (ou uma coleção) foi exposta no passado e estabelece essa como limite para flutuações futuras.⁹ Tem-se, contudo, que nos casos das igrejas aqui investigadas, como provavelmente na grande maioria dos casos (inclusive dos museus brasileiros), esse histórico não existe ou é insuficiente ou não confiável. Numa terceira metodologia, proposta no *handbook* ASHRAE,

⁹ A lógica é que as flutuações passadas já provocaram algum tipo de estresse no objeto, o qual já se adaptou ao estresse ou já sofreu um dano que não poderá se repetir caso a amplitude da flutuação futura não ultrapassar a passada.

(ASHRAE, 2011), opta-se por diferentes níveis de agressividade ambiental considerando intervalos de oscilação de T e UR, além de seus valores absolutos. Embora a classificação de ASHRAE não trate os objetos em sua individualidade, ela especifica riscos associados a determinadas classes de materiais e obras de arte, de modo que, particularmente, essa abordagem pode ser vista como um tratamento minimamente individual dos bens culturais. Ademais, essa forma de caracterização de microambientes representa um instrumento de gestão dos espaços objetivamente mais útil, já que a proposição de várias classes de risco pode servir para mostrar avanços progressivos rumo a condições microambientais ideais de conservação.

Por essa classificação ser aqui considerada bastante interessante, na avaliação das condições climáticas das igrejas o sistema proposto em ASHRAE foi o empregado. Embora essa classificação se refira a museus, galerias de arte, bibliotecas e arquivos, considerou-se que a mesma possa ser estendida a outros ambientes fechados, como igrejas, por exemplo.

Mais especificamente, a classificação contida no *HANDBOOK* (ASHRAE, 2011) divide a agressividade ambiental em cinco classes (Tabela 26). Flutuações de curto prazo foram consideradas nessa classificação pelo fato de haver gradientes de T e UR nos espaços expositivos, nos quais pode haver deslocamentos de objetos. As classes AA e A representam as melhores condições para salvaguarda dos bens, sendo que as classes B e C, embora representem condições mais agressivas aos objetos, ainda são úteis e praticáveis para muitas instituições pequenas ou médias. Caso o interesse passe a ser especificamente em relação a uma obra e não a um conjunto, esses fatores ambientais precisam ser avaliados com mais cautela, sendo que experimentos de simulação passam a ser fundamentais.

Para os resultados e discussão que seguem, foi definido que os termos quinzenal e mensal referem-se, respectivamente, a intervalos de tempo de 10-15 dias e 20-30 dias.

Segundo dados do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP (IAG),¹⁰ as estações do ano de 2013 e 2014 estiveram compreendidas nas seguintes datas:

Verão: 21/12/2012-19/03/2013 e 20/12/2013-19/03/2014

Outono: 20/03/2013-20/06/2013 e 20/03/2014-20/06/2014

Inverno: 21/06/2013-21/09/2013 e 21/06/2014-21/09/2014

Primavera: 22/09/2013-20/12/2013 e 22/09/2014-20/12/2014

Tabela 26 - Especificações de temperatura e umidade relativa para coleções (Tabela extraída e adaptada da ref. (2011)).

Type	Set Point or Annual Average	Maximum Fluctuations and Gradients in Controlled Spaces			Collection Risks and Benefits
		Class of Control	Short Fluctuations plus Space Gradients	Seasonal Adjustments in System Set Point	
General Museums, Art Galleries, Libraries, and Archives All reading and retrieval rooms, rooms for storing chemically stable collections, especially if mechanically medium to high vulnerability.	50% rh (or historic annual average for permanent collections) Temperature set between 15 and 25°C <i>Note:</i> Rooms intended for loan exhibitions must handle set point specified in loan agreement, typically 50% rh, 21°C, but sometimes 55% or 60% rh.	AA Precision control, no seasonal changes, with system failure fallback	±5% rh, ±2 K	Relative humidity no change Up 5 K; down 5 K	No risk of mechanical damage to most artifacts and paintings. Some metals and minerals may degrade if 50% rh exceeds a critical relative humidity. Chemically unstable objects unusable within decades.
		A Precision control, some gradients or seasonal changes, not both, with system failure fallback	±5% rh, ±2 K	Up 10% rh, down 10% rh Up 5 K; down 10 K	Small risk of mechanical damage to high-vulnerability artifacts; no mechanical risk to most artifacts, paintings, photographs, and books. Chemically unstable objects unusable within decades.
			±10% rh, ±2 K	RH no change Up 5 K; down 10 K	
		B Precision control, some gradients plus winter temperature setback	±10% rh, ±5 K	Up 10%, down 10% rh Up 10 K, but not above 30°C	Moderate risk of mechanical damage to high-vulnerability artifacts; tiny risk to most paintings, most photographs, some artifacts, some books; no risk to many artifacts and most books. Chemically unstable objects unusable within decades, less if routinely at 30°C, but cold winter periods double life.
		C Prevent all high-risk extremes	Within 25 to 75% rh year-round Temperature rarely over 30°C, usually below 25°C		High risk of mechanical damage to high-vulnerability artifacts; moderate risk to most paintings, most photographs, some artifacts, some books; tiny risk to many artifacts and most books. Chemically unstable objects unusable within decades, less if routinely at 30°C, but cold winter periods double life.
		D Prevent dampness	Reliably below 75% rh		High risk of sudden or cumulative mechanical damage to most artifacts and paintings because of low-humidity fracture; but avoids high-humidity delamination and deformations, especially in veneers, paintings, paper, and photographs. Mold growth and rapid corrosion avoided. Chemically unstable objects unusable within decades, less if routinely at 30°C, but cold winter periods double life.

Note: Short fluctuations means any fluctuation less than the seasonal adjustment. However, as noted in the section on Response Times of Artifacts, some fluctuations are too short to affect some artifacts or enclosed artifacts.

¹⁰ <http://www.astro.iag.usp.br/divulgacao/estacoes.html>, acessado em 02 de Setembro de 2014.

4.5.2.1. Igreja de São Francisco - 2013

De maneira geral, com os resultados que seguem, é bastante clara a presença de muitas falhas na aquisição de dados no monitoramento realizado com os monitores da segunda geração (pelos motivos já discutidos no item 4.5.1), o que não é válido para o monitoramento conduzido em 2014 com os monitores da terceira geração, como ainda será discutido.

Para a Igreja de São Francisco, a Figura 70 e a Figura 71 mostram o comportamento dos valores médios diários de T e UR interna e externa coletados no ano de 2013, sendo possível observar que as variações de UR e T no interior da Igreja são guiadas pelas variações externas, ainda que seja claro o efeito de amortecimento introduzido pelas barreiras arquitetônica da construção evitando que sejam alcançados os valores extremos, sobretudo quando considerados os valores mínimos. Significativo é o fato de que a edificação mantém valores de UR mais elevados no interior quando ocorrem quedas de UR no exterior, a partir do mês de agosto. Assim, no interior dessa igreja, a UR se mantém sempre entre os limites de 60 a 80 % e a temperatura entre 18 e 25 °C, com raros valores abaixo de 18 °C.

Uma análise das flutuações de T e UR pode ser feita a partir dos gráficos da Figura 72 e Figura 73. Nessas figuras os valores médios diários (em preto), quinzenal (em azul) e mensal (vermelho) foram centrados no zero do eixo y e, em seguida, esses valores médios foram subtraídos de seus valores mínimos e máximos, gerando as possíveis variações máximas de T e UR dentro dos respectivos períodos. Esses diferentes intervalos de tempo (diário, quinzenal e mensal) foram escolhidos como variações de curta duração por serem menores que períodos sazonais, pois a metodologia ASHRAE trata toda variação não sazonal como variação de curto prazo.

Figura 70 - Comportamento de temperatura média diária externa (preto) e interna (cinza) da Igreja de São Francisco durante o período monitorado.

Figura 71 - Comportamento de umidade relativa média diária externa (preto) e interna (cinza) da Igreja de São Francisco durante o período monitorado.

Figura 72 – Variações máximas possíveis de temperatura diária (preto), quinzenal (azul) e mensal (vermelho) no interior da Igreja de São Francisco durante o período de monitoramento. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos.

Figura 73 – Variações máximas possíveis de umidade relativa diária (preto), quinzenal (azul) e mensal (vermelho) no interior da Igreja de São Francisco durante o período de monitoramento. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos.

Como pode ser visto na Figura 72 e na Figura 73, a magnitude das possíveis variações de T e UR é tão maior quanto maior o intervalo de tempo considerado. Em termos quantitativos, como mostra a Tabela 27, foram determinadas as variações médias em curto prazo (diária, quinzenal ou mensal), as variações mais extremas e as variações menos extremas.

Tabela 27 – Valores médios, mínimos e máximos das variações de temperatura e umidade relativa para períodos diários, quinzenais e mensais na Igreja de São Francisco durante o período de monitoramento. $(\Delta T)_{med}$ e $(\Delta UR)_{med}$ são os valores médios das variações de temperatura e umidade relativa, respectivamente; $(\Delta T)_{min}$ e $(\Delta UR)_{min}$ são os valores das menores variações de temperatura e umidade relativa, respectivamente, diários, quinzenais ou mensais; $(\Delta T)_{max}$ e $(\Delta UR)_{max}$ são os valores das maiores variações de temperatura e umidade relativa, respectivamente, diários, quinzenais ou mensais.

	Variações diárias	Variações quinzenais	Variações mensais
^a $(\Delta T)_{med}$ / °C	1,5 (de -0,7 a +0,8)	4,6 (de -2,1 a +2,5)	6,0 (de -2,9 a +3,1)
^a $(\Delta UR)_{med}$ / %	9,9 (de -5,5 a +4,4)	25,8 (de -16,6 a +9,2)	30,7 (de -20,3 a +10,4)
^b $(\Delta T)_{min}$ / °C	0,3 (de -0,15 a +0,15)	2,8 (de -1,1 a +1,7)	3,8 (de -2,6 a +1,2)
^b $(\Delta UR)_{min}$ / %	2,3 (de -1,5 a +0,8)	17 (de -9,0 a +8,0)	24,2 (de -12,9 a +11,3)
^b $(\Delta T)_{max}$ / °C	5,1 (de -2,8 a +2,3)	8,5 (de -3,4 a +5,1)	8,5 (de -4,3 a +4,2)
^b $(\Delta UR)_{max}$ / %	34 (de -19,3 a +14,7)	38,3 (de -30,4 a +7,9)	38,3 (de -29,2 a +9,1)

^a Os valores entre parênteses correspondem aos valores médios dos valores máximos e médios dos valores mínimos da Figura 72 e da Figura 73.

^b Os valores entre parênteses correspondem aos desvios mínimo e máximo do dia, quinzena ou mês com menor ou maior ΔT e ΔUR .

Tem-se, no entanto, que, para classificar a Igreja de acordo com as especificações ASHRAE, (ASHRAE, 2011) é preciso estimar a variação sazonal (diferença entre os valores médios da UR e da T entre uma estação e outra), que é um problema neste caso em específico. Em primeiro lugar, devido à menor diferenciação entre as estações tradicionais (inverno, primavera, verão e outono) em regiões de clima tropical e, em segundo, devido às falhas no funcionamento dos monitores utilizados em 2013. Assim, pareceu razoável considerar para essa finalidade as diferenças entre os valores médios de UR e T do mês mais úmido (janeiro) e do mês mais seco (agosto), o que resultou nos valores abaixo.

$$T_{\text{med}} (\text{jan}) = 24 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$UR_{\text{med}} (\text{jan}) = 75\%$$

$$T_{\text{med}} (\text{ago}) = 19 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$UR_{\text{med}} (\text{ago}) = 66\%$$

$$\Delta T_{\text{med}} = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta(UR_{\text{med}}) = 9\%$$

Considerando as variações médias sazonais e as variações de curto prazo mais intensas (quinzenais e mensais, Tabela 27), portanto, tem-se que:

- A categoria AA não se aplica, pois essa requer a ausência de variações sazonais na UR;
- As categorias A e B seriam compatíveis com as variações sazonais registradas na Igreja de São Francisco em 2013 (aumento ou diminuição da UR em até 10 unidades percentuais e da T em até 10 °C), mas as flutuações de curta duração precisariam ser de 5% (categoria A) ou de 10% (categoria B). Em 2013, essas flutuações de curto prazo foram, no entanto, em média, de 25,8% na escala quinzenal e de 30,7% na escala mensal. Até as flutuações de UR na escala diária (9,9 % em média) estão no limite posto para a categoria B;
- As categorias C e D implicam em menores restrições com relação à temperatura (atendidos pela Igreja de São Francisco), mas demandam minimamente que a UR seja substancialmente abaixo de 75%, o que não se verifica em pelo menos metade do ano (estação úmida), de modo que nem essas categorias se aplicam efetivamente ao local investigado.

Ocorre, portanto, a impossibilidade de inserir o microambiente interno da Igreja de São Francisco numa das cinco categorias ASHRAE, fato que decorre principalmente do local não estar sujeito a nenhum tipo de controle ambiental ativo e apresentar clima subtropical.

