



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Qualidade do ar interior e influência na  
conservação de objetos de prata – as salas de  
ourivesaria do Museu Nacional de Arte**

**Luís Carlos Rosmaninho Dias**

Orientação:

Professora Doutora Cristina Maria Barrocas Dias

Dr<sup>a</sup> Belmira Maria Coroado Libânio da Silva Maduro

**Mestrado em Análises Químicas Ambientais**

Dissertação

Évora, 2013



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Qualidade do ar interior e influência na  
conservação de objetos de prata – as salas de  
ourivesaria do Museu Nacional de Arte**

**Luís Carlos Rosmaninho Dias**

Orientação:

Professora Doutora Cristina Maria Barrocas Dias

Dr<sup>a</sup> Belmira Maria Coroado Libânio da Silva Maduro

**Mestrado em Análises Químicas Ambientais**

Dissertação

Évora, 2013



## **Agradecimentos**

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos àquelas pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho, em particular, às que se seguem:

- À professora Doutora Cristina Barrocas Dias por ter aceitado trabalhar comigo, por toda a orientação no meu trabalho, por todo o conhecimento que me transmitiu, pela motivação, dedicação, apoio prestado, máxima disponibilidade e presença e por todas as contribuições valiosas para a realização deste trabalho.

- À Dra Belmira Maduro pela co-orientação prestada, pela disponibilidade, ajuda, atenção, dedicação, transmissão de conhecimentos, por ter sido a minha 'ponte' para com o Museu Nacional de Arte Antiga e por todas as contribuições valiosas para a realização deste trabalho.

- Ao professor Doutor António Candeias e professor Doutor José Mirão, diretor e co-diretor do centro HERCULES, pela transmissão de conhecimentos, apoio e disponibilização de horário laboral para a realização da parte experimental deste trabalho.

- À professora Ana Paula Pinto por todo o apoio prestado e disponibilidade máxima durante estes dois anos, e por toda a confiança depositada não só em mim mas também nos meus colegas;

- A todos os professores das unidades curriculares que frequentei, pelo conhecimento, formação e espírito crítico que me transmitiram.

- À Dra Luísa Penalva pela disponibilidade e contribuições valiosas para a realização deste trabalho.

- A todos os meus colegas do centro HERCULES por todo o companheirismo, desabafos, disponibilidade, espírito de equipa, boa disposição, por toda a amizade e compreensão, e por todo o conhecimento valioso que me transmitiram.

- À minha família por todo o apoio, amizade e carinho constantes, e pelos valores e princípios que me transmitiram ao longo destes anos, especialmente obrigado pai e mãe! Espero ter correspondido até hoje às vossas expectativas e espero estar sempre à altura destas daqui para a frente.

- À minha namorada Catarina, que sempre me deu força, sempre me apoiou e que sempre mostrou o orgulho que tem em mim!

- À minha filha Matilde, que ainda não nasceu, mas que já me deu uma enorme força e motivação para a concretização deste trabalho.

- Aos meus amigos, que estiveram sempre comigo e me acompanharam, pela amizade e apoio inculidos, e pelos momentos de descontração proporcionados por todos vós.



## **Lista de símbolos e abreviaturas**

**BTEX** – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos

**COVs** – Compostos orgânicos voláteis

**COSVs** – Compostos orgânicos semi-voláteis

**FID** – Detetor de ionização de chama (*flame ionization detector*)

**GC** – Cromatografia gasosa

**GC/MS** – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

**LOD** – Limite de detecção (*limit of detection*)

**LOQ** – Limite de quantificação (*limit of quantification*)

**MEV** – Microscopia eletrônica de varrimento

**EDS** – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (*Energy dispersive X-ray spectrometry*)

**MNAA** – Museu Nacional de Arte Antiga

**MS** – Detetor de massa (*mass detector*)

**ppt** – partes por trilião

**RH** – Humidade relativa (*Relative humidity*)

**SIM** – *Single ion monitoring*

**TIC** – *Total ion current*

**m-Xileno** – *meta-xileno*

**o-Xileno** – *orto-xileno*

**p-Xileno** – *para-xileno*



## Índice geral

Agradecimentos	III
Lista de símbolos e abreviaturas	V
Índice geral	VII
Índice de figuras	IX
Índice de tabelas	XI
Resumo	XIII
Abstract	XV
<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. Coleção de pratas do MNAA	3
1.2. Condições ambientais no interior de museus	7
1.2.1. Poluição do ar interior	7
1.2.2. Parâmetros climáticos	12
1.2.3. Níveis de poluentes no interior das vitrinas	14
1.3. Corrosão da prata e as condições ambientais nos museus	15
1.4. Análise dos poluentes atmosféricos	18
1.4.1. Amostragem e preparação da amostra	18
1.4.2. Materiais utilizados para a adsorção de poluentes atmosféricos	19
1.4.3. Amostragem ativa e passiva	20
1.4.3.1. Amostragem passiva	20
1.4.4. Desadsorção dos analitos e análise dos poluentes atmosféricos	24
1.4.4.1. Desadsorção líquida	25
1.4.4.2. Cromatografia gasosa	25
1.5. Análise da prata e dos produtos de corrosão	26
1.5.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X	27
1.5.2. Micro-difração de raios-X	28
1.5.3. Microscopia Electrónica de Varrimento acoplada a um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X	31
<b>2. Materiais e métodos</b>	<b>35</b>
2.1. Equipamento	37
2.1.1. Espectrofotómetro de UV/Vis	37
2.1.2. Cromatografia gasosa	37
2.1.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X	37
2.1.4. Micro-difração de raios-X	37
2.1.5. MEV-EDS	37
2.2. Material e reagentes	38

2.3. Procedimento experimental	40
2.3.1. Amostragem de poluentes em ar interior	40
2.3.1.1. Locais e datas de amostragem	40
2.3.1.2. Amostragem passiva com cartuchos Radiello®	41
2.3.2. Desadsorção líquida dos poluentes	41
2.3.3. Análise dos COVs por GC/MS	41
2.3.3.1. Identificação e quantificação dos compostos por GC/MS	42
2.3.3.2. Retas de calibração para a quantificação dos BTEX	43
2.3.4. Análise dos poluentes inorgânicos por espectrofotometria de UV/Vis	43
2.3.4.1. Quantificação dos poluentes inorgânicos por espectrofotometria de UV/Vis	44
2.3.4.2. Retas de calibração para a quantificação dos poluentes inorgânicos	45
2.3.5. Identificação da liga metálica e dos produtos de corrosão nos objetos de prata	46
2.3.5.1. Caracterização química da prata	46
2.3.5.2. Caracterização dos produtos de corrosão por MEV-EDS	47
2.3.5.3. Caracterização dos produtos de corrosão por micro-difração de raios-X	47
<b>3. Registo e discussão de resultados</b>	49
3.1. Análise dos poluentes nas salas de ourivesaria do MNAA	51
3.1.1. Implementação da metodologia analítica	51
3.1.1.1. Controlo do método analítico para a determinação dos níveis de poluentes inorgânicos	53
3.1.2. Avaliação dos níveis de poluentes nas salas de ourivesaria do MNAA	55
3.1.2.1. Compostos orgânicos voláteis presentes nas salas de ourivesaria do MNAA	55
3.1.2.2. Compostos orgânicos voláteis presentes no interior das vitrinas das salas de ourivesaria do MNAA	57
3.1.2.3. Níveis de poluentes inorgânicos nas salas de ourivesaria do MNAA	59
3.1.2.4. Níveis de poluentes inorgânicos presentes no interior das vitrinas das salas de ourivesaria do MNAA	61
3.2. Identificação da liga metálica e dos produtos de corrosão nos objetos de prata	65
3.2.1. Caracterização química da prata	65
3.2.2. Caracterização dos produtos de corrosão por MEV-EDS	66
3.2.3. Caracterização dos produtos de corrosão por micro-difração de raios-X	71
<b>4. Conclusões e perspetivas futuras</b>	73
<b>5. Referências bibliográficas</b>	77
Anexos	A1

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> – O mosteiro de Santa Maria de Alcobaça	3
<b>Figura 2</b> – Custódia. Prata, prata dourada, esmaltes, granadas, vidros incolores e vestígios de policromia	4
<b>Figura 3</b> – Custódia, pormenor (armas de D. João de Ornelas)	4
<b>Figura 4</b> – Cruz processional. Prata, prata dourada e esmaltes	5
<b>Figura 5</b> – Cruz processional, pormenor (Cristo Pantocrator)	6
<b>Figura 6</b> – Formação de emissões primárias e secundárias de químicos constituintes de materiais em uso interior	7
<b>Figura 7</b> – Fontes de emissão de poluentes exteriores e interiores que afetam a saúde humana e os artefactos em instituições de património cultural	8
<b>Figura 8</b> – Libertação de H <sub>2</sub> S por visitantes em função da dimensão das galerias	10
<b>Figura 9</b> – Taxas de formação de sulfureto de prata, na presença e ausência de luminosidade	14
<b>Figura 10</b> – Perfil típico da extração de um analito para um dispositivo de amostragem passiva	21
<b>Figura 11</b> – Material de difusão e material de adsorção em amostragem por difusão	21
<b>Figura 12</b> – Amostradores passivos com simetria axial e simetria radial	23
<b>Figura 13</b> – Materiais de difusão compostos por polietileno microporoso, translúcido (a) e opaco à luz (b)	24
<b>Figura 14</b> – Diagrama de um aparelho de GC-MS	26
<b>Figura 15</b> – Equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X	27
<b>Figura 16</b> – Decaimento em cascata devido a perda de eletrão de camada eletrónica interior	28
<b>Figura 17</b> – Libertação de energia sob a forma de raios-X resultantes do decaimento em cascata	28
<b>Figura 18</b> – Corte transversal de um tubo para a produção de raios-X usado na técnica de difração de raios-X	29
<b>Figura 19</b> – Representação gráfica do processo de interferência por meio de ondas produzidas pelo arranjo ordenado de átomos num cristal	30
<b>Figura 20</b> – Esquema de um micro-difratómetro de raios-X	31
<b>Figura 21</b> – Tipos de sinais produzidos pela interação entre o feixe de eletrões e a amostra	32
<b>Figura 22</b> – Volumes de interação e regiões onde podem ser detetados os eletrões secundários, eletrões retrodifundidos e raios-X	32
<b>Figura 23</b> – Montagem do amostrador e posterior armazenamento	41

<b>Figura 24</b> – Cromatograma de separação dos BTEX e do padrão interno. (1) benzeno; (2) tolueno; (3) 2-fluorotolueno (PI); (4) etilbenzeno; (5) <i>m</i> -xileno; (6) <i>p</i> -xileno; (7) <i>o</i> -xileno. A confirmação da ordem de eluição dos analitos foi feita com base na injeção individual dos padrões	52
<b>Figura 25</b> – Níveis dos poluentes inorgânicos medidos na vitrina aberta da sala 27 da ourivesaria do MNAA e seu duplicado, durante o período de amostragem. (A) NO <sub>2</sub> ; (B) O <sub>3</sub> ; (C) NH <sub>3</sub>	55
<b>Figura 26</b> – Cromatogramas em TIC das amostras recolhidas nas salas de ourivesaria do MNAA recolhidas na 3 <sup>a</sup> campanha. (A) Sala 29; (B) Sala 27. (1) tolueno; (2) 2-fluorotolueno (PI); (3) <i>p</i> ou <i>m</i> -xileno; (4, 5, 6) <i>n</i> -alcanos; (7) $\alpha$ -pineno	57
<b>Figura 27</b> – Cromatogramas em TIC das amostras recolhidas nas vitrinas de estanque e aberta da sala 29 da ourivesaria do MNAA recolhidas na 3 <sup>a</sup> campanha. (A) Vitrina de estanque; (B) Vitrina aberta. (1) tolueno; (2) 2-fluorotolueno (PI); (3) <i>p</i> ou <i>m</i> -xileno; (4) $\alpha$ -pineno; (5) 1-etilmetil-benzeno; (6, 7, 9) trimetilbenzeno; (8, 10, 11) <i>n</i> -alcanos	58
<b>Figura 28</b> – Cromatograma em TIC da amostra recolhida na vitrina aberta da sala 27 da ourivesaria do MNAA recolhida na 3 <sup>a</sup> campanha. (1) tolueno; (2) 2-fluorotolueno (PI); (3) <i>p</i> ou <i>m</i> -xileno; (4) $\alpha$ -pineno; (5, 6, 7) <i>n</i> -alcanos	59
<b>Figura 29</b> – Níveis dos poluentes inorgânicos presentes nas salas de ourivesaria do MNAA, durante o período de amostragem. (A) NO <sub>2</sub> ; (B) O <sub>3</sub> ; (C) NH <sub>3</sub>	61
<b>Figura 30</b> – Níveis dos poluentes inorgânicos presentes nas vitrinas da ourivesaria do MNAA, durante o período de amostragem. (A) NO <sub>2</sub> ; (B) O <sub>3</sub> ; (C) NH <sub>3</sub>	64
<b>Figura 31</b> – Análise EDS a um dos braços da cruz processional. (A) Aspeto de zona de alteração da liga metálica e localização da análise; (B) Espectro EDS	66
<b>Figura 32</b> – Análise EDS na chapa de Evangelhos da cruz processional. (A) Aspeto de zona de alteração da liga metálica e localização da análise; (B) Espectro EDS	67
<b>Figura 33</b> – Mapeamento elementar obtido por MEV-EDS, numa zona de alteração da liga de prata localizada no plinto do hostiário da custódia de Alcobaça. (A) Aspeto de zona de alteração da liga metálica e localização do mapa; (B) Espectro EDS (C) Distribuição da prata; (D) Distribuição do cloro; (E) Distribuição do oxigénio; (F) Distribuição do enxofre	69
<b>Figura 34</b> – Análise EDS no plinto do hostiário da custódia de Alcobaça. (A) Aspeto de zona de alteração da liga metálica e localização das análises; (B) Espectro EDS do ponto 1; (C) Espectro EDS do ponto 2	70
<b>Figura 35</b> – Difractogramas obtidos na análise aos objetos de prata. (A) Análise ao dourado de decoração da cruz processional; (B) Análise ao Plinto do Hostiário da custódia; (C) Análise à Voluta (Plinto do Hostiário) da custódia	72