Esse microambiente é caracterizado por teores sempre bastante elevados de UR e, ao mesmo tempo, por padrões meteorológicos em que bruscas variações em T e UR são comuns em prazos relativamente curtos, sobretudo na estação seca. É sabido que, em São Paulo, isso se dá com frequência nos meses de inverno, quando da passagem de frentes frias oriundas do Atlântico meridional.

Destaca-se que essas condições implicam, sobretudo, em três principais tipos de risco para os materiais e as coleções:

- Riscos mecânicos a artefatos higroscópicos em decorrência dos intensos ciclos de variação de prazo curto (quinzenal e mensal) e da frequência dos ciclos de curtíssima duração (os ciclos diários são menos intensos, mas ocorrem sistematicamente todos os dias do ano), CAMUFFO (1998) com maior vulnerabilidade por parte dos objetos que apresentam menores tempos de resposta às variações de UR do ambiente;
- Riscos químicos a materiais sujeitos a reações favorecidas pela presença de umidade (hidrólise e corrosão);
- Riscos biológicos associados a organismos (insetos xilófagos, por exemplo) e microrganismos (fungos e bactérias) que proliferam em função da presença de umidade nos materiais e das favoráveis condições térmicas ao longo de todo o ano.

Especificamente para a questão de crescimento de fungos, considerando que o limite de UR estipulado para que não haja crescimento desses microorganismos em qualquer T seja de 60%, (2011) ficam claros os riscos associados à UR quando considerada as condições ambientais da Igreja de São Francisco durante o verão. Em janeiro, a UR mínima foi de 61,2% e a média de 74%.

É importante observar, ainda, que a impossibilidade de classificar o local estudado nas classes do sistema ASHRAE é também uma consequência do fato deste sistema ter sido concebido por profissionais da área de museus (ambientes geralmente mais favoráveis ao controle ambiental) e de regiões de clima temperado, onde certamente a umidade elevada constitui, em muitos casos, um problema de menor frequência. Assim, mantida sua validade nos aspectos salientados acima, parece que seria adequado pensar na sua adaptação para o contexto local, com um refinamento de classes que prevejam teores mais elevados de umidade do ar.

4.5.2.2. Igreja dos Freis Carmelitas - 2013

Para a Igreja dos Freis Carmelitas, a Figura 74 e a Figura 75 mostram o comportamento dos valores médios diários de T e UR interna e externa do final de dezembro de 2012 até final de dezembro de 2013, sendo que problemas com os monitores miniaturizados externos dificultaram a comparação dos comportamentos interno e externo. Nesse sentido, a Figura 76 e a Figura 77 mostram regiões em que tanto os dados externos quanto os internos foram coletados, evidenciando que as variações desses parâmetros climáticos do interior também foram guiadas pelas do exterior.

Assim como feito para a Igreja de São Francisco, a Figura 78 e a Figura 79 mostram a análise das flutuações de T e UR para a igreja em Santos, sendo que a magnitude das possíveis variações de T e UR também é tão maior quanto maior o intervalo de tempo considerado. Em termos quantitativos, os resultados são mostrados na Tabela 28, onde foram determinadas as variações médias em curto prazo (diária, quinzenal ou mensal), as variações mais extremas e as variações menos extremas.

Figura 74 - Comportamento de temperatura média diária externa (preto) e interna (cinza) da Igreja dos Freis Carmelitas durante o período monitorado.

Figura 75 - Comportamento de umidade relativa média diária externa (preto) e interna (cinza) da Igreja dos Freis Carmelitas durante o período monitorado.

Figura 76 - Comportamento de temperatura externa (preto) e interna (cinza) da Igreja dos Freis Carmelitas de 21/01/2013 a 11/02/2013. Os dados mostrados foram coletados a cada 30 min.

Figura 77 - Comportamento de umidade relativa externa (preto) e interna (cinza) da Igreja dos Freis Carmelitas de 21/01/2013 a 11/02/2013. Os dados mostrados foram coletados a cada 30 min.

Figura 78 – Variações máximas de temperatura diária (preto), quinzenal (azul) e mensal (vermelho) no interior da Igreja dos Freis Carmelitas durante o período de monitoramento. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos.

Figura 79 – Variações máximas de umidade relativa diária (preto), quinzenal (azul) e mensal (vermelho) no interior da Igreja dos Freis Carmelitas durante o período de monitoramento. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos.

Tabela 28 - Valores médios, mínimos e máximos das variações de temperatura e umidade relativa para períodos diários, quinzenais e mensais na Igreja dos Freis Carmelitas durante o período de monitoramento (2013). $(\Delta T)_{med}$ e $(\Delta UR)_{med}$ são os valores médios das variações de temperatura e umidade relativa, respectivamente; $(\Delta T)_{min}$ e $(\Delta UR)_{min}$ são os valores das menores variações de temperatura e umidade relativa, respectivamente, diários, quinzenais ou mensais; $(\Delta T)_{max}$ e $(\Delta UR)_{max}$ são os valores das maiores variações de temperatura e umidade relativa, respectivamente, diários, quinzenais ou mensais.

	Variações diárias	Variações quinzenais	Variações mensais
^a $(\Delta T)_{med} / ^\circ C$	1,9 (de -0,9 a +1,0)	4,3 (de -1,8 a +2,5)	5,6 (de -2,4 a +3,2)
^a $(\Delta UR)_{med} / \%$	6,8 (de -4,4 a +3,2)	19,1 (de -13,3 a +5,8)	22,7 (de -15,9 a +6,8)
^b $(\Delta T)_{min} / ^\circ C$	0,5 (de -0,2 a +0,3)	2,9 (de -1,5 a +1,4)	4,6 (de -1,6 a +3,0)
^b $(\Delta UR)_{min} / \%$	2,0 (de -1,0 a +1,0)	7,9 (de -2,9 a +5,0)	14,9 (de -9,5 a +5,4)
^b $(\Delta T)_{max} / ^\circ C$	3,7 (de -1,7 a +2,0)	5,8 (de -2,2 a +3,6)	6,8 (de -3,1 a +3,7)
^b $(\Delta UR)_{max} / \%$	20,3 (de -12,5 a +7,8)	29 (de -19,4 a +9,6)	30,5 (de -21,4 a +9,1)

^a Os valores entre parênteses correspondem aos valores médios dos valores máximos e médios dos valores mínimos da Figura 78 e da Figura 79.

^b Os valores entre parênteses correspondem aos desvios mínimo e máximo do dia, quinzena ou mês com menor ou maior ΔT e ΔUR .

Considerando também as variações sazonais como as diferenças entre os valores médios de UR e T do mês mais úmido (janeiro) e do mês mais seco (14/08/2013 a 09/09/2013, considerado este intervalo devido às falhas do monitoramento), obtiveram-se os seguintes resultados.

$$T_{med} (jan) = 26 ^\circ C$$

$$UR_{med} (jan) = 75\%$$

$$T_{med} (ago) = 18 ^\circ C$$

$$UR_{med} (ago) = 76\%$$

$$\Delta T_{med} = 8 ^\circ C$$

$$\Delta (UR_{med}) = 1\%$$

É evidente, portanto, que novamente a classificação ASHRAE (ASHRAE, 2011) não pode ser aplicada, de modo que os mesmos argumentos anteriormente utilizados são válidos. Além disso, os mesmos riscos anteriormente apontados para a Igreja de São Francisco (tanto físicos quanto biológicos, destacando-se UR entre 50 e 83% e T entre 17 e 30 °C) são válidos

para a Igreja do Convento do Carmo, embora seja significativa a diferença de ΔUR sazonal entre as igrejas (9% para a Igreja de São Francisco e 1% para a Igreja dos Freis Carmelitas). Nesse sentido, o próximo item trata da comparação das condições climáticas de ambas as igrejas.

4.5.2.3. Comparação das condições climáticas (T e UR) entre a Igreja de São Francisco e a Igreja dos Freis Carmelitas – 2013

A fim de comparar as condições de conservação das Igrejas de São Francisco e dos Freis Carmelitas, apenas os dados sobreponíveis foram considerados. Dizem-se aqui sobreponíveis os dados que foram coletados em ambas as igrejas no mesmo período de monitoramento, por exemplo: se de 01/01/2013 a 10/01/2013 os monitores falharam durante a coleta de dados na igreja em Santos, mas não em São Paulo, esse período de monitoramento não foi considerado, pois os dados não são sobreponíveis. Com isso, a Figura 80 e a Figura 81 mostram que tanto a T como a UR médias internas em ambas as igrejas apresentaram comportamentos similares ao longo do ano, sendo que na Figura 80 fica claro que a T foi sistematicamente maior na igreja de Santos do que na de São Paulo. Em relação à UR, Figura 81, não foi observado um comportamento de maiores valores para uma ou outra igreja.

Figura 80 - Comportamento de temperatura média diária interna da Igreja em Santos (cinza) e em São Paulo (preto) durante o período monitorado (2013).

Figura 81 - Comportamento de umidade relativa média diária interna da Igreja em Santos (cinza) e em São Paulo (preto) durante o período monitorado (2013).

Destaca-se que a UR depende de T e da razão de mistura (MR – *mixing ratio*, ou seja, a quantidade absoluta de vapor d'água na atmosfera em g/kg). Uma vez que a T interna da Igreja dos Freis Carmelitas foi sempre maior que a T interna da Igreja de São Francisco (Figura 80) e seus valores de UR não apresentaram coportamento inverso ao de T, esse fato somente pode ser explicado pelas diferenças de MR. Valores de razão de mistura podem ser calculados empiricamente com a fórmula que segue. (CAMUFFO, 1998)

$$MR = 0,03795 \cdot UR \cdot 10^{\frac{aT}{(b+T)}} \quad \text{em } (g \cdot kg^{-1})$$

sendo $a = 7,5$, $b = 237,3$ °C, T em °C e UR em %

De fato, como mostra a Figura 82, os valores calculados de MR para o interior da igreja em Santos são maiores que os da igreja em São Paulo (Figura 82, 16 para Santos em 13 para São Paulo, considerando apenas o intervalo de 01/01/2013 a 11/02/2013), o que explica porque mesmo com maiores valores de T a igreja em Santos apresenta valores de UR comparáveis aos da igreja em São Paulo. Ressalta-se que os maiores valores de MR em Santos pode ser explicado pelo fato da igreja se encontrar numa região litorânea. Os cálculos de MR mostram ainda, que, considerando maiores valores de MR no interior da Igreja de São Francisco do que em seu exterior (Figura 82b e Figura 82c), há uma fonte interna de umidade na igreja em São Paulo.

Figura 82 - Variações de umidade relativa absoluta (calculadas a partir dos valores médios diários de UR e T) para o interior e exterior Igreja dos Freis Carmelitas (a) e da Igreja de São Francisco (b e c, sendo b um detalhe ampliado de c).

Em relação ao comportamento de UR e T no exterior de ambas as igrejas, como foram coletados poucos dados no exterior da Igreja dos Freis Carmelitas, conclusões dos valores médios diários (Figuras Figura 83 e Figura 84) ficam comprometidas. Observando-se, no entanto, a Figura 85 e a Figura 86, que representam o comportamento externo de T e UR a cada 30 min das igrejas, fica claro que as variações climáticas do exterior de ambas as edificações tiveram as mesmas tendências. Esse resultado está de acordo, portanto, com o esperado, pois como discutido na Figura 80 e na Figura 81, os comportamentos internos de T e UR da Igreja de São Francisco apresentaram os mesmos comportamentos internos da Igreja dos Freis Carmelitas, os quais são guiados pelas variações de seus exteriores (como já discutido nos itens anteriores, 4.5.2.1 e 4.5.2.2). Destaca-se ainda que os valores de UR do exterior da igreja em Santos foram maiores que os valores de UR do exterior da igreja em São Paulo (especialmente no verão), o que se deve, como discutido para o caso do interior das igrejas, aos seus respectivos valores de MR (Figura 82).

Figura 83 - Comportamento de temperatura média diária externa da Igreja em Santos (cinza) e em São Paulo (preto) durante o período monitorado (2013).

Figura 84 - Comportamento de umidade relativa média diária externa da Igreja em Santos (cinza) e em São Paulo (preto) durante o período monitorado (2013).

Figura 85 - Comportamento de temperatura externa da Igreja em Santos (cinza) e em São Paulo (preto) a cada 30 min (2013).

Figura 86 - Comportamento de umidade relativa externa da Igreja em Santos (cinza) e em São Paulo (preto) a cada 30 min (2013).

Em relação às variações internas de T e UR em curto prazo, a comparação das variações diárias são mostradas, respectivamente, na Figura 87 e na Figura 88; a das variações quinzenais na Figura 89 e na Figura 90; e a das mensais na Figura 91 e na Figura 92. Valores quantitativos dessas variações são mostrados na Tabela 29. Como esperado, há um aumento das variações tanto de T quanto de UR quando se aumenta o intervalo de tempo, pois aumenta-se também a probabilidade de ocorrências meteorológicas que afetam T e UR, como por exemplo, frente frias. Especificamente para as variações de T, as diferenças entre as igrejas não são tão marcantes, no entanto, para as de UR sim. Nesse sentido, variações de UR foram muito mais pronunciadas em São Paulo do que em Santos, pois a primeira é muito mais susceptível a variações atmosféricas devido à sua maior altitude e maior distância do mar.