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1</b> – Poluentes do ar e seus efeitos nos materiais	11
<b>Tabela 2</b> – Várias propriedades e proveniência de H <sub>2</sub> S e OCS	16
<b>Tabela 3</b> – Propriedades principais de materiais de adsorventes de poluentes atmosféricos	19
<b>Tabela 4</b> – Vantagens e desvantagens da amostragem passiva	23
<b>Tabela 5</b> – Composição dos materiais de difusão e dos materiais adsorventes para a pré-concentração dos poluentes a analisar	24
<b>Tabela 6</b> – Grau de pureza, marca e fabricante dos reagentes utilizados	35
<b>Tabela 7</b> – Características e fabricantes dos materiais utilizados	36
<b>Tabela 8</b> – Datas e locais de amostragem	37
<b>Tabela 9</b> – Solventes utilizados na desadsorção dos poluentes aos materiais adsorventes	41
<b>Tabela 10</b> – Condições de análise por cromatografia gasosa	42
<b>Tabela 11</b> – Iões usados para quantificação dos BTEX	42
<b>Tabela 12</b> – Padrões preparados e respectivas concentrações em mgL <sup>-1</sup>	43
<b>Tabela 13</b> – Padrões preparados e respectivas concentrações, para a quantificação de poluentes inorgânicos	46
<b>Tabela 14</b> – Iões quantificadores e tempos de retenção obtidos para os compostos em estudo e para o padrão interno	52
<b>Tabela 15</b> – Parâmetros obtidos do tratamento das retas de calibração para os poluentes em estudo	53
<b>Tabela 16</b> – Resultados obtidos nas injeções em modo SIM para a quantificação dos compostos BTEX. B – benzeno; T – tolueno; E – etilbenzeno; X – <i>p-m-o</i> -xileno	55
<b>Tabela 17</b> – Caracterização química dos objetos de prata estudados	65



## Resumo

Foi efetuada a monitorização do teor em compostos orgânicos voláteis (COVs), NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S no ar interior das salas de ourivesaria e vitrinas do Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA). Os teores medidos revelaram que a qualidade do ar das salas e das vitrinas abertas é influenciada pela entrada de ar do exterior do museu, apresentando teores semelhantes aqueles registados noutros museus na Europa, ainda que dentro dos valores mais elevados. A qualidade do ar da vitrina estanque é substancialmente diferente, apresentando teores em COVs mais elevados e concentrações de poluentes inorgânicos maioritariamente abaixo dos limites de quantificação.

A análise da camada de corrosão da prata revelou ser maioritariamente composta por cloreto de prata (AgCl). Não foi possível estabelecer uma relação directa entre a natureza da camada de corrosão e os poluentes monitorizados, já que o AgCl deverá ter origem na presença de aerossóis marinhos no ar interior do MNAA.



## **“Indoor Air Quality and Conservation of Silver Artefacts – the Jewellery Galleries of *Museu Nacional de Arte*”**

### **Abstract**

The contents in volatile organic compounds (VOCs) and inorganic pollutants, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S, were measured inside the rooms and jewellery showcases the National Museum of Ancient Art (NMAA). The levels measured showed that air quality of the rooms and open showcases is strongly influenced by the influx of outside air. The pollutants concentrations are similar to those measured in other European museums, although within the highest range. The quality of the air-tight glass showcase analyzed is completely different, with higher values in VOCs, and inorganic pollutant concentrations below the limit of quantification.

The analysis of the silver corrosion layer proved that it is mainly composed of silver chloride (AgCl). We were unable to establish a direct relationship between the nature of the corrosion layer and the pollutants monitored, since the AgCl is likely due to the presence of marine aerosols inside the NMAA.



## **1. Introdução**



## 1.1. Coleção de pratas do MNAA

Os objetos de prata a serem estudados pertencem à Real Abadia de Alcobaça. O mosteiro de Santa Maria de Alcobaça, representado na figura 1, foi fundado em 1153 e foi um dos mais ricos e poderosos cenóbios da ordem de Cister, tendo recebido, desde a sua origem, vastos privilégios da Coroa. Panteão de alguns reis da primeira dinastia, a real abadia de Alcobaça, que gozava de particular proteção real, detinha um poder e um prestígio e riqueza que se traduziam não apenas na grandeza do edifício, sucessivamente ampliado e beneficiado por vários monarcas e abades, como também no esplendor com que celebrava e glorificava o culto divino, expresso nas alfaias litúrgicas e no vasto e precioso conjunto de relíquias sagradas que possuíam [1].



**Figura 1** – O mosteiro de Santa Maria de Alcobaça.

Algumas destas peças integram a exposição permanente das salas de ourivesaria do Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA), nas quais foram identificados problemas de conservação na sua maioria anteriores à sua incorporação na coleção e consequência do seu uso litúrgico.

Ligadas à vitória alcançada em Aljubarrota e ao papel do mosteiro e do seu Abade D. João de Ornelas, estão duas peças do tesouro de Alcobaça: uma custódia, representada na figura 2, e uma cruz processional. A encomenda da custódia por este fervoroso partidário da causa do mestre de Avis é afirmada pelas suas armas esmaltadas em escudos suportados por anjos coroados, representadas na figura 3, e pela inscrição que perpetua a doação [1]: “Esta/copa/mando/u:faz/er don:/joan:/dornellas: a/bde: d/alcob/aca: er/a: de mil e qu/noent/cento/S: e: cnq/atro”. Em 1938, João Couto propôs 1450 (1412 da nossa era) como data de execução desta peça [2].



**Figura 2** – Custódia. Prata, prata dourada, esmaltes, granadas, vidros incolores e vestígios de policromia.

92,5 cm; ø base 30,8 cm.

Museu Nacional de Arte Antiga, inv. 88 Our.



**Figura 3** – Custódia, pormenor (armas de D. João de Ornelas).

Em relação à cruz processional, representada na figura 4, datada do mesmo ano, são ainda hoje incertas as circunstâncias da encomenda e execução desta cruz, mas a proximidade que apresenta com a custódia, quer em termos técnicos do trabalho do metal, quer no vocabulário decorativo da arquitetura miniatural, em tudo a filia na oficina que concebeu o ostensório de D. João de Ornelas. Alguns autores defendem a encomenda conjunta da cruz e da alfaia marcadas com as armas do rico abade alcobacense.



**Figura 4** – Cruz processional. Prata, prata dourada e esmaltes.

125 x 585 cm

Museu Nacional de Arte Antiga, inv. 87 Our.

Estas peças, profundamente marcadas por elementos decorativos de raiz arquitetónica gótica, encontraram a sua fortuna na particular difusão que delas fizeram as ordens mendicantes, que então gozavam de maior apoio real [1]. No entanto, pode-se afirmar que, pelo menos no que diz respeito à forma e desenvolvimento tipológico e tendo em conta os exemplares remanescentes, provenientes dos diversos conventos mendicantes, a cruz processional de Alcobaça não foi ultrapassada por nenhuma das cruzes da mesma tipologia, constituindo-se como uma verdadeira joia de ourivesaria. Os múltiplos exemplares, mais ou menos complexos, que se guardam em museus nacionais ou mesmo ainda na posse da Igreja, testemunham o franco acolhimento e difusão que estas peças tiveram. A sua estrutura e decoração, ancoradas numa forte componente arquitetónica, vivendo de um intrincado rendilhado composto por janelões mainelados, grandes rosáceas, cimalkas flordelisadas, baldaquinos e coruchéus cogulhados, refletiam plena consonância com o gosto arquitetónico vigente [1]. Esta complexidade formal contrastava com a simplicidade e objetividade iconográfica das mesmas, cujas referências e hagiográficas estão patentes na representação escultórica incluída em pequenos nichos do nó ou em medalhões flordelisados na haste e nos braços e, sempre, no cruzamento dos

braços com a haste, como mostra a figura 5. Algumas destas referências desapareceram com o tempo, deixando algumas destas peças privadas de importantes elementos iconográficos ligados à sua proveniência [1].



**Figura 5** – Cruz processional, pormenor (Cristo Pantocrator).

Acredita-se que esta cruz processional apoiaria a elevação das figuras de São João e da Virgem [3] através da fixação de duas hastes, devido à presença de grandes orifícios laterais que se encontram junto ao encaixe entre a cruz e o nó, e a custódia seria usada no altar-mor [4].

Durante as últimas décadas, o trabalho de preservação e conservação em espaço museológico tem consistido, principalmente, em eliminar influências ambientais adversas que rodeiam as coleções, com a finalidade de prevenir a sua degradação. Deste modo, o termo “conservação preventiva” é definido como uma importante parte do trabalho de restauro, de forma a reduzir a necessidade de tratamento de restauro ao mínimo [5]. O património cultural é suscetível a influências ambientais como mudanças de temperatura e humidade relativa, uso de luz inapropriada, ruído e vibração, atividade microbiológica e poluição atmosférica, sendo este último um dos principais fatores que aceleram a degradação e deterioração de objetos de património cultural [6, 7].

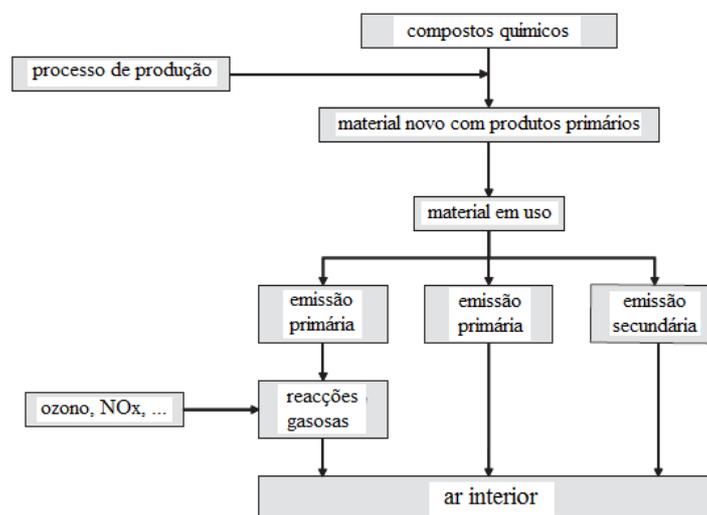
O estudo aqui apresentado pretende identificar potenciais causas para o frequente aparecimento de uma camada de corrosão homogénea nos objetos de prata presentes nas salas de ourivesaria do MNAA. Em virtude da necessidade de restauro frequente e o impedimento de que estes objetos sejam apreciados em todo o seu esplendor, brilho e cor,

foi levantada a hipótese, por parte dos curadores do MNAA, de a formação da camada de corrosão poder estar relacionada com as condições ambientais do interior das salas e das vitrinas onde está exposta a coleção.

## 1.2. Condições ambientais no interior de museus

### 1.2.1. Poluição do ar interior

Durante décadas estudaram-se os mecanismos e a cinética das reações que ocorrem na atmosfera exterior mas, comparativamente, foram muito tardias as investigações das reações que ocorrem numa atmosfera interior. Assim, e à semelhança do que acontece na atmosfera exterior, no ar interior existem também fontes de emissão de poluentes primárias e secundárias, como mostra a figura 6 [8]. Quando se fala em fontes primárias refere-se à libertação física de compostos que são constituintes de um material presente no espaço interior (ex: o formaldeído libertado pela madeira prensada). Relativamente às emissões secundárias são os compostos produzidos por reações químicas que podem ocorrer nos materiais ou no ambiente interior (ex: reação entre compostos terpénicos emitidos pelas plantas interiores e o ozono). Este tipo de emissões primárias e secundárias ocorrem à semelhança das que ocorrem na atmosfera exterior, com o inconveniente do processo ocorrer num ambiente fechado, o que pode implicar danos acrescidos [8].



**Figura 6** – Formação de emissões primárias e secundárias de químicos constituintes de materiais em uso interior (adaptado de [8]).

A poluição de ar interior requer especial atenção quando se trata de interiores de museus, arquivos ou galerias. Apesar de o ar interior nestes locais, em geral, não ser prejudicial

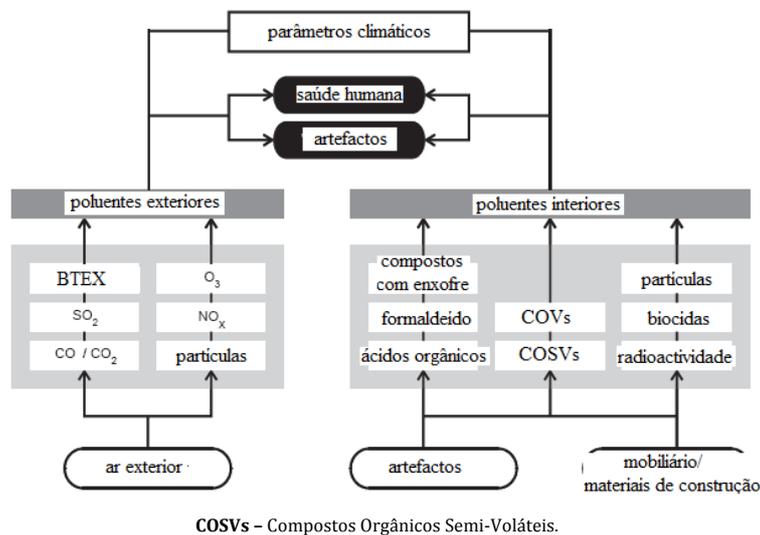
para a saúde dos trabalhadores ou dos visitantes, este poderá sê-lo para as peças museológicas aí armazenadas.

A poluição atmosférica é provavelmente a maior ameaça para as coleções museológicas [9]. O influxo de poluentes atmosféricos, como óxidos de enxofre e azoto, ozono, matéria particulada, entre outros, para o interior dos museus e a sua capacidade de deteriorar significativamente uma variedade de objetos têm sido alvo de intenso estudo por parte de vários autores [9].

Os componentes presentes na atmosfera interior de um espaço museológico podem ter origem em 3 possíveis vias [10]:

- Trocas de ar com o exterior através de ventilação, das paredes ou de janelas mal vedadas;
- Produzidos quimicamente na atmosfera interior;
- Adicionados à atmosfera interior pela emissão de compostos pelo mobiliário, consertos, pelo próprio edifício e pelas próprias peças; emissões por parte dos trabalhadores ou visitantes (muitas vezes negligenciado mas que pode ser significativo como veremos mais adiante).

A figura 7 mostra uma visão geral acerca das influências e interações entre a saúde humana e os artefactos, os poluentes com origem exterior e interior, assim como os parâmetros climáticos.



**Figura 7** – Fontes de emissão de poluentes exteriores e interiores que afetam a saúde humana e os artefactos em instituições de património cultural (adaptado de [11]).

Existem duas perspetivas através das quais a poluição do ar interior pode ser vista, são elas [10]:

1. Geralmente a atmosfera interior permite a ocorrência de diferentes reações de transformação química, em relação às que normalmente ocorrem na atmosfera

exterior. Processo designado como “*night-time chemistry*” (reações químicas atmosféricas não conduzidas por via fotoquímica).

2. A atmosfera interior normalmente possui menores concentrações de poluentes que existem na atmosfera exterior, devido a muitos dos museus estarem equipados com controladores atmosféricos e vários sistemas de filtração, e as superfícies do seu interior (incluindo as peças) podem servir como sítios e “poços” de poluentes devido aos processos reacionais e de adsorção.