Figura 87 - Variações de temperatura média diária para as Igrejas em Santos (preto) e São Paulo (vermelho). Apenas os dados sobreponíveis foram considerados. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos. Os períodos acima referem-se a 2013.

Figura 88 - Variações de umidade relativa média diária para as Igrejas em Santos (preto) e São Paulo (vermelho). Apenas os dados sobreponíveis foram considerados. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos. Os períodos acima se referem a 2013.

Figura 89 - Variações de temperatura média quinzenal para as Igrejas em Santos (preto) e São Paulo (vermelho). Apenas os dados sobreponíveis foram considerados. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos. Os períodos acima referem-se a 2013.

Figura 90 - Variações de umidade relativa média quinzenal para as Igrejas em Santos (preto) e São Paulo (vermelho). Apenas os dados sobreponíveis foram considerados. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos. Os períodos acima referem-se a 2013.

Figura 91 - Variações de temperatura média mensal para as Igrejas em Santos (preto) e São Paulo (vermelho). Apenas os dados sobreponíveis foram considerados. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos. Os períodos acima referem-se a 2013.

Figura 92 - Variações de umidade relativa média mensal para as Igrejas em Santos (preto) e São Paulo (vermelho). Apenas os dados sobreponíveis foram considerados. Os valores médios foram centrados no zero do eixo y e esses foram subtraídos dos valores máximos e mínimos.

Tabela 29 - Valores das variações de temperatura e UR média para períodos diários, quinzenais e mensais nas Igrejas do Freis Carmelitas e de São Francisco durante o período de monitoramento. Para fins comparativos, apenas os dados sobreponíveis foram considerados. $(\Delta T)_{med}$ e $(\Delta UR)_{med}$ são os valores médios das variações de temperatura e UR, respectivamente.

		Variações diárias	Variações quinzenais	Variações mensais
Igreja de São Francisco	$(\Delta T)_{med} / ^\circ C$	1,4 (-0,7 e +0,7)	4,2 (-1,9 e +2,3)	5,3 (-2,4 e +2,9)
	$(\Delta UR)_{med} / \%$	8,9 (-4,8 e +4,1)	23,9 (-15,3 e +8,6)	25,6 (-15,7 e +9,9)
Igreja dos Freis Carmelitas	$(\Delta T)_{med} / ^\circ C$	1,9 (-0,9 e +1,0)	4,2 (-1,8 e +2,4)	5,6 (-2,4 e +3,2)
	$(\Delta UR)_{med} / \%$	7,2 (-4,2 e +3,0)	19,6 (-14,1 e +5,5)	23,2 (-16,7 e +6,5)

*Os valores entre parênteses correspondem aos valores médios dos valores máximos e médios dos valores mínimos da Figura 80 e da Figura 81.

Estes resultados apresentados do item 4.5.2.1 ao 4.5.2.3 complementaram, portanto, a avaliação da agressividade ambiental das igrejas, iniciada com a exposição de cupons metálicos (Pb e Cu) no item 4.3. Mais especificamente, enquanto a avaliação por cupons considerou a agressividade da atmosfera como um todo (levando em conta a presença de poluentes), o monitoramento dos parâmetros climáticos considerou o efeito individual de T e UR.

Nesse sentido, foi constatada a potencial agressividade dos valores de T e, sobretudo, UR, bem como de suas variações, a diversos materiais, tanto no que diz respeito a degradações físicas (devido à contração e dilatação de materiais, por exemplo) quanto no que diz respeito a degradações microbiológicas e químicas. Uma vez que, na Igreja dos Freis Carmelitas, os valores médios de T do interior foram geralmente maiores que os do exterior, os valores de MR foram semelhantes no interior e exterior e a UR interna foi majoritariamente menor que a externa, foi concluído que a UR neste caso depende essencialmente da T. No caso da Igreja de São Francisco, por outro lado, foi observado que a UR depende basicamente

dos valores de MR e da presença de uma fonte interna de umidade, que pode ser, por exemplo, as próprias paredes da edificação.

Em termos mais práticos, estes resultados, assim como aqueles obtidos com a caracterização de cupons metálicos, permitem que as instituições adotem estratégias específicas de conservação. Tanto para a Igreja dos Freis Carmelitas quanto para a Igreja de São Francisco, sugere-se:

- 1) Testar, por cerca de um ano, estratégias de conservação baseadas em medidas simples, como manter portas e janelas fechadas, monitorando continuamente os parâmetros climáticos para avaliar os efeitos desta abordagem. Uma vez que essa estratégia também pode levar ao acúmulo de determinados poluentes no ambiente interno, recomenda-se que seja realizado monitoramento continuado por cupons metálicos, ou por outra metodologia para o monitoramento de poluentes atmosféricos;
- 2) Criar ambientes específicos para a exposição de bens culturais mais valiosos e que sejam mais susceptíveis às condições ambientais aqui identificadas;
- 3) Explorar, especificamente no caso da Igreja dos Freis Carmelitas, porque os valores médios de T no interior são maiores que os do exterior, de modo a propor estratégias baseadas no manejo de T;
- 4) Investigar, no caso da Igreja de São Francisco, a fonte de umidade presente em seu interior, objetivando diminuir seus valores de MR.

Destaca-se, ainda, que a classificação aqui empregada (ASHRAE) para avaliar as agressividades ambientais das igrejas, limitou-se por não considerar condições ambientais de clima tropical. Embora os resultados desta tese (referentes ao monitoramento de 2013) pudessem ser usados na proposição de uma nova classe a ser inserida na classificação

ASHRAE, acredita-se que seja muito mais eficaz a proposição de uma nova classificação que considere condições ambientais tropicais. Nesse sentido, dados de outras igrejas (ou casas-museu) precisam ser considerados e estão sendo coletados para tanto.

Especificamente sobre o monitoramento realizado no ano de 2014, a seguir são mostrados alguns resultados somente com a finalidade de comparar os resultados da primeira e da terceira geração de monitores miniaturizados.

4.5.2.4. Igreja de São Francisco e Igreja dos Freis Carmelitas - 2014

Como discutido, esta Tese foi depositada antes do término da coleta de dados de monitoramento do ano de 2014, sendo que os resultados são mostrados apenas com o intuito de ilustrar o melhor desempenho dos monitores aqui desenvolvidos (terceira geração) quando comparados com os da segunda geração.

Para o interior da Igreja dos Freis Carmelitas, a Figura 93 mostra comparação entre os dados obtidos com os diferentes monitores. Enquanto no ano de 2013 os monitores da segunda geração falharam 9 vezes (no período considerado na Figura 93), os da terceira geração (2014) falharam apenas 1 vez, deixando claro seu melhor funcionamento.

Figura 93 - Comportamentos de temperatura média diária interna da Igreja dos Freis Carmelitas obtidos com os monitores miniaturizados da primeira (cinza, 2013) e da segunda (preto, 2014) geração.

De modo ainda a complementar os trabalhos realizados nesta Tese, com o objetivo do futuro uso da terceira geração de monitores miniaturizados como ENs, a seguir são discutidos resultados obtidos durante estágio em Portugal.

4.5.3. Desenvolvimento de nariz eletrônico (EN) para avaliação de ambientes que abrigam bens culturais

Como já discutido, objetivando ampliar as possibilidades do uso dos monitores miniaturizados baseados em QCMs, neste trabalho foi proposta a construção de um nariz eletrônico (EN) também baseado em microbalanças.

Como é preferível o uso de sensores renováveis (que não precisem ser substituídos após o uso), potenciais revestimentos que se baseiam em interações reversíveis com os poluentes de interesse foram considerados (Tabela 2, página 54). Os arranjos de QCMs

testados com o objetivo de construir um EN são discutidos a seguir e, além dos poluentes orgânicos (HAc, HFor e For), decidiu-se investigar NO e NO₂.

Dos vários revestimentos disponíveis, zeólita ETS-10 foi selecionada por ser sensível a NO e NO₂ (GOMES, 2012) e nafion e ftaloMg por serem sensíveis a HAc. (FERNANDES, 2008; FERNANDES e GOMES, 2008) Silicone foi utilizado como controle, por ter sido utilizado como suporte para as zeólitas, e por ter se mostrado sensível a For. (FATIBELLO-FILHO *et al.*, 1991) Os demais compostos (porfirinas, ftaloTB, zeólitas RbA e CsA, trietanolamina, polietilenoglicol, triton X-100 e THEED) foram testados sem prévio conhecimento de suas sensibilidades aos referidos poluentes, embora, no caso das porfirinas, tinha-se como referência a sensibilidade de outras, similares, a VOCs. (di NATALE *et al.*, 2000)

Destaca-se que em todos os gráficos mostrados a seguir, as barras de erros correspondem às oscilações das QCMs na presença de fluxo de N₂ puro, ou seja, correspondem ao ruído do sistema.

- Primeiro arranjo

O primeiro arranjo foi composto de QCMs revestidas com zeólita RbA, silicone, triton X-100, polietilenoglicol, trietanolamina e ftaloTB. Esses revestimentos foram testados com HFor, sendo que triton-X100 interagiu irreversivelmente com o ácido e a oscilação de frequência da QCM revestida com zeólita RbA se manteve pouco estável. Com isso, um segundo arranjo foi considerado.

- Segundo arranjo

O segundo arranjo foi composto de QCMs revestidas com zeólita ETS-10, silicone, zeólita CsA, polietilenoglicol, trietanolamina e ftaloTB. Esse conjunto de QCMs foi testado com For, HAc e HFor.

Para For, todos os revestimentos apresentaram comportamentos (ou tendência, no caso de silicone) lineares, como mostra a Figura 94. O comportamento menos linear do silicone se deveu ao fato de sua resposta à presença de For (adsorção/dessorção) ter sido muito rápida, de modo que o intervalo de tempo (um segundo) entre uma medida e outra das variações de frequência da QCM, quando injetado For, não foi suficiente para permitir identificar com precisão suas respostas. Mesmo diminuindo o fluxo de N_2 , as respostas da QCM revestida com silicone continuaram a ser muito rápidas e, por esse motivo, tal composto não foi considerado um revestimento promissor para o sistema em questão.

Figura 94 - Respostas a formaldeído para os revestimentos testados no segundo arranjo.

Para HFor, a Figura 95 mostra comportamentos lineares das respostas de todos os revestimentos com o aumento da concentração do ácido. Dentre esses, zeólita CsA e ftaloTB mostram comportamento linear numa maior faixa de concentração. A pior resposta também foi a do silicone. Nota-se que os valores máximos de concentração mostrados na Figura 95 (eixo x dos gráficos) não são necessariamente iguais para todos os revestimentos. Isso se deve ao fato de que acima de determinados volumes de poluente injetados no sistema, algumas das QCMs passavam a responder aleatoriamente, não apresentando comportamento linear nem de saturação, fato que se deve, provavelmente, à maior sensibilidade que alguns revestimentos apresentam frente ao pequeno aumento de pressão no sistema com a injeção do poluente. Essa mesma justificativa foi adotada como válida para os demais gráficos que ainda serão mostrados e discutidos.

Figura 95 - Respostas a ácido fórmico para os revestimentos testados no segundo arranjo.

Para HAc, como mostra a Figura 96, as respostas obtidas das QCMs foram lineares para todos os revestimentos, como no caso de HFor.

Figura 96 - Respostas a ácido acético para os revestimentos testados no segundo arranjo.

Além da dificuldade encontrada com silicone por apresentar uma resposta muito rápida quando na presença de For, destaca-se que as zeólitas apresentaram necessidade de fluxos elevados de N_2 para a completa dessorção de HFor (CsA e ETS-10) e For (CsA). Tal fato é bastante relevante quando considerado o objetivo de que os monitores (EN) sejam miniaturizados, sendo pouco interessante a necessidade de se acoplarem bombas que gerem fluxo de ar para dessorção. Com isso, além de silicone, as zeólitas foram desconsideradas como revestimentos promissores.

- Terceiro arranjo

O terceiro arranjo foi composto de QCMs revestidas com trietanolamina, ftaloTB, polietilenoglicol, ftaloMg, THEED e nafion. Esse conjunto de QCMs foi testado com HFor, For, vapor d'água e metanol, sendo que, como trietanolamina, ftaloTB, polietilenoglicol já tinham sido investigados com o aldeído e o ácido no arranjo anterior, neste terceiro arranjo foram investigados apenas com vapor d'água e metanol.

Um teste realizado com a injeção de 50 μ L (2,8 μ g) de HFor mostrou que todos os revestimentos interagem com o ácido. A dessorção de THEED, no entanto, foi demasiadamente demorada, mesmo quando injetado 0,05 μ L (2,8 ng). Injeções com fluxos de N_2 mais elevados foram consideradas, mas a dessorção ainda foi muito lenta. Supondo que o longo tempo para dessorção se devia à elevada área de contato da superfície de revestimento, o cristal de THEED que continha 18 kHz de revestimento foi substituído por outro de 2 kHz (ou seja, por um cristal com menos massa de revestimento e, possivelmente, menor área superficial), mas mesmo assim a dessorção foi lenta. Com isso, portanto, observou-se que THEED, analogamente às zeólitas CsA e ETS-10, não é favorável como revestimentos neste trabalho.