Eventualmente, a composição do ar interior resultará dos dois processos acima mencionados, sendo o seu efeito aumentado por emissões a partir de materiais de construção, conteúdos e pessoas presentes no edifício. Por exemplo, foi demonstrado que compostos de azoto relativamente inócuos (e. g.  $N_2O$ ) na presença de argamassa à base de gesso (*Plaster of Paris*) e da “*night-time chemistry*” produziram ácido nítrico atmosférico ( $HNO_3$ ) e dióxido de azoto ( $NO_2$ ) [12]; na presença de humidade, este  $NO_2$  pode ser convertido em  $HNO_3$  [6].

A maioria dos museus e das galerias terá como parte da sua missão expor o seu espólio, tanto ao público em geral como ao público especializado. Isto, por sua vez, significa que poderá haver um conflito entre os dois principais objetivos destas instituições: A gestão da conservação das peças e o propósito de as expor. Os visitantes podem afetar o ar interior de um museu de duas formas, diretamente ou indiretamente:

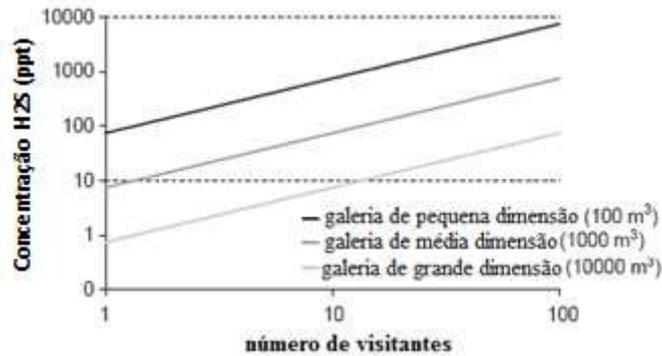
Efeitos diretos – Inclui emissões que derivam diretamente do corpo humano, e inclui água, calor e substâncias químicas (considerando apenas as emissões gasosas).

Efeitos indiretos – Inclui emissões de qualquer acessório que as pessoas levem para dentro do museu (e.g. roupas).

A humidade aumenta no ar interior com a presença de pessoas. As pessoas emitem vapor de água pela respiração e o impacto desta água libertada na humidade interior dependerá das características de cada local, tanto na capacidade de retenção desta humidade como no seu arejamento [13]. Alguns museus usam os níveis de  $CO_2$  expirado como fator de controlo dos sistemas de temperatura ou humidade. A temperatura aumenta também com a presença de pessoas, pois acredita-se que cada pessoa num determinado edifício representa o equivalente a um pouco menos de meio *kilowatt* de aquecimento [10].

Outra das emissões gasosas realizadas pelas pessoas é de  $H_2S$ . Estima-se que uma pessoa respire 11-15 vezes por minuto e, normalmente, um visitante permanece na galeria de exposições cerca de 5 minutos. Deste modo, consegue-se traçar um perfil de concentração de  $H_2S$  numa determinada galeria em função do número de visitantes e da dimensão dessa galeria, como demonstrado na figura 8, assumindo que o tempo de vida do  $H_2S$  na galeria é superior a 5 minutos. Analisando a figura, pode-se observar que 10 visitantes numa

galeria de dimensão média (10m x 30m x 3.5m) em 5 minutos adicionam aproximadamente 100 ppt de H<sub>2</sub>S à atmosfera interior do museu. Caso a galeria seja muito maior, o H<sub>2</sub>S emitido será diluído, e a contribuição dos visitantes será muito menor [13].



**Figura 8** – Libertação de H<sub>2</sub>S por visitantes em função da dimensão das galerias (adaptado de [13]).

Por outro lado, as pessoas ou as suas roupas podem representar fontes *in-situ* e significativas vias de transporte de outros tipos de poluentes (nomeadamente enxofre reduzido e alguns compostos orgânicos voláteis (COVs), assim como partículas e poeiras) [13, 14, 15, 16].

A tabela 1 mostra alguns dos poluentes que são normalmente encontrados em interiores de museus, galerias, bibliotecas e edifícios de arquivo de documentos, e respetivos efeitos nos bens patrimoniais aí guardados.

**Tabela 1** – Poluentes do ar e seus efeitos nos materiais (adaptado de [17,18]).

<b>Poluente</b>	<b>Efeitos</b>	<b>Fontes de poluição interior</b>
<b>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</b>	Oxidação de metais; Degrada pinturas e têxteis (corantes e fibras); Degradação de documentos gráficos e fotográficos.	Atmosfera exterior; Poucas fontes hoje em dia, mas geralmente de queima de carvão e óleos no passado.
<b>Dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>)</b>	Induz o desvanecimento em corantes têxteis; Reduz consistências de fibras; Provoca danos em películas fotográficas.	Atmosfera exterior; Aquecimento de gás e aparelhos de culinária; Decomposição de nitrato de celulose
<b>Ozono (O<sub>3</sub>)</b>	Provoca fissuras em borracha; Induz o desvanecimento em corantes têxteis; Degrada materiais fotográficos e documentos gráficos.	Atmosfera exterior; Fotocopiadoras, impressoras a laser.
<b>Sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S)</b>	Oxidação de metais, especialmente prata.	Atmosfera exterior; Materiais de construção e decorativos; Degradação de têxteis.
<b>Sulfureto de carbonilo (OCS)</b>	Oxidação de metais, especialmente prata.	Atmosfera exterior. Processos bioquímicos e geoquímicos nos oceanos; Geralmente não há fontes em interiores.
<b>Ácido fórmico (HCOOH)</b>	Provoca corrosão de certos metais, especialmente chumbo, zinco, ligas de cobre; Degradação de materiais calcários e outras amostras mineralógicas.	Secagem de pinturas; Oxidação de formaldeído; Algumas madeiras.
<b>Ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH)</b>	Provoca corrosão de certos metais, especialmente chumbo, zinco, ligas de cobre; Degradação de materiais calcários e outras amostras mineralógicas; Degradação de documentos gráficos e têxteis.	Madeira; Adesivos e selantes; Decomposição de acetato de celulose.
<b>Formaldeído</b>	Pode ser oxidado a ácido fórmico.	Madeira; Resinas; Alguns plásticos.
<b>Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)</b>	Possível sinergismo com outros compostos na corrosão de materiais.	Materiais de construção e mobiliário; Químicos de limpeza; Ocupantes dos edifícios.
<b>Matéria particulada</b>	Sujidade, descoloração; Deposição de espécies reativas como partículas ácidas e partículas alcalinas.	Atmosfera exterior, queima de combustíveis fósseis; Visitantes.

### 1.2.2. Parâmetros climáticos

Cada peça de museu requer um determinado valor de humidade e temperatura para a sua preservação. Nas galerias, os valores de humidade e temperatura variam dependendo do clima do país em que estão situadas [19, 20].

A humidade exerce dois principais efeitos nas peças [10]: provoca alterações estruturais e aumenta a taxa de processos químicos.

Os materiais podem ser divididos em duas classes: aqueles que absorvem humidade (e. g. cerâmicas não vidradas, madeira, couro, etc.) denominados de absorptivos, e aqueles em que mudanças de humidade apenas resultam em mudanças na espessura da camada de água na superfície da peça, denominados de refrativos. A absorção de água (ou perda de água) por um artefacto muitas vezes resulta em mudanças estruturais [21], particularmente no volume dos objetos. O fator prejudicial aqui é não só a humidade em si, mas também a taxa de alteração entre dois estados de humidade, pois quanto maior for esta taxa, mais as peças estarão suscetíveis de sofrerem danos estruturais. Assim, uma alteração significativa da humidade em 24 horas ou entre estações do ano devem ser evitadas [7]. Contudo, o cálculo da humidade terá que ser realizada através da humidade relativa e não da humidade absoluta, pois a humidade absoluta não controla suficientemente a humidade presente em museus porque se, por exemplo, a humidade estiver definida como  $10 \text{ gm}^{-3}$  de ar e o ar estiver a uma temperatura elevada, poderá causar um ambiente perigosamente seco no interior das vitrinas, enquanto que se o ar estiver a uma temperatura baixa poderá levar à condensação da humidade no interior das vitrinas [7]. Assim, a humidade relativa (RH) é calculada do seguinte modo [7]

$$\text{RH} = \frac{\text{quantidade de água presente numa quantidade de ar específica}}{\text{maior quantidade de água que o ar consegue reter a esta temperatura}} \times 100\%.$$

O outro principal efeito exercido pela humidade é o aumento das taxas de processos químicos destrutivos, que ocorrem a elevados valores de humidade relativa. Este efeito é maioritariamente verificado nas peças refrativas. Um bom exemplo é precisamente a degradação de metais (prata, cobre), [10, 22] podendo também provocar o aumento do desvanecimento de materiais tingidos (em objetos de tecido ou de papel), acelerar a diminuição da resistência de papel e tecidos, e aumentar a deterioração de alguns materiais vidrados [7].

Concretamente, este foi um dos fatores a que foi atribuída a exerceção de efeitos na corrosão da prata, sendo que a taxa de corrosão é máxima a um valor de humidade relativa de 54% [23].

Destaca-se ainda que o desenvolvimento de bactérias é favorecido por uma humidade relativa superior a 70% e especialmente em ambientes quentes e estáticos [7].

A temperatura exerce dois principais efeitos [10]: o primeiro é que a temperatura afeta a taxa de qualquer reação química, assim a uma temperatura mais elevada, mais elevada será a taxa da reação. (e.g. reações de alteração e de formação de camada de corrosão de um metal); o segundo é de que a temperatura afeta diretamente a humidade relativa, pois os níveis de vapor de água do ambiente variam consoante os diferentes valores de temperatura.

O aumento da temperatura em museus pode ser consequência da iluminação natural ou artificial dos objetos expostos. Em relação à iluminação artificial, este efeito será mais ou menos sentido consoante a distância entre fonte de iluminação e os objetos [7].

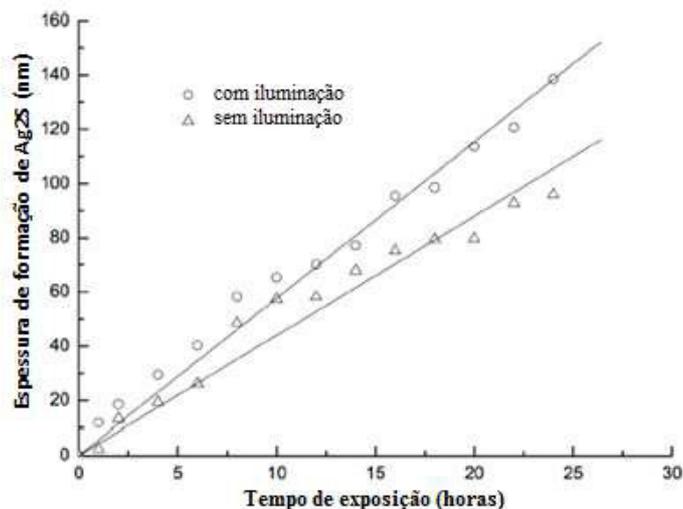
Yang *et al.*, demonstrou que a taxa de corrosão dos metais aumenta linearmente do intervalo de temperaturas de 16 a 57°C [23].

Sabe-se que os processos de deterioração de materiais requerem energia. A luz é a mais poderosa fonte de energia em museus. Assim, a iluminação (natural e artificial) em museus pode provocar [7]:

- Aceleração da deterioração de vários materiais, porque atua como catalisador na sua oxidação;
- Aumento da fragilidade de fibras de celulose (madeira, papel);
- Descoloração, enfraquecimento e enegrecimento do papel;
- Enfraquecimento e/ou alteração de corantes e de materiais de peças museológicas;
- Corrosão de todas as estruturas naturais; e
- Aumento da temperatura das superfícies de objetos expostos.

Este fator mostra ter um efeito, nomeadamente, na corrosão da prata, na medida em que acelera as taxas de formação de sulfureto de prata, como demonstra a figura 9 [23]. Existem no entanto, materiais expostos que não são afetados pela luminosidade, como é o caso de pedras, vidros e cerâmicas, salvo algumas exceções [9]. Nestes casos deverá ser considerado que a luminosidade natural é a que possui maior taxa de radiação UV, tornando como pré-requisito o uso de filtros nas janelas dos museus. Dos dois tipos de filtros (filtros de radiação UV de vidro e de plástico), o uso de filtros de plástico são recomendados para a remoção de radiação UV, desde que estes foram considerados mais eficientes que os filtros de vidro. As lâmpadas de luz fluorescente possuem uma taxa de radiação UV mais pequena que a luminosidade natural, mas o uso de filtros entre as

lâmpadas e os objetos expostos deverá ser feito. Por fim, o uso de lâmpadas “wolfram” não requer o uso de filtros de radiação UV [7].



**Figura 9** – Taxas de formação de sulfeto de prata, na presença e ausência de luminosidade (adaptado de [23]).

### 1.2.3. Níveis de poluentes no interior das vitrinas

Desde a revolução industrial, os efeitos negativos da poluição atmosférica tanto no património cultural localizado no exterior, como em peças museológicas armazenadas em edifícios têm aumentado em grande proporção, por vezes em intervalos de tempo muito curtos [10]. A presunção de que as peças estariam protegidas no interior de museus e galerias tem vindo a ser refutada pela ocorrência de danos visíveis em muitos desses objetos [11].

É importante minimizar influências ambientais (alterações climáticas, entrada de ar exterior), tanto no interior do museu como no interior de galerias, zonas de exposição e salas de armazenamento. Para garantir o microclima, que é específico para cada peça, e também prevenir danos mecânicos (e. g. roubos), estas são colocadas e armazenadas em vitrinas, gabinetes, envelopes, etc. Este tipo de estratégia é referida como o modelo “*box in a box*” [24]. Para isso, as vitrinas têm sido construídas para que a ocorrência de trocas de ar com o exterior seja mínima. No entanto é sabido que uma construção com materiais inadequados combinado com as baixas taxas de trocas de ar pode provocar a acumulação de compostos químicos, que podem contribuir para uma diminuição da qualidade do ar interior [11, 25].

A hipótese de que o ar exterior é sempre mais prejudicial às peças que o ar do interior da vitrina tem vindo a ser frequentemente rejeitada pelos factos [10], e de que a atmosfera da vitrina é a mais controlada e menos prejudicial está, em algumas situações, errada [26].

Algumas vitrinas podem estar equipadas com dispositivos técnicos, como ventilação, filtração, controladores de pressão ou com gás inerte. Contudo, devido a razões financeiras a maioria das vitrinas são sistemas passivos e não possuem sistemas de ventilação ativa de ar e/ou de filtração. Isto resulta numa ocorrência de condições praticamente estáticas combinado com a variedade de emissões e acumulação de compostos químicos por materiais de construção ou decoração [27].