Para For, observaram-se comportamentos lineares para todos os revestimentos (Figura 97), exceto para ftaloMg que não se mostrou ativa, de modo que, portanto, se mostrou como um revestimento pouco interessante. As respostas para trietanolamina, polietilenoglicol e ftaloTB podem ser vistas na Figura 94.

Figura 97 - Respostas a formaldeído para os revestimentos testados no terceiro arranjo. As respostas para trietanolamina, polietilenoglicol e ftaloTB podem ser vistas na Figura 94.

Considerando que alguns trabalhos da literatura têm mostrado a influência de vapor d'água no desempenho de sensores para detecção de For (especialmente porque esse comumente provém de uma solução aquosa estabilizada com metanol), (WANG *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2011) para afirmar que os sinais observados das QCMs deste arranjo foram referentes à interação com o aldeído e não com a água ou metanol presentes na formalina, vapores d'água e de metanol foram testados. A injeção de 25 μ L de vapor d'água e de 25 μ L de vapor de metanol mostraram que THEED, nafion e trietanolamina interagem consideravelmente com estes compostos, de modo que a melhor alternativa seria substituir esses revestimentos para evitar a necessidade do uso de colunas secantes (e, conseqüentemente, de bombas para passar o ar pelas colunas) no sistema miniaturizado.

- *Quarto arranjo*

Uma vez que já foi reportada a aplicação de porfirinas na detecção de VOCs (di NATALE *et al.*, 2000) e o grupo de pesquisa de Portugal tinha conhecimento prévio da estabilidade desses compostos como revestimentos, novas porfirinas foram testadas. O quarto arranjo foi constituído, portanto, pelas porfirinas Ni-TPP-CHO, Ni-pBr-CHO, Ni-pOMe-CHO, Cu-pOMe-TPP, Ni-TPP e BS-R1 (Tabela 3, página 55).

Injeções de For (Figura 98) mostraram que o revestimento com maior resposta e resolução foi o de Cu-pOMe-TPP, apesar de sua recuperação não ter sido totalmente reversível, como sugere o comportamento curvilíneo e não linear do gráfico da variação de frequência com a massa de For (Figura 98f). Destaque é dado também para Ni-pBr-CHO, que só respondeu aos três maiores volumes injetados de For.

Com a injeção de 20 µL de vapor de metanol, somente Ni-pOMe-CHO respondeu. Com a injeção de 100, 200 e 500 µL de vapor d'água, todas as QCMs responderam, mas suas respostas, quando comparadas às obtidas com os mesmos volumes de vapor de formalina, foram consideravelmente menores, indicando que os revestimentos interagem com For.

Com a injeção de 2,8 ng de HFor observou-se resposta irreversível para porfirina BS-R1 (Figura 99), o que foi confirmado com outras injeções posteriores que não resultaram em respostas. Ni-TPP, Ni-pOMe-CHO e Ni-TPP-CHO respondem reversivelmente ao ácido. Respostas para Ni-pBr-CHO e Cu-pOMe-TPP não foram observadas e, com isso, além da BS-R1, essas duas porfirinas foram consideradas como pouco promissoras para o intuito deste trabalho.

Figura 98 - Respostas a formaldeído para os revestimentos testados no quarto arranjo.

Figura 99 - Resposta irreversível do revestimento feito com BS-R1 a 2,8 ng de ácido fórmico, no quarto arranjo.

Com injeção de NO todos os revestimentos interagiram reversivelmente com o gás, de modo que, para injeção de 1,5 µg do óxido, a sensibilidade se distribuiu da seguinte maneira: Ni-pOMe-CHO (12,8 Hz) > Ni-pBr-CHO (4,2 Hz) $\cong$ Ni-TPP-CHO (4,0 Hz) > BS-R1 (3,7 Hz) > Cu-pOMe-TPP (2,8 Hz) > Ni-TPP (2,2 Hz).

- *Quinto arranjo*

Com os testes dos quatro arranjos anteriores, portanto, foi construído o quinto, e definitivo, para compor o EN. Este arranjo foi constituído por QCMs revestidas com porfirinas Ni-TPP-CHO, Ni-TPP e Ni-p-OMe-CHO, polietilenoglicol e ftaloTB.

Injeções de HAc, HFor, For, NO₂ e NO foram realizadas, sendo que as do aldeído foram feitas na presença de uma membrana secante de Nafion (Omnifit), que se mostrou eficiente na remoção da água presente no vapor de formalina.

Após as injeções dos poluentes, as respostas de cada uma das QCMs (cada um dos revestimentos) foram usadas para construir gráficos de Δf vs m_{poluente} , como os mostrados nas figuras anteriores. A partir desses gráficos foram construídos outros, chamados de gráficos

radiais, Figura 100. Cada um desses gráficos radiais apresenta cinco eixos (cada um referente a um dos cinco revestimentos do EN) e os valores contidos nesses eixos correspondem aos coeficientes angulares dos gráficos de Δf vs m_{poluente} . Os gráficos da Figura 100 se referem, portanto, às respostas do EN para cada um dos poluentes testados, mostrando a capacidade que o conjunto de revestimentos selecionados tem de qualificar HAc, HFor, For, NO₂ e NO, uma vez que existe um gráfico radial diferente para cada poluente.

Com os valores de Δf obtidos de cada uma das cinco QCMs foram conduzidas investigações por Análise das Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*). A Figura 101 mostra o gráfico de *scores* (PC1 vs PC3) para o EN final testado, evidenciando que, pelo menos para For, HAc e NO₂, há a possibilidade de sua quantificação, uma vez que neste gráfico tem-se que:

- 1) A concentração de For aumenta de For 1 para For 3;
- 2) A concentração de HAc aumenta de HAc 1 para HAc 5;
- 3) A concentração de NO₂ aumenta de NO₂ 1 para NO₂ 4.

Com isso, portanto, PCA, além de separar espacialmente os poluentes, neste caso produz informações quantitativas dos mesmos. Os resultados dos demais poluentes não foram mostrados no gráfico de *scores* porque a linearidade não foi satisfatória. Análise de Agrupamento Hierárquico confirmou o potencial de separação do arranjo de sensores (Figura 102), porém, no caso de NO e de HFor, apenas as maiores concentrações foram agrupadas.

Ácido Fórmico

Ácido acético

Formaldeído

NO₂

NO

Figura 100 – Gráficos radiais do NE final testado.

Figura 101 – Gráfico de *scores* (PC1 vs PC3) para o EN final testado. HAc: ácido acético; For: formaldeído.

Figura 102 - Dendrograma obtido da Análise de Agrupamento Hierárquico; as caixas indicam os grupos formados. Formol: formaldeído; HForm: ácido fórmico; HAc: ácido acético.

Estes resultados mostram, portanto, que o EN construído é capaz de identificar a presença de diferentes poluentes agressivos a bens culturais. Tem-se, contudo, que os limites de detecção alcançados com os revestimentos aqui propostos não foram satisfatórios (na ordem de partes por milhão, ppm) e por isso o EN não foi testado em ambientes reais. Apesar disso, os resultados apresentados indicaram que essa é uma tecnologia promissora na conservação de bens culturais e que novos revestimentos mais sensíveis devem ser investigados, bem como a possibilidade de se acoplar um sistema miniaturizado de pré-concentração no monitor.

Particularmente, considerando que em ambientes reais se tenham misturas de poluentes, espera-se que um EN seja capaz de identificar ao menos classes de poluentes, como ácidos ou aldeídos. Nesse sentido, o uso de ENs, junto de QCMs revestidas com, por exemplo, Pb, pode gerar informações mais precisas sobre a composição química do ambiente. Especificamente no caso de Pb, por exemplo, quando formiato é gerado em sua superfície, sugere-se a presença de HFor ou For no ambiente, de modo que, se o EN também estivesse sendo empregado, caso a atmosfera fosse composta majoritariamente por um ou por outro poluente, essa distinção poderia ser feita.

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O plano de pesquisa originalmente proposto para esta Tese envolvia mais sítios de investigação e mais substratos metálicos, entretanto, a complexidade dos sistemas estudados e a necessidade de aprofundar algumas investigações, aliadas a questões operacionais, moldaram o formato atual desta investigação.

Pb foi escolhido por ser uma das diversas matérias primas utilizadas na produção de bens culturais e, apesar do uso desse metal e de seus compostos ter diminuído drasticamente devido à sua reconhecida toxicidade, no passado esse metal foi amplamente empregado em razão de propriedades como maleabilidade e relativa estabilidade. Além disso, diversos trabalhos do grupo foram iniciados em investigações da corrosão de Pb e levantaram importantes questões até então não abordadas, especialmente no que diz respeito a efeitos sinérgicos na corrosão por formaldeído. (DE FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014)

Quatro *locus* foram estudados (Igreja de São Francisco – em São Paulo, Igreja dos Freis Carmelitas – em Santos, MAC e MAE – ambos em São Paulo) e duas metodologias foram empregadas para a compreensão do impacto de fatores físicos e químicos de seus microambientes sobre bens culturais: o monitoramento ambiental feito por dispositivo eletrônico (monitorando T e UR, nas igrejas) e o comportamento de corpos de prova (cupons metálicos, nas igrejas e museus) expostos por tempos variados nesses ambientes (monitorando a agressividade ambiental de maneira sinérgica – T, UR, luminosidade e poluentes atmosféricos).

No que diz respeito ao monitoramento ambiental, o aspecto mais importante é a detecção precoce da agressividade do ambiente, o que não é uma tarefa simples devido à sinergia entre fatores como T, UR, iluminação e composição química do objeto e do

ambiente. Nesse sentido, várias condições ambientais têm sido propostas, especificamente no que tange a faixas de T e UR, que minimizariam a influência desses fatores sobre a degradação de bens culturais.

Especificamente para T e UR, originalmente os bens culturais móveis eram expostos às mesmas condições ambientais tidas como confortáveis para seres-humanos, o que hoje se sabe não ser necessariamente seguras para obras de arte. Já em 1908, no Museu de Belas Artes de Boston, o controle de UR (55 e 60%) e T (determinados pela capacidade dos sistemas de aquecimento) começou a ser adotado, embora não se tenha reportado nenhuma informação sobre testes que levaram aos valores considerados. O controle ambiental também passou a ser considerado na Galeria Nacional em Londres após terem movido suas coleções para pedreiras no País de Gales durante a segunda Guerra Mundial, sendo que neste caso em específico as observações apontaram muito mais para a agressividade das variações de UR. Diversos valores de UR, entre 40 e 70%, foram indicados na década de 1960 como preferíveis em museus, (ERHART *et al.*, 2007) mas somente a partir da publicação de Thomson, em 1978, (THOMSON, 1978) é que foram iniciadas investigações cientificamente mais concretas. (CASSAR, 1994; CAMUFFO, 1998; ASHLEY-SMITH, 1999; MICHALSKI, 2007; ASHRAE, 2011)

Hoje é sabido que diferentes substâncias químicas que compõem obras de arte se degradam em diferentes condições de T e UR e que cada uma dessas substâncias apresenta diferentes respostas a variações de T e UR, principalmente por possuírem valores específicos de coeficientes de dilatação e contração. No primeiro caso em específico, valores de UR e T que sejam ideais para a preservação de um objeto metálico não são ideais para objetos feitos, por exemplo, com madeira. No segundo caso, objetos quimicamente heterogêneos (como metal embutido em plástico) podem ser muito mais sensíveis a variações de T e UR do que objetos compostos por apenas uma substância (somente por Pb ou somente por plástico, por

exemplo). Idealmente, portanto, os valores e variações escolhidos de T e UR devem considerar a individualidade do objeto em questão. Considerando os diferentes valores de T e UR indicados para a conservação de bens culturais, a classificação ASHRAE, (ASHRAE, 2011) embora não trate individualmente os objetos artísticos, apresenta diversas faixas e variações de T e UR que permitem classificar a agressividade ambiental para diferentes classes de objetos. Com isso, portanto, essa metodologia particularmente trata os objetos com um mínimo de individualidade e foi escolhida para avaliar a agressividade dos ambientes selecionados.

A classificação contida no *Handbook* ASHRAE (ASHRAE, 2011) é uma metodologia reconhecidamente aceitável na classificação de ambientes que abrigam bens culturais, no entanto, a mesma se mostrou, neste trabalho, ineficiente para ambientes de clima tropical, especialmente quando considerados os elevados níveis de UR nesses ambientes. Embora fosse possível propor a inserção de novas classes na classificação ASHRAE com os resultados desta Tese, acredita-se que o melhor cenário é a proposição de uma classificação específica para regiões tropicais, principalmente por causa das grandes diferenças climáticas encontradas. Para isso, entretanto, mais ambientes reais precisam ser monitorados e ressalta-se que dados de monitoramentos realizados em casas-museus da cidade de São Paulo (resultados não publicados), bem como os obtidos de igrejas do estado de Minas Gerais, serão usados, de modo que em breve a proposta de uma nova classificação será feita. Além disso, outros trabalhos considerando ambientes brasileiros foram conduzidos por outros grupos de pesquisa e podem vir a ser considerados, como é o caso de GONÇALVES (2013).