Desde logo, foram observados danos em peças museológicas, macroscopicamente visíveis, causados pela emissão de compostos gerados pelos materiais de construção instalados na vitrina. Inicialmente foram tidos em conta compostos inorgânicos como o ozono ( $O_3$ ), óxidos de azoto ( $NO_x$ ), gases sulfurosos ( $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $OCS$ ) assim como os ácidos orgânicos (ácido fórmico e ácido acético) e o formaldeído devido aos seus potenciais corrosivos [11, 25]. Mais tarde, foram também tidos em conta os níveis e efeitos de COVs, a contaminação com biocidas e a matéria particulada [6, 10].

Para combater este problema, tanto os conservadores como as pessoas responsáveis por instituições museológicas tentaram minimizar as potenciais fontes de emissão. Consequentemente, os materiais usados na construção de vitrinas que emitiam poluentes, como os produtos de madeira e selantes, têm vindo a ser substituídos pelos chamados materiais inertes e produtos cuja emissão de compostos seria alegadamente baixa. No entanto, continuou a haver um desagrado demonstrado por parte dos conservadores, pois ainda assim se verificaram, muitas vezes, níveis de poluição altos, formação de odores desagradáveis e sinais de danos nos objetos expostos [27].

### **1.3. Corrosão da prata e as condições ambientais nos museus**

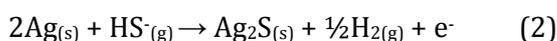
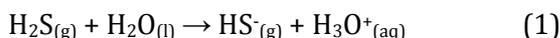
Os produtos de corrosão mais comumente formados numa superfície de prata são o  $Ag_2S$  e  $AgCl$  [22], embora nestes materiais, a corrosão atmosférica possa também provocar maioritariamente a formação de óxido de prata ( $Ag_2O$ ) [28].

Sabe-se igualmente que a deposição de aerossóis contendo poluentes na superfície da prata contribui ativamente para a sua corrosão [22]. O fluxo de ar, a gravidade, forças eletrostáticas e gradientes de temperatura influenciam fortemente a taxa de corrosão atmosférica, através das suas interferências diretas no transporte de poluentes inseridos em aerossóis para a superfície do metal [22].

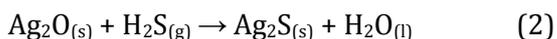
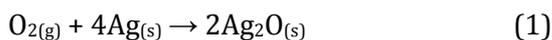
Quando se pretende estudar a influência das condições ambientais na degradação dos objetos musealizados, tem de se considerar não só a composição do ar interior, mas também a sua interação com o artefacto. Apesar de alguns processos gerais de degradação serem razoavelmente bem compreendidos do ponto de vista químico, na realidade, cada objeto é único. A degradação ocorre muitas vezes através de várias vias, mesmo sabendo

que podem seguir por um modelo geral similar. A formação de uma camada de corrosão em metais (Pb, Ag e Cu) é um bom exemplo. Estes três metais sofrem corrosão por gases sulfúricos redutores, como o sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S) e sulfureto de carbonilo (OCS), e a taxa de corrosão aumenta com o aumento da humidade. A reatividade das peças é também o maior fator que possui influência na rapidez da corrosão dos objetos [13].

Apesar do(s) mecanismo(s) exato(s) do processo de formação desta camada de corrosão, neste tipo de objetos e com H<sub>2</sub>S, não estar totalmente esclarecido, no caso da prata o primeiro passo parece indicar um processo de adsorção de água para a camada superficial, seguido de um processo de dissolução eletroquímica, ocorrendo a formação de sulfureto de prata [10], podendo-se representar esquematicamente da seguinte forma:



Outra das hipóteses é o processo passar inicialmente pela formação de óxido de prata, e a posterior formação de sulfureto de prata [23], pelas seguintes reações:



Os mesmos processos verificam-se quando o OCS é o agente de corrosão [10].

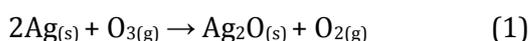
A tabela 2 mostra algumas das propriedades e proveniência do H<sub>2</sub>S e do OCS. Podemos observar que, em média, o H<sub>2</sub>S possui um relativo curto tempo médio de residência, de algumas horas. Isto implica uma grande variabilidade na concentração, e uma variedade de fontes naturais e antropogénicas [13], pelo que a localização geográfica do local de medição (urbano ou rural) revela-se ser muito importante [13].

**Tabela 2** – Várias propriedades e proveniência de H<sub>2</sub>S e OCS (adaptado de [13]).

	H <sub>2</sub> S	OCS
<b>Tempo médio de residência</b>	24h	~1,5 anos
<b>Meio marítimo</b>	5-15ppt	460-610ppt
<b>Meio terrestre (rural)</b>	25-50ppt	500-630ppt
<b>Meio urbano</b>	80-4000ppt	600-2200ppt
<b>Fontes</b>	<b>H<sub>2</sub>S:</b> veículos motorizados; cozedura de alimentos; preparação da pasta de papel; plantas. <b>OCS:</b> veículos motorizados; combustão a altas temperaturas; fotoquímica atmosférica.	

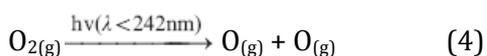
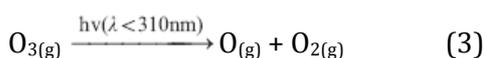
O ozono é um forte oxidante para a maioria dos objetos que estão expostos num museu. Potencia também a oxidação de objetos de ferro e de prata, e a sulfatação de objetos de prata e de cobre, como vimos anteriormente [7]. Para além do ozono, a prata é também muito sensível a outras espécies com capacidade oxidante, tais como o NO<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>, que podem levar a um aumento de formação de Ag<sub>2</sub>S [22, 23].

Sabe-se que superfícies de prata são rapidamente oxidadas a Ag<sub>2</sub>O quando são expostas a uma atmosfera contendo O<sub>3</sub>, a 28°C, de acordo com a reação 1. O Ag<sub>2</sub>O é também oxidado pelo O<sub>3</sub> à temperatura ambiente, que leva à formação de óxidos de prata I e III segundo a reação 2 [29].

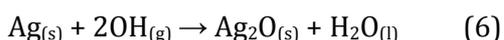
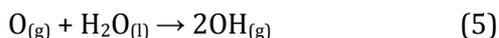


Estudos recentes têm revelado que interações entre a luz ultravioleta, aerossóis contendo cloro e agentes oxidantes como o ozono dão origem a espécies reativas como o oxigénio atómico, radical hidroxilo, HOCl, assim como cloro atómico ou molecular [22]. É possível que estes aerossóis contendo cloro possam ser transportados desde os oceanos até longas distâncias, pela atmosfera, e que tenham influência na corrosão atmosférica de metais [22].

A luz ultravioleta pode decompor o ozono e levar à formação de oxigénio atómico, como demonstra a reação 3. Se o comprimento de onda for suficientemente curto, poderá originar 2 átomos de oxigénio a partir de uma molécula de oxigénio, como mostra a reação 4 [22].



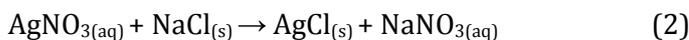
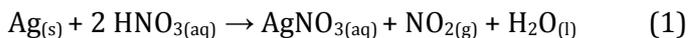
Assim, na presença de humidade, poderá ocorrer a formação de uma fina camada de água adsorvida ao metal e que, neste caso, o oxigénio atómico irá reagir com a água formando o radical hidroxilo (OH·), como mostra a reação 5. Por sua vez o radical hidroxilo pode reagir com a prata e formar Ag<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O, de acordo com a reação 6 [22].