O monitoramento de T e UR, no entanto, apontou a agressividade tanto física quanto microbiológica dos microambientes monitorados, sendo que diferentes comportamentos ambientais foram identificados para as igrejas (edificadas em ambientes urbano industrial e urbano industrial costeiro) e estratégias de conservação puderam ser propostas considerando

suas necessidades individuais. Com isso, portanto, os objetivos referentes ao monitoramento de parâmetros climáticos (T e UR) em igrejas, que foram propostos nesta Tese, foram satisfatoriamente alcançados. Deve ser destacado, contudo, que embora os fatores de T e UR sejam comumente abordados de modo independente a outros fatores, a presença de poluentes atmosféricos influencia marcadamente os processos de degradação de bens culturais e precisa ser considerada.

Especificamente sobre poluentes atmosféricos, portanto, um dos relatos mais antigos de seus efeitos em bens culturais foi conduzido por Michael Faraday, na década de 1850, sobre o ataque de SO₂ a mobiliário em couro e de fuligem em pinturas da Galeria Nacional em Londres. (BAER e BANKS, 1985) Até o início da década de 1990, os trabalhos sobre atmosferas químicas de ambientes internos se dedicavam quase que exclusivamente à questão de saúde, cenário que começou a ser modificado somente após a revisão de Brimblecombe sobre a composição de atmosferas museológicas. (BRIMBLECOMBE, 1990) A classificação atualmente mais conhecida para níveis seguros de poluentes é aquela proposta por Tétreault, (TETREAULT, 2003) em que os níveis seguros de exposição são divididos em ‘níveis de efeito adverso não observável’ (NOAEL, *no observable adverse effect levels*) e ‘menor dose observável de efeito adverso’ (LOAED, *lowest observable adverse effect dose*). Basicamente, a ideia é estimar os níveis de poluentes em que processos de degradação de bens culturais não são observáveis em uma determinada condição experimental (NOAEL), ou deduzir a dose mínima de poluente capaz de provocar os primeiros sinais de degradação (LOAED). (TETREAULT, 2003) Para uma coleção sensível à ação de determinados poluentes, por exemplo, a Tabela 30 mostra valores específicos de LOAED.

Apesar dessa classificação para poluentes ser interessante por estabelecer um quadro de referência, suas limitações residem no fato de considerar condições experimentais específicas e, principalmente, por não levar em conta a individualidade dos objetos e efeitos

sinérgicos envolvidos no decaimento dos bens culturais. No caso de objetos de Pb, por exemplo, os estudos do efeito de poluentes atmosféricos usualmente consideram o metal limpo, ao passo que em casos reais, quase que em sua totalidade, os poluentes atuam sobre camadas de corrosão já existentes no metal. Os resultados desta Tese, nesse sentido, deixam clara esta última questão, principalmente quando considerados os resultados das investigações de efeitos sinérgicos: por exemplo, objetos de Pb são sensíveis a For, mas quando esses apresentam uma camada de carbonatos em suas superfícies, passam a ser resistentes à ação do aldeído. Além disso, em oposição ao efeito passivante de carbonatos, foi constatado que objetos de Pb que contenham elevadas quantidades de óxido e/ou acetatos em suas superfícies são mais susceptíveis à ação de For, especialmente quando na presença conjunta de HAc.

Tabela 30 - Concentrações de diferentes poluentes em relação ao tempo esperado para o aparecimento dos primeiros sinais de degradação em bens culturais (LOAED). (TETREAULT, 2003; RYHL-SVENDSEN, 2006)

Objetivo para preservação (g·m⁻³ e ppb)	1 ano	10 anos	100 anos
Ácido acético	1000	100	100
H ₂ S	1	0,1	0,01
NO ₂	10	1	0,1
O ₃	10	1	0,1
SO ₂	10	1	0,1
Material particulado	10	1	0,1

Essa discussão da individualidade dos objetos ressaltada tanto no efeito de T e UR quanto no efeito de poluentes atmosféricos é de relevante importância, principalmente quando considerada a ansiedade de conservadores e restauradores por possuírem guias e padrões de conservação e restauração. Essa solicitação de respostas práticas é, particularmente, recorrente em encontros nacionais (científicos e de ensino, nessa área do conhecimento) e tem levado, em nível mundial, a distorções de informações contidas na literatura. Por exemplo,

especificamente para as informações contidas no livro de Thomson, (THOMSON, 1978) as quais, como destacado por ERHARDT *et al.* (2007), têm sido muito mais citadas do que lidas ou entendidas. Esse comportamento surge, particularmente, do fato da Ciência da Conservação ser uma área interdisciplinar e, conseqüentemente, envolver profissionais com maiores interesses históricos/artísticos do que químicos ou físicos. Como consequência, especialmente no Brasil, investigações das reatividades de bens culturais têm sido conduzidas em sua maior parte em departamentos de química, de modo que a linguagem diferenciada da usada por profissionais conservadores e restauradores (bem como as metodologias científicas usadas) tem dificultado a comunicação efetiva entre os químicos e esses profissionais. Nesse sentido, portanto, por expor os resultados e as discussões químicas presentes neste trabalho numa linguagem e em pontos de vista de interesses mais próximos dos profissionais conservadores e restauradores, acredita-se que esta Tese de doutorado contribui para a aproximação desses profissionais (químicos, físicos, biólogos, conservadores e restauradores, por exemplo) no Brasil. Ressalta-se, contudo, que mais esforços nesse sentido precisam ser feitos, como tem sido conduzidos, historicamente, pela Escola de Belas Artes da UFMG (em especial pelo Prof. Dr. Luiz Antônio C. Souza) e pelo próprio grupo de pesquisa da Profa. Dra. Dalva L. Araújo de Faria.

As investigações da reatividade de materiais pictóricos (como metais) permitem ainda, além de estipular relações de dose-efeito (LOAED e NOAEL), melhor entender suas reatividades e monitorar a agressividade de ambientes de interesse histórico, (BROKERHOF, 2007) como foi feito neste trabalho. Especificamente com a exposição de cupons metálicos (Pb e Cu) na Igreja de São Francisco, Igreja dos Freis Carmelitas, MAC e MAE, em períodos específicos dos anos de 2013 e 2014, a caracterização de suas camadas de corrosão permitiu inferir a presença de poluentes como, por exemplo, H₂O ou For, SO₂, HCl e HAc.

Cupons de Ag, que usualmente é mais sensível que os outros metais a determinados poluentes, não foram investigados porque seus produtos de corrosão se mostraram altamente sensíveis à fotodegradação induzida pela radiação laser usada em microscopia Raman, que foi a técnica mais bem sucedida nas investigações realizadas neste trabalho. Investigações usando redução eletroquímica, por exemplo, poderiam ter sido realizadas nos cupons para sua caracterização, especialmente nos de Ag, mas não o foram porque técnicas eletroquímicas não permitem a identificação de uma vasta gama de produtos de corrosão. Isso é importante porque, como mostrado neste trabalho, as composições químicas das camadas corrosão geradas sobre os cupons são muito complexas e a presença de espécies com potenciais de redução muito próximos uns dos outros é esperada, que leva à obtenção de voltamogramas mal resolvidos. Além disso, compostos desconhecidos (com potenciais de redução desconhecidos) devem estar presentes e essa técnica de caracterização não é capaz de caracterizar, efetiva e molecularmente, as camadas de corrosão. Outro fator é que formatos e acetatos, de especial interesse em ambientes internos, geralmente são dissolvidos na solução aquosa do eletrólito mesmo antes de iniciada a redução eletroquímica (BERNARD *et al.*, 2009) e, especificamente para Pb, apesar de seu óxido ser completamente reduzido a chumbo metálico, para hidrocerussita ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), por exemplo, ainda não se tem conhecimento na literatura de um método que permita reduzi-la juntamente com as demais espécies de interesse. (BERNARD *et al.*, 2009) Por fim, se a camada de corrosão for muito espessa a redução eletroquímica não é aplicável. (BERNARD *et al.*, 2009)

Especificamente no caso do MAC, os resultados obtidos permitiram recomendar ao Museu que as obras somente sejam transferidas à nova sede após a constatação de segurança atmosférica de suas reservas técnicas. No caso do MAE, embora as obras já estejam nas reservas, o Museu foi alertado da presença de poluentes agressores, assim como feito para as

igrejas, permitindo que as instituições identifiquem as obras mais sensíveis aos poluentes detectados e adotem metodologias específicas de conservação.

Com isso, portanto, destaca-se que os objetivos relacionados à avaliação das agressividades ambientais por poluentes atmosféricos que foram propostos nesta Tese também foram plenamente alcançados.

Apesar dos cupons metálicos se mostrarem eficientes na avaliação da agressividade ambiental, uma série de limitações foram ressaltadas, como, por exemplo, não permitir diferenciar a presença de HFor ou For nos ambientes e dificultar a obtenção de alertas precoces da agressividade ambiental. Como alternativa para esta última limitação foi dada ênfase ao uso de monitores miniaturizados baseados em QCMs. (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) Esses dispositivos têm sido usados com revestimentos baseados em materiais pictóricos para alertar precocemente a agressividade ambiental, mas até então não foram capazes de diferenciar a ação de determinados poluentes atmosféricos. Especificamente com o objetivo dessa diferenciação, neste trabalho foi proposto o uso de narizes eletrônicos (ENs) baseados em QCMs e, embora os resultados obtidos tenham sido promissores, apontando até para a potencial quantificação dos poluentes (For, HAc e NO₂), é esperado que em ambientes reais seja possível somente a identificação de classes químicas (ácidos ou aldeídos, por exemplo), e não dos poluentes específicos. Além disso, para o futuro uso dos monitores miniaturizados como ENs baseados em QCMs, os resultados evidenciaram a necessidade de revestimentos mais sensíveis, que cheguem à ordem de partes por bilhão (ppb), ou o acoplamento de um sistema de pré-concentração, sendo por isso que neste trabalho o EN proposto não foi testado em situações reais.

Uma vez que os monitores acima mencionados (aqui chamados de ‘segunda geração’ e desenvolvidos em projetos anteriores) (CAVICCHIOLI *et al.*, 2014) apresentam uma série de limitações, tanto para o monitoramento rotineiro de ambientes que abrigam bens culturais

quanto para seu futuro uso como EN, neste trabalho foi realizado o desenvolvimento de uma terceira geração. Nesses novos dispositivos a autonomia de suas baterias foi aumentada cerca de 6 vezes, o uso de pelo menos 8 QCMs (em vez de 3) foi possibilitado e foram adicionados, além dos sensores de T, UR e luminosidade, um elemento para identificar problemas de seu funcionamento durante a aquisição de dados e um sensor para alertar eventuais manipulações sem permissão. Esses monitores foram testados e usados no monitoramento ambiental das igrejas no ano de 2014.

Com isso, portanto, os resultados mostraram que os objetivos propostos nesta Tese, para a otimização dos monitores miniaturizados e para a proposição de um EN voltado a avaliações de ambientes que abrigam bens culturais, também foram alcançados, lançando novas perspectivas para este tópico.

Por fim, destaca-se que vários experimentos foram conduzidos em atmosferas simuladas e que seus resultados deram suporte para explicar as observações feitas nas amostras expostas em ambientes reais. As condições experimentais dessas atmosferas (T, UR, concentrações dos poluentes e condição estática do sistema reacional) foram escolhidas de modo que os resultados pudessem ser comparados aos de outros trabalhos da literatura. (RAYCHAUDHURI e BRIMBLECOMBE, 2000; TETREAULT *et al.*, 2003; DE FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014)

Sistemas que consideram atmosferas estáticas são melhores para simular ambientes confinados, tais como mostruários ou até mesmo microambientes de determinadas obras (como o interior de tubos de órgãos ou de esculturas metálicas), ao passo que sistemas que consideram atmosferas em fluxo são melhores para simular ambientes reais abertos (como salas de exposição em museus). Nesse sentido é difícil afirmar qual o melhor sistema a ser empregado em simulações ambientais, pois, embora os resultados possam ser significativamente diferentes, (NIKLASSON *et al.*, 2007) a escolha dependerá dos objetivos

da investigação. Uma das vantagens a ser destacada em relação ao sistema em fluxo é a renovação constante da atmosfera química, no entanto, se considerado um microambiente real bastante confinado, como o interior de um objeto, essa condição de simulação pode não ser a ideal. Especificamente no caso de estudos de efeitos sinérgicos, por exemplo, caso a reação dos diferentes poluentes com a superfície metálica (neste caso em específico) seja lenta, o emprego de condições estáticas pode favorecer a observação desses processos, pois deve aumentar o tempo de interação dos poluentes com a superfície.

Embora estudos de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb sejam essenciais para o melhor entendimento da sua reatividade e, conseqüentemente, para a proposição de metodologias para sua conservação, esses efeitos têm sido pouco investigados, principalmente no que diz respeito à elucidação da composição química de suas camadas de corrosão e das transformações que estas sofrem. Neste sentido, portanto, os resultados apresentados neste trabalho contribuem significativamente para a ciência da conservação, por ter elucidado questões de efeitos sinérgicos na corrosão de Pb por For na presença de HAc, HFor ou CO₂.

Como consequência do melhor entendimento dessas reatividades, foi observado, por exemplo, que For pode não ter efeito corrosivo em objetos de Pb caso esses apresentem uma camada de corrosão composta por carbonatos. Destaca-se que esse achado pode ser uma possível explicação para a não concordância nos resultados reportados na literatura sobre a ação de For na corrosão de Pb, (BRADLEY e THICKETT, 1998; TETREAULT, 1999; TETREAULT *et al.*, 2003; NICKLASSON *et al.*, 2007) pois esse aldeído, como mostrado nesta Tese e em trabalhos anteriores, (DE FARIA *et al.*, 2010; PUGLIERI *et al.*, 2014) apesar de não ser reativo com carbonatos, o é com óxido, podendo levar à corrosão de objetos de Pb que apresentem uma camada de corrosão composta majoritariamente por PbO. Nota-se, contudo, que comumente For está presente no ambiente junto de HAc ou HFor e, portanto, estes resultados não sugerem que filmes de carbonatos devam ser formados em objetos de Pb

como metodologia para sua conservação, pois, apesar de carbonatos serem resistentes ao ataque de For, são susceptíveis, por exemplo, ao ataque de ácidos orgânicos.

No que diz respeito também à presença de HAc na corrosão de Pb por For, os resultados sugeriram que a ação de For é altamente favorecida na presença do ácido por causa da formação de acetatos na superfície metálica, os quais levam à maior presença de óxidos e, conseqüentemente, favorecem o ataque do aldeído. Isso sugere, portanto, que: 1) ambientes que contenham misturas de For com HAc devem ser mais agressivos a objetos de Pb do que ambientes que contenham For ou HAc separadamente, e 2) espera-se que objetos de Pb que contenham majoritariamente acetatos em suas camadas de corrosão sejam bastante susceptíveis à ação de For, se considerado que esses acetatos podem levar à maior presença de PbO na superfície do metal. Destaca-se, contudo, que se acetatos são identificados em camadas de corrosão de Pb, este fato já sugere a presença de HAc na atmosfera e indica que estratégias de conservação precisam ser adotadas no ambiente em questão.

No que diz respeito à ação de HFor na corrosão de Pb por For, como os produtos de corrosão gerados por ambos os poluentes e por suas misturas são pouco diferenciáveis, os resultados não permitiram inferir a presença ou não de efeitos sinérgicos.

Novamente, com o exposto, nota-se que os objetivos propostos nesta Tese para as investigações de sinergia foram alcançados, de modo que os mesmos claramente apontaram para a necessidade do tratamento individual dos objetos.

Destaca-se, ainda, que sistemas que consideram a presença de efeitos sinérgicos, como os próprios resultados desta tese evidenciaram, costumam ser quimicamente bastante complexos e o sucesso de sua investigação depende de uma série de fatores como, principalmente, o emprego de diferentes técnicas de caracterização. Neste caso em específico, o uso apenas de microscopia Raman foi suficiente devido às agressivas condições ambientais empregadas que levaram à formação de grande quantidade de produtos de corrosão. Por outro

lado, quando condições mais brandas são consideradas, como as de ambientes reais, camadas mais finas de corrosão se formam e o uso de técnicas complementares se torna indispensável, fato que ficou evidente nas investigações dos cupons metálicos expostos nas igrejas e museus.

Dentre as técnicas empregadas, o uso de microscopia Raman e SR-XRD foi fundamental, sendo que, particularmente, pelo menos essas duas técnicas devem ser consideradas nesse tipo de investigação. Embora XRD possa ser empregada em vez de SR-XRD, destaca-se que nas investigações conduzidas neste trabalho o fato de, principalmente, a fonte de radiação de equipamento convencional apresentar brilho muito menor que a fonte de radiação síncrotron, fez com que os difratogramas obtidos com XRD fossem pouco informativos, por apresentarem relação sinal/ruído muito baixa; obviamente, outras questões instrumentais, como sensibilidade do detector, por exemplo, fizeram com que as relações sinal/ruído fossem consideravelmente maiores. É necessário enfatizar, ainda, que, tanto nas investigações por equipamento de bancada quanto por equipamento baseado em radiação síncrotron, foi observado efeito de degradação causado pelos raios X, especialmente nos formatos de Pb. Nesse sentido, tanto para a investigação dos efeitos de degradação causados pela radiação incidente, quanto para a melhor caracterização de camadas de corrosão formadas em superfícies de Pb e para o entendimento de processos de corrosão de Pb, a síntese e a caracterização dos diferentes formatos identificados neste trabalho foram essenciais. Destaca-se ainda que, embora apenas um dos quatro formatos sintetizados nesta Tese não houvesse sido detectado em bens culturais, os espectros padrões de três desses, bem como suas rotas sintéticas, não tinham sido ainda reportados na literatura. Como já enfatizado, o conhecimento dessas rotas é essencial para o devido entendimento dos processos de corrosão.

Especificamente sobre o uso de técnicas baseadas em radiação síncrotron em investigações de bens culturais, o mesmo tem sido crescente nos últimos anos, (ROBINSON e

WALSH, 1993; DOORYHEE *et al.*, 2004; BERTRAND, 2007; CREAGH, 2007; MAZEL *et al.*, 2007; COTTE *et al.*, 2010; BERTRAND *et al.*, 2012; PATTERSON *et al.*, 2013) considerando, principalmente, o elevado brilho, tunabilidade (do infravermelho distante ao regime de raios X duros) e coerência da radiação produzida por fontes síncrotron. (BERTRAND *et al.*, 2012). Neste estudo em específico, apesar de apenas SR-XRD e SINS terem sido empregadas (dentre as técnicas disponíveis em laboratórios síncrotron), outras como micro-tomografia e XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) podem ser de grande valia no entendimento dos processos de corrosão metálica e deverão ser consideradas em estudos futuros.

No caso específico de SINS, os filmes gerados em superfícies metálicas nos processos de corrosão podem ser nanoestruturados e apresentar adsorbatos, os quais podem desempenhar papel decisivo em processos de corrosão. (MARCUS e MANSFELD, 2006) Nestes casos, é de interesse o uso de técnicas com elevada resolução lateral, sensibilidade e que permitam caracterização molecular em vez de elementar, para proporcionar o melhor entendimento dos processos de corrosão. Um equipamento que permite a obtenção de espectros FTIR em escala nanométrica (SINS, com resolução lateral de até 40-50 nm) foi usado neste trabalho para investigar filmes modelos de corrosão de Pb. Filmes de Pb depositados por *sputtering* sobre silício, em vez de amostras reais, foram escolhidos principalmente porque SINS é uma técnica muito recente, ainda em implementação no LNLS, e o equipamento usado está em fase de testes (é o terceiro no mundo que emprega radiação síncrotron). Apesar das dificuldades experimentais, especialmente em relação ao alinhamento da radiação incidente, os resultados obtidos mostraram que SINS é uma técnica altamente promissora em estudos de corrosão metálica. Mais especificamente, os resultados SINS, junto de investigações por AFM e s-SNOM, mostraram a nano-localização de formiatos em superfícies de Pb nanoestruturado, compostos esses que não foram detectados por técnicas de

resolução lateral micrométrica. Estes achados geram novas informações sobre a reatividade do metal, principalmente no que diz respeito à nano-heterogeneidade química nas camadas de corrosão de Pb e, conseqüentemente, à reatividade nano-localizada, que pode ter papel decisivo nos processos de corrosão. Obviamente, essas questões precisam ser devidamente abordadas e o serão, através de colaboração com o Dr. Raul de Oliveira Freitas, pesquisador do LNLS. Especialmente para a obtenção de resultados complementares às investigações conduzidas por SINS, acredita-se que o uso de microscopia Raman acoplada a AFM seja ideal, sendo que futuramente essa técnica também será levada em conta.

Em um ponto de vista mais amplo, considerando que neste trabalho uma vasta gama de técnicas de caracterização foi empregada nas investigações de corrosão metálica, e que isso é essencial em investigações de bens culturais, a Tabela 31 compara, resumidamente, importantes características dessas técnicas.

Tabela 31 – Comparação de importantes características, para investigações de bens culturais, das técnicas usadas neste trabalho durante a caracterização de camadas de corrosão metálica.

Técnica	<i>in situ</i>	Especificidade	Invasivo, Destrutivo**	Resolução Espacial	Tipo de informação
SEM	Não	Ruim	Não, Não	Excelente	Morfológica
AFM	Não	Ruim	Não, Não	Excelente	Morfológica
SEM-EDX	Não	Média	Não, Não	Boa	Morfológica e Elementar
XRD	Sim	Excelente	Não, Não	Pobre	Molecular cristalina
SR-XRD	Sim	Excelente	Não, Não	Boa	Molecular cristalina
μ-Raman	Sim	Excelente	Não, Não	Boa	Molecular cristalina e amorfa
FTIR-ATR	Sim*	Excelente	Sim, Não	Pobre	Molecular cristalina e amorfa
μ-FTIR	Sim*	Excelente	Não, Não	Boa	Molecular cristalina e amorfa
μ-FTIR-ATR	Sim*	Excelente	Sim, Não	Boa	Molecular cristalina e amorfa
SINS	Não	Excelente	Sim, Não	Excelente	Molecular cristalina e amorfa
s-SNOM	Não	Ruim	Sim, Não	Excelente	Óptica

* Pode sofrer interferência de vapor d'água.

** Leia-se 'Não' como 'Não necessariamente'.

Em conclusão, nesta Tese foi possível ampliar o entendimento da reatividade de bens culturais feitos com Pb, permitindo explicar processos de corrosão e, consequentemente, ampliando as possibilidades de sua conservação e da avaliação da agressividade de ambientes e microambientes. Os resultados obtidos em simulações ambientais foram validados pela caracterização de cupons de Pb expostos em igrejas e museus e essa exposição permitiu avaliar a agressividade dos ambientes monitorados, de modo que as instituições puderam ser alertadas para que estratégias de conservação sejam adotadas. Ainda no contexto da qualidade ambiental, o monitoramento das condições climáticas das igrejas foi realizado e estratégias de gestão ambiental para a conservações de seu patrimônio foram propostas. Para esse monitoramento, a otimização de monitores miniaturizados foi realizada e, visando ampliar sua aplicabilidade (com seu futuro uso como EN), um EN baseado em QCMs foi desenvolvido durante estágio na Universidade de Aveiro, em Portugal, sob orientação da Profª. Dra. Maria T. S. R. Gomes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, G. C.; BLACK, L. Role of organic acids in lead patination. **British Corrosion Journal**, v. 35, n. 1, p. 39-42, 2000.
- AMARIE, S.; GANZ, T.; KEILMANN, F. Mid-infrared near-field spectroscopy. **Optics Express**, v. 17, n. 24, p. 21794-21801, Nov 23 2009.
- AMARIE, S. *et al.* Nano-FTIR of Biominerals. **2011 36th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (Irmw-Thz)**, 2011.
- AMARIE, S. *et al.* Nano-FTIR chemical mapping of minerals in biological materials. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 3, p. 312-323, 2012.
- AMENABAR, I. *et al.* Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy. **Nature Communications**, v. 4, 2013.
- ASHLEY-SMITH, J. **Risk assessment for object conservation**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 358
- ASHRAE. Museums, galleries, archives, and libraries. In: (Ed.). **2011 ASHRAE Handbook - Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Applications (SI Edition)**: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 2011. Capítulo 23.
- ASKEY, A. *et al.* The effect of fly-ash particulates on the atmospheric corrosion of zinc and mild steel. **Corrosion Science**, v. 34, n. 7, p. 1055-1081, 1993.
- BACCI, M. *et al.* Innovative Sensors for Environmental Monitoring in Museums. **Sensors**, v. 8, n. 3, p. 1984-2005, 2008.
- BAER, N. S.; BANKS, P. N. Indoor air pollution: effects on cultural and historic materials. **Int. J. Museum Manag. Curator**, v. 4, p. 12, 1985.
- BAKKALI, A. E. *et al.* Assessment of a multi-technical non-invasive approach for the typology of inks, dyes and pigments in two nineteenth's century ancient Manuscripts of Morocco. **Vibrational Spectroscopy**, v.74, p. 47-56, 2014.
- BECHTEL, H. A. *et al.* Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 111, n. 20, p. 7191-7196, 2014.

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

BERNARD, M.-C.; COSTA, V.; JOIRET, S. On unexpected colour of lead sculptures in Queluz: degradation of lead white. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 341-344, 2010.

BERTRAND, L. Capítulo 2: Synchrotron Imaging for Archaeology, Art History, Conservation, and Palaeontology. In: DUDLEY, C. e DAVID, B. (Ed.). **Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage**: Elsevier, v. 2, p.97-114, 2007.

BERTRAND, L. *et al.* Development and trends in synchrotron studies of ancient and historical materials. **Physics Reports**, v. 519, n. 2, p. 51-96, 2012.

BERTRAND, L. *et al.* Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials. **Trends in Analytical Chemistry**. Aceito, 2014.