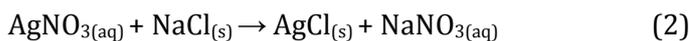
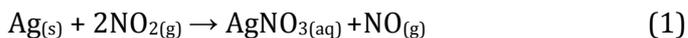
No entanto, a formação de cloretos e sulfuretos são os mais problemáticos, especialmente em zonas onde a poluição é mais elevada, como em áreas urbanas, onde a maioria destes objetos estão armazenados [28].

Um dos processos de formação do cloreto de prata pode passar pela deposição de nanopartículas de NaCl na superfície da prata, onde o ião cloro penetra na camada de água adsorvida à superfície da prata [30, 31]. O primeiro passo nesta reação envolve a formação

de nitrato de prata (1) [32], que é seguida pela formação de AgCl quando reage com partículas de NaCl (2) [33]:



Outro mecanismo de formação do cloreto de prata, poderá ser iniciado pela presença de outro poluente, o NO<sub>2</sub> [34]:



Outro dos compostos que terá influência na corrosão atmosférica em ambientes interiores é o NH<sub>3</sub> que, tal como os COVs, poderá intervir ativamente no processo de corrosão de metais por efeitos de sinergismo com os compostos referidos anteriormente [35, 36].

Em termos químicos os COVs incluem famílias de compostos como alcanos e alcenos, halogenetos de alquilo, compostos com grupos carbonilo, álcoois e hidrocarbonetos aromáticos halogenados [37]. Apesar de ainda não terem sido detetados efeitos adversos diretos, é necessário realizarem-se novos estudos acerca das interações dos COVs e materiais constituintes de peças de museus.

## 1.4. Análise dos poluentes atmosféricos

A análise dos poluentes atmosféricos tanto no ar exterior ou interior envolve sempre um passo de pré-concentração de amostra devido às baixas concentrações dos analitos (pg-µg) e elevados volumes de amostra (m<sup>3</sup>).

### 1.4.1. Amostragem e preparação da amostra

A amostragem é um passo muito importante no procedimento analítico já que erros cometidos nesta etapa não poderão ser corrigidos mais tarde, ficando dessa forma comprometido o resultado da análise [38].

Existem inúmeros métodos de amostragem que dependem da natureza físico-química dos analitos e da sua concentração na matriz. É importante referir que o volume da amostra tem de ser adequado à sensibilidade do método analítico escolhido, devendo igualmente ser cuidadosamente considerado o comportamento dos analitos durante o processo de amostragem [38].

A concentração em materiais adsorventes foi a opção utilizada neste trabalho para a análise de poluentes atmosféricos.

### 1.4.2. Materiais utilizados para a adsorção de poluentes atmosféricos

A adsorção é um fenómeno de superfície sendo a área superficial do material adsorvente um parâmetro crítico na eficiência do processo. Muitas vezes, quando o material é microporoso, nem toda a superfície do material está disponível, já que as moléculas de analito podem ser muito grandes para entrar nos poros (fenómeno denominado de efeito de peneiro molecular). Como o valor da área superficial está relacionada com a porosidade do material, os adsorventes com grandes áreas superficiais tendem a ter poros com dimensões médias das moléculas dos analitos [39].

Existe uma variedade de materiais adsorventes que são utilizados na pré-concentração de poluentes atmosféricos, como a alumina ativada, o carvão ativado, peneiros moleculares de carbono, zeólitos, adsorventes poliméricos e sílica gel [40]. As propriedades principais destes materiais adsorventes são apresentadas na tabela 3.

**Tabela 3** – Propriedades principais de materiais de adsorventes de poluentes atmosféricos (adaptado de [40]).

Adsorvente	Natureza	Diâmetro médio dos poros (nm)	Porosidade das partículas (%)	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Capacidade adsortiva ( $\text{kg kg}^{-1}$ )
Alumina ativada	hidrofilico, amorfo	4 - 14	50	320	0.1 - 0.33
Carvão ativado	hidrofóbico, amorfo	1 - 4	40 - 85	200 - 1200	0.3 - 0.7
Peneiro molecular de carbono	hidrofóbico, estruturado	0.3 - 0.6	35 - 50	400	0.2 - 0.5
Zeólitos	hidrofilico, cristalino	0.3 - 1	20 - 50	600 - 700	0.12 - 0.42
Adsorventes poliméricos	hidrofóbico, amorfo	4 - 25	40 - 60	80 - 700	0.45 - 0.55
Sílica gel	hidrofilico, amorfo	2 - 5	47 - 71	300 - 850	0.35 - 0.5

Para este trabalho serão usados materiais à base de carvão ativado para a adsorção de COVs, materiais poliméricos, nomeadamente o polietileno, para a adsorção de  $\text{NO}_2$ , de  $\text{H}_2\text{S}$  e de  $\text{NH}_3$ , e sílica gel para a adsorção de  $\text{O}_3$ .

Relativamente aos carvões ativados, estes são produzidos por carbonização de materiais orgânicos (e.g. cascas de coco), polímeros sintéticos ou linhite sendo posteriormente ativados [41]. Estes materiais são microporosos, apresentando uma área superficial específica elevada ( $200\text{-}1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e uma elevada estabilidade térmica [40, 41]. Estes produtos apresentam uma superfície heterogénea com grupos funcionais (e.g. hidroxilo,

carbonilo, carboxílico) à superfície, sendo a adsorção um fenómeno misto com interações específicas e não específicas. Apesar de poderem adsorver quantidades consideráveis de água e causar adsorções irreversíveis, são no entanto amplamente utilizados para a monitorização do ar interior [41].

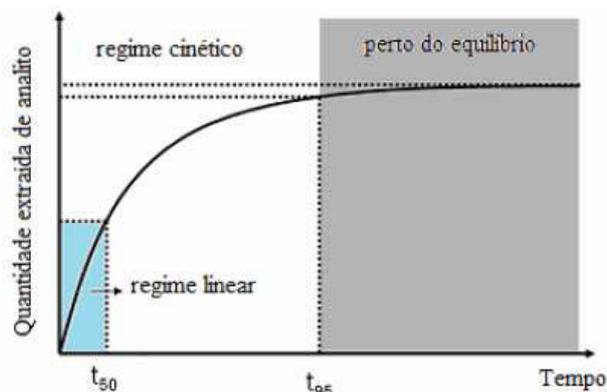
Em relação ao polietileno, este é obtido pela polimerização do etileno. Os cartuchos feitos com polietileno microporoso e sílica gel podem ser cobertos ou impregnados com diversos compostos, com a finalidade de tornar seletivo este tipo de adsorção. Por exemplo, na amostragem de H<sub>2</sub>S, o polietileno é impregnado com acetato de zinco. O H<sub>2</sub>S é adsorvido ao acetato de zinco e ocorre a formação de sulfato de zinco, um composto estável [42]. Para a amostragem de NO<sub>2</sub> o polietileno é coberto com trietanolamina (TEA), para o O<sub>3</sub> a sílica gel é coberta com 4,4'-dipiridiletieno e para o NH<sub>3</sub> o polietileno é impregnado com ácido fosfórico [42].

### **1.4.3. Amostragem ativa e passiva**

O enriquecimento de poluentes num material adsorvente pode ser feito via amostragem passiva ou ativa, embora