BINDRA, P.; WHITE, J. R. Fundamental aspects of electroless copper plating. In: MALLORY, G. O. e HAJDU, J. B. (Ed.). **Electroless plating: fundamentals & applications**: Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, 1990.

BIRD, R. J. Corrosion-Resistant Lead–Indium and Lead–Tin Alloys: Surface Studies by Photo-Electron Spectroscopy (ESCA). **Metal Science**, v. 7, n. 1, p. 109-113, 1973.

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

BLACKBURN, J. L. *et al.* Correlation between Photooxidation and the Appearance of Raman Scattering Bands in Lead Chalcogenide Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 6, p. 599-603, 2011.

BRADLEY, S.; THICKETT, D. **The Pollutant Problem in Perspective**. Indoor Air Pollution, 1998.

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

BRATASZ, L.; CAMUFFO, D.; KOZLOWSKI, R. Target microclimate for preservation derived from past indoor conditions. In: Padfield, T; Borchersen, K. (organizadores) **Contributions to the Copenhagen Conference Museum Microclimates**, Copenhagen, novembro, 2007. 129-134.

BRIMBLECOMBE, P. The composition of museum atmospheres. **Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere**, v. 24, n. 1, p. 1–8, 1990.

BROKERHOF, A. W. **Applying the outcome of climate research in collection risk management**. Museum Microclimates. Copenhagen, 2007.

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, n. 3, p. 494-502, 1983.

BURGIO, L.; CLARK, R. J. H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 7, p. 1491-1521, 2001.

BURGIO, L.; CLARK, R. J. H.; FIRTH, S. Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO₂), of lead pigments and of their degradation products. **Analyst**, v. 126, 2001.

BUSCA, G.; LORENZELLI, V. Infrared study of methanol, formaldehyde, and formic acid adsorbed on hematite. **Journal of Catalysis**, v. 66, n. 1, p. 155-161, 1980.

CAMPION, A.; KAMBHAMPATI, P. Surface-enhanced Raman scattering. **Chemical Society Reviews**, v. 27, p. 10, 1998.

CAMUFFO, D. **Microclimate for cultural heritage**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

CASSAR, M. **Environmental Management Guidelines: For Museums and Galleries**. 1st. New York: Routledge, 1994.

CAVICCHIOLI, A. *et al.* An Upgraded Automatic Piezoelectric Quartz Crystal Dosimeter for Environmental Monitoring in Indoor Cultural Heritage Conservation Areas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p. 1014-1023, 2014.

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

CHAN, H. Y. H.; TAKOUDIS, C. G.; WEAVER, M. J. Oxide Film Formation and Oxygen Adsorption on Copper in Aqueous Media As Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 2, p. 357-365, 1999.

CHAPLIN, T. D.; CLARK, R. J. H.; SCOTT, D. A. Study by Raman microscopy of nine variants of the green–blue pigment verdigris. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 1-3, p. 223-229, 2006.

CHIAVARI, C. *et al.* Atmospheric corrosion of historical organ pipes: The influence of environment and materials. **Corros. Sci.**, v. 50, n. 9, p. 2444-2455, 2008.

CLARK, R. J. H. Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 347, p. 417-427, 1995.

CLOUTHIERL, D. J.; RAMSAY, D. A. The spectroscopy of formaldehyde and thioformaldehyde. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 34, p. 27, 1983.

COLLINS, M. J. *et al.* The survival of organic matter in bone: a review. **Archaeometry**, v. 44, n. 3, p. 383-394, 2002.

CORREIA, A. M. *et al.* Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859–1884). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 11, p. 1390-1405, 2007.

COTTE, M. *et al.* Synchrotron-Based X-ray Absorption Spectroscopy for Art Conservation: Looking Back and Looking Forward. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 6, p. 705-714, 2010.

COTTE, M. *et al.* Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, n. 6, p. 820-828, 2008.

CREAGH, D. Capítulo 1 Synchrotron Radiation and its Use in Art, Archaeometry, and Cultural Heritage Studies. In: DUDLEY, C. e DAVID, B. (Ed.). **Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage**: Elsevier, v. 2, p.1-95, 2007.

DE FARIA, D. L. A. **Raman characterization of Pb compounds on lead corrosion monitors**. Apresentação Oral em ICORS XXI, London 2008.

DE 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.

DE LA ROJA, J. M.; BAONZA, V. G.; SAN ANDRÉS, M. Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from

old treatises. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 4, p. 1120-1125, 2007.

DE RYCK, I. *et al.* A comparison of microbeam techniques for the analysis of corroded ancient bronze objects. **Analyst**, v. 128, n. 8, p. 1104-1109, 2003.

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, n. 1, p. 41-45, 1985.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.

DEGEN, I. A.; NEWMAN, G. A. Raman spectra of inorganic ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 49, n. 5-6, p. 859-887, 1993.

DI NATALE, C. *et al.* Qualitative structure-sensitivity relationship in porphyrins based QMB chemical sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 68, n. 1-3, p. 319-323, 2000.

DILELLA, D. P. *et al.* Enhanced Raman spectroscopy of CO adsorbed on vapor-deposited silver. **The Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 9, p. 4282-4295, 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.

DOORYHÉE, E. *et al.* Synchrotron X-ray analyses in art and archaeology. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, n. 3-4, p. 863-868, 2004.

EREMIN, K. **Carbonyl Pollutants: A Museum Perspective**. Indoor Air Pollution, 1998.

ERHARDT, D.; TUMOSA, C. S.; MECKLENBURG, M. F. **Applying science to the question of museum climate**. Museum Microclimates. Copenhagen 2007.

FARBER, E. The Formaldehyde Centenary. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 12, p. 2, 1968.

FATIBELLO-FILHO, O.; SULEIMAN, A. A.; GUILBAULT, G. G. Piezoelectric crystal sensor for the determination of formaldehyde in air. **Talanta**, v. 38, n. 5, p. 541-545, 1991.

FERNANDES, D. L. A. **Nariz electrónico para aplicações ambientais, alimentares e clínicas**. 2008. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro.

FERNANDES, D. L. A.; GOMES, M. T. S. R. Development of an electronic nose to identify and quantify volatile hazardous compounds. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 77-83, 2008.

FERNANDES, D. L. A. *et al.* A new analytical system, based on an acoustic wave sensor, for halitosis evaluation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, n. 1, p. 73-79, 2009.

FROST, R. L.; KEEFFE, E. C. Raman spectroscopic study of the sulfite-bearing minerals scotlandite, hannebachite and orschallite: implications for the desulfation of soils. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 3, p. 244-248, 2009.

FROST, R. L. *et al.* Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 12, p. 2705-2711, 2003.

FROST, R. L. *et al.* Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 4, p. 252-259, 2002.

GARCÍA-HERAS, M. *et al.* A conservation assessment on metallic elements from Spanish Medieval stained glass windows. **Journal of Cultural Heritage**, v. 5, p. 7, 2014.

GOMES, M. T. *et al.* Determination of Sulfur Dioxide in Wine Using a Quartz Crystal Microbalance. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 9, p. 1561-1564, 1996/05/01 1996.

GOMES, M. T. S. R. Resultados não publicados. 2012.

GOMES, M. T. S. R.; NOGUEIRA, P. S. T.; OLIVEIRA, J. A. B. P. Quantification of CO₂, SO₂, NH₃, and H₂S with a single coated piezoelectric quartz crystal. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 68, n. 1-3, p. 218-222, 2000.

GOMES, M. T. S. R.; VERÍSSIMO, M. I. S.; OLIVEIRA, J. A. B. P. Detection of volatile amines using a quartz crystal with gold electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 57, n. 1-3, p. 261-267, 1999.

GOMES, M. T. S. R.; VERSSIMO, M. I. S.; OLIVEIRA, J. A. B. P. Analytical advantages of monitoring a particular characteristic frequency in a thickness shear mode acoustic wave sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 78, n. 1, p. 331-336, 2001.

GONÇALVES, W. D. B. **Métricas de preservação e simulações computacionais como ferramentas diagnósticas para a conservação preventiva de coleções: Estudo de caso no Sítio Patrimônio Mundial de Congonhas - MG**. 2013. Tese (Doutorado) Escola de Belas Artes, UFMG, Belo Horizonte.

GOVYADINOV, A. A. *et al.* Quantitative Measurement of Local Infrared Absorption and Dielectric Function with Tip-Enhanced Near-Field Microscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 9, p. 1526-1531, 2013.

GRAEDEL, T. E. Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 4, p. 922-927, 1994.

GRAU-BOVÉ, J.; STRLIC, M. Fine particulate matter in indoor cultural heritage: a literature review. **Heritage Science**, v. 1, n. 8, p. 17, 2013.

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.

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. 6, 1986.

HAYEZ, V. *et al.* Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference database and studying works of art. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 8-9, p. 732-738, 2004.

HECHT, B. *et al.* Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 18, p. 7761-7774, 2000.

HERITAGE PRESERVATION. A public trust at risk: The Heritage Health Index Report on the State of America's Collections. 2005.

HERRERA, L. K. *et al.* Advanced combined application of μ -X-ray diffraction/ μ -X-ray fluorescence with conventional techniques for the identification of pictorial materials from Baroque Andalusia paintings. **Talanta**, v. 80, n. 1, p. 71-83, 2009.

HEUSLER, K. E.; LANDOLT, D.; TRASATTI, S. Eletrochemical corrosion nomenclature. **Pure & Applied Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 4, 1989.

HU, Weili *et al.* Formaldehyde sensors based on nanofibrous polyethyleneimine/bacterial cellulose membranes coated quartz crystal microbalance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 2, p. 554-559, 2011.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, 1991.

HUTH, F. *et al.* Nano-FTIR Absorption Spectroscopy of Molecular Fingerprints at 20 nm Spatial Resolution. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 3973-3978, 2012.

HUTH, F. *et al.* Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source. **Nature Materials**, v. 10, n. 5, p. 352-356, 2011.

IAP. **Introduction**. Indoor Air Pollution. 17-18 June 1998, 1998.

ITO, K.; BERNSTEIN, H. J. The vibrational spectra of the formate, acetate, and oxalate ions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 170-178, 1956.

JAMES, D. *et al.* Chemical Sensors for Electronic Nose Systems. **Microchimica Acta**, v. 149, n. 1-2, p. 1-17, 2005/02/01 2005.

JANSSENS, K. *et al.* Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 6, p. 464-478, 2010.

KIRSTEIN, S. Scanning near-field optical microscopy. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 4, n. 4, p. 256-264, 1999.

KONTOZOVA-DEUTSCH, V. *et al.* Characterization of indoor and outdoor atmospheric pollutants impacting architectural monuments: the case of San Jerónimo Monastery (Granada, Spain). **Environmental Earth Science**, v. 63, p. 1433-1445, 2011.

KONTOZOVA-DEUTSCH, V. *et al.* Investigation of gaseous and particulate air pollutants at the Basilica Saint-Urbain in Troyes, related to the preservation of the medieval stained glass windows. **Microchimica Acta**, v. 162, n. 3-4, p. 425-432, 2008.

KOTULANOVÁ, E. *et al.* Degradation of lead-based pigments by salt solutions. **Journal of Cultural Heritage**, v. 10, n. 3, p. 367-378, 2009.

KUDELSKI, A.; PETTINGER, B. Fluctuations of surface-enhanced Raman spectra of CO adsorbed on gold substrates. **Chemical Physics Letters**, v. 383, n. 1–2, p. 76-79, 2004.

LAUTERBACH, M. A. Finding, defining and breaking the diffraction barrier in microscopy – a historical perspective. **Optical Nanoscopy**, v. 1, n. 8, 2012.

LI, S. *et al.* Formaldehyde in the gas phase of mainstream cigarette smoke. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 9, 2002.

LI, W.; LI, D. Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior. **Acta Materialia**, v. 54, p. 8, 2006.

LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

LOUPA, G. *et al.* Indoor microclimate, ozone and nitrogen oxides in two medieval churches in Cyprus. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 7457-7466, 2006.

MAKAROV, D. V. *et al.* Electrochemical Oxidation of Galenite in Carbonate Solutions. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77, n. 6, p. 921-924, 2004.

MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M. S. **X-ray Diffraction Analysis of the Particulate Matter in Residual Oil Flyash** Symposium on Particulate Matter and Fossil-Fuel Combustion - ACS Division of Fuel Chemistry. São Francisco, 2000.

MARCUS, P.; MANSFELD, F. B. **Analytical methods in corrosion science and engineering**. CRC Press, 2006.

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. 7, 1980.

MAUCK, C. M. *et al.* Synthesis and Structures of $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pb}_2\text{O}(\text{HCOO})_2$: Two Corrosion Products Revisited. **Inorg. Chem.**, v. 49, p. 10736-10743, 2010.

MAZEL, V. *et al.* Identification of Ritual Blood in African Artifacts Using TOF-SIMS and Synchrotron Radiation Microspectroscopies. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 24, p. 9253-9260, 2007.

MICHALSKI, S. Care and preservation of collections. In: BOYLAN, P. (Ed.). **Running a Museum: A Practical Handbook**. Paris: International Council of Museums & UNESCO, p.51-90, 2004.

MICHALSKI, S. The Ideal Climate, Risk Management, the ASHRAE Chapter, Proofed Fluctuations, and Toward a Full Risk Analysis Model **Contribution to the Experts' Roundtable on Sustainable Climate Management Strategies**, 2007.

MIGUEL, C. *et al.* A study on red lead degradation in a medieval manuscript Lorvão Apocalypse (1189). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 12, p. 1966-1973, 2009.

MILODOWSKI, A. E.; MORGAN, D. J. Thermal reactions of leadhillite $\text{Pb}_4\text{So}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. **Clay Minerals**, v. 19, p. 17, 1984.

MONNIER, J. *et al.* Study of archaeological artefacts to refine the model of iron long-term indoor atmospheric corrosion. **Journal of Nuclear Materials**, v. 379, n. 1-3, p. 105-111, 2008.

MORENO, T. *et al.* Optical layouts for large infrared beamline opening angles. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 425, n. 14, p. 142003, 2013.

NAKAMOTO, N. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordinated compounds**. New York: Wiley, 1997.

NAVA, J. L.; OROPEZA, M. T.; GONZÁLEZ, I. Electrochemical characterisation of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH 0. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 10, p. 1513-1525, 2002.

NIAURA, G. Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed OH^- ions at copper electrode. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 21, p. 3507-3519, 2000.

NIKlasson, A. **Atmospheric Corrosion of Historic Lead Organ Pipes**. 2007. Tese (Doutorado). Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

NIKlasson, A.; JOHANSSON, L.-G.; SVENSSON, J.-E. Atmospheric corrosion of historical organ pipes: influence of acetic and formic acid vapour and water leaching on lead. **Metal**, v. 2004, p. 273-280, 2004.

NIKlasson, A.; JOHANSSON, L.-G.; SVENSSON, J.-E. Influence of Acetic Acid Vapor on the Atmospheric Corrosion of Lead. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, n. 12, p. B519-B525, 2005.

NIKLAASSON, 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.

NIKLAASSON, 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.

O'SULLIVAN, C. K.; GUILBAULT, G. G. Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 14, n. 8–9, p. 663-670, 1999.

ODLYHA, M.; THICKETT, D. **PART 2: Damage dosimeters as tools for risk assessment of cultural heritage within art galleries and museums in northern and southern European locations**. Em: ORESZCZYN, T. The indoor environment in heritage buildings and its impact on moveable heritage: problems and solutions, 2002.

OZIN, G. A. The single crystal Raman spectrum of orthorhombic PbCl₂. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 18, p. 2931-2933, 1970/09/15 1970.

PATTERSON, C. S. *et al.* Synchrotron-based imaging FTIR spectroscopy in the evaluation of painting cross-sections. **e-Preservation Science**, v. 10, p. 9, 2013.

PEREZ-RODRIGUEZ, J. L. *et al.* Non-invasive analytical techniques applied to characterize the components of ancient golden medallions. **Heritage Science**, v. 4, n. 4, p. 11, 2013.

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.

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. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PUGLIERI, T. S.; DE FARIA, D. L. A.; CAVICCHIOLI, A. Indoor corrosion of Pb: Effect of formaldehyde concentration and relative humidity investigated by Raman microscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 71, n. 0, p. 24-29, 2014.

RAYCHAUDHURI, M. R. **Formaldehyde Collection and Detection**. IAP 1999.

RAYCHAUDHURI, M. R.; BRIMBLECOMBE, P. Formaldehyde oxidation and lead corrosion. **Studies in Conservation**, v. 45, n. 4, p. 226-232, 2000.

ROBINSON, J.; WALSH, F. C. In situ synchrotron radiation x-ray techniques for studies of corrosion and protection. **Corros. Sci.**, v. 35, n., p. 791-800, 1993.

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.

RYHL-SVENDSEN, M. Indoor air pollution in museums: a review of prediction models and control strategies **Reviews in Conservation**, v. 7, p. 27-41, 2006.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2th. Unesp, 2012.

SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R. Formaldehyde in the Indoor Environment. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 4, p. 36, 2010.

SCHIEWECK, A. *et al.* Organic and inorganic pollutants in storage rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 33, p. 6098-6108, 2005.

SOBANSKA, S. *et al.* Confocal Raman microspectrometry imaging combined with chemometric methods for environmental applications. **Nota de aplicação Horiba**, 2011.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: table and charts**. 3th. 2001.

STOVEL, H. **Introduction**. ICCROM 2003 Forum on Living Religious Heritage: conserving the sacred, 2003.

STRLIC, M. *et al.* Guidelines for Air Pollution Evaluation, Monitoring and Mitigation in Preventive Conservation of Cultural Heritage. **Report**, 2012.

TADOKORO, H. *et al.* Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Configuration. III. Polyoxymethylene and Polyoxymethylene-d₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 3, p. 703-721, 1963.

TETREAULT, J. **Standards for Levels of Pollutants in Museums: Part II**. IAP 1999.

TÉTREAUULT, J. **Airborne pollutants in museums, galleries and archives: risk assessment, control strategies and preservation management**. Canadian Conservation Institute: Ottawa, 2003.

TETREAULT, J. *et al.* Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapors. **Stud. Conserv.**, v. 48, n. 4. p. 237-250, 2003.

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

THOMSON, G. **The Museum Environment**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1978.

TRANTER, G. C. Patination of Lead: An Infra-Red Spectroscopic Study. **British Corrosion Journal**, v. 11, n. 4, p. 222-224, 1976.

TRETTENHAHN, G. L. J.; NAUER, G. E.; NECKEL, A. Vibrational spectroscopy on the PbO-PbSO₄ system and some related compounds: Part 1. Fundamentals, infrared and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 5, n. 1, p. 85-100, 1993.

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

VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, p. 664-679, 2000.

WALKER, F. Some Properties of Anhydrous Formaldehyde. **Journal of the American Chemical Society**, v. 55, n. 7, p. 5, 1933.

WANG, Xianfeng *et al.* Nanofibrous polyethyleneimine membranes as sensitive coatings for quartz crystal microbalance-based formaldehyde sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 144, n. 1, p. 11-17, 2010.

WESCHLER, C. J. Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry. **Indoor Air**, v. 10, n. 4, p. 269-288, 2000.

WESCHLER, C. J. Chemistry in indoor environments: 20 years of research. **Indoor Air**, v. 21, n. 3, p. 205-218, 2011.

WESCHLER, C. J.; SHIELDS, H. C. Potential reactions among indoor pollutants. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 21, p. 3487-3495, 1997.

WILLMOTT, P. **An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications**. John Wiley & Sons Ltd, 2011.

WOROBIEC, A. *et al.* Study of the winter and summer changes of the air composition in the church of Szalowa, Poland, related to conservation. **Microchimica Acta**, v. 156, n. 3-4, p. 253-261, 2006.

XU, X. G. *et al.* Pushing the Sample-Size Limit of Infrared Vibrational Nanospectroscopy: From Monolayer toward Single Molecule Sensitivity. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 13, p. 1836-1841, 2012.

ANEXOS

SÚMULA CURRICULAR

Nome: THIAGO SEVILHANO PUGLIERI

1) Formação

<i>Ano</i>	<i>Título ou atividade</i>	<i>Instituição</i>
2009	Graduação	Universidade Federal de São Carlos
2011	Mestrado	Universidade de São Paulo
2015	Doutorado*	Universidade de São Paulo

* com estágio na Universidade de Aveiro, Portugal.

2) Histórico profissional

Mar. 2011 – Nov. 2011: *Professor em Faculdades Oswaldo Cruz.*

Carga horária semanal: 4h.

Disciplina: Físico-Química II.

Conteúdo: Eletroquímica, Cinética Química e Radioquímica.

3) Artigos completos publicados em periódicos

Puglieri, T. S.; de Faria, D. L. A.; Cavicchioli, A. *Indoor corrosion of Pb: Effect of formaldehyde concentration and relative humidity investigated by Raman microscopy*. Vibrational Spectroscopy, v. 71, p. 24-29, 2014.

Bernardino, N. D.; Puglieri, T. S.; de Faria, D. L. A. *Effect of MnO₂ and α -Fe₂O₃ on organic binders degradation investigated by Raman spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, v. 70, p. 70-77, 2014.

de Faria, D. L. A.; Puglieri, T. S.; Souza, L. A. C. *Metal corrosion in polychrome Baroque lead sculptures: a case study*. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 24, p. 1345-1350, 2013.

de Faria, D. L. A.; Puglieri, T. S. *Um exemplo de aplicação da Microscopia Raman na autenticação de obras de arte*. Química Nova, v. 34, p. 1323-1327, 2011.

de 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.

Puglieri, T. S.; de Faria, D. L. A.; Lavezzo, A. S.; Santos, I. F. S. *Investigating the hazing of a Brazilian contemporary painting*. Em preparo.

4) Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Puglieri, T. S.; de Faria, D. L. A. *Microscopia Raman aplicada à conservação e autenticação de obras de arte*. 7º Seminário Internacional em Memória e Patrimônio, 2013.

Puglieri, T. S.; de Faria, D. L. A.; Cavicchioli, A. *Novas estratégias para o monitoramento da degradação de bens culturais em ambientes internos: microbalanças de cristal de quartzo*. Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauração, 2013.

5) Trabalhos apresentados em congressos

- Apresentações orais

Faria, D. L. A.; Bernardino, N. D.; Puglieri, T. S. *On the detection of organic binders in ancient rock art paintings*. X Simpósio Internacional de Arte Rupestre – V Reunião da Associação Brasileira de Arte Rupestre, 2014.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A. *Espectroscopia Raman na identificação de falsificações e fraudes de obras de arte: aplicação em desenhos feitos com lápis de cor*. III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2013.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A.; Souza, L. A. C. *Investigating the sources of degradation in corroded lead sculptures from Oratory Museum (Museu do Oratório), Brazil*. 7th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, 2013.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A. *Microscopia Raman aplicada à conservação e autenticação de obras de arte*. 7 Seminário Internacional em Memória e Patrimônio, 2013.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A.; Cavicchioli, A. *Novas estratégias para o monitoramento da degradação de bens culturais em ambientes internos: microbalanças de cristal de quartzo*. 2º Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauração, 2013.

Silva, M. A. B.; Plapler, H.; Puglieri, T. S.; Bernardino, N. D.; Otsuki, D. A.; Faria, D. L. A. *Anastomose por laser: acompanhamento do processo cicatricial em veia femural por microscopia Raman*. III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2013.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A.; Gomes, M. T. S. R. *Desenvolvimento de nariz eletrônico para aplicação na conservação preventiva do patrimônio histórico*. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A. *Verdadeiro ou Falso?* II Encontro Nacional de Química Forense, 2010.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A. *Gases de origem interna: fontes e efeitos – O exemplo do formaldeído*. Workshop Conservação de bens culturais: é possível pensar em estratégias de gestão ambiental como meio de conservação preventiva?, 2010.

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

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A.; Cavicchioli, A. *Corrosão de chumbo em ambientes internos: o papel do formaldeído*. I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2009.

- *Apresentações em painel*

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A.; Freitas, R. O.; Galante, D.; Rodrigues, F.; Lima, F. A. *Strategies and challenges on metal corrosion products characterization*. Synchrotron radiation and neutrons in art and archaeology - SR2A, 2014

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A.; Lavezzo, A. S.; Santos, I. F. S. *Química e patrimônio: investigando as origens da degradação de uma obra de Emmanuel Nassar para sua conservação e restauração*. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A. *A pochoir colored facsimile analyzed by Raman Microscopy*. 10th Biennial International Conference of the Infrared and Raman Users Group, 2012.

Puglieri, T. S.; Faria, D. L. A. *Sinergia na degradação de bens culturais de Pb: ação de formaldeído e CO₂*. II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2011.

Bernardino, N. D.; Faria, D. L. A.; Puglieri, T. S. *Análise da degradação de aglutinantes presentes em pinturas rupestres por Espectroscopia Raman*. II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2011.

Bernardino, N. D.; Faria, D. L. A.; Puglieri, T. S. *Degradação de aglutinantes: efeito de luz e de óxidos metálicos*. Bernardino, N. D.; Faria, D. L. A.; Puglieri, T. S. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

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

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

6) Participação em bancas

Participação em banca de Natália Gaspar Caraça. *Medição dos níveis de fosfato de detergentes produzidos de maneira informal e a comparação com a legislação ambiental brasileira*. Trabalho de Conclusão de Curso, 2013. Graduação em Gestão Ambiental, Universidade de São Paulo.

7) Projetos de pesquisa e extensão

	<i>Agência</i>	<i>Período</i>	<i>Financiamento</i>
1	USP – Pró-Reitoria de Cultura e Extensão	2012-2014	R\$ 75.400,00
2	USP – Pró-Reitoria de Cultura e Extensão	2014-2015	R\$ 26.800,00
3	USP – Pró-Reitoria de Cultura e Extensão	2014-2015	R\$ 285.000,00

1 e 2 - Coordenador: Profa. Dra. Dalva L. A. de Faria.

3 - Coordenador: Prof. Dr. Andrea Cavicchioli.

8) Endereço para o Currículo Lattes

<http://lattes.cnpq.br/9019515575333527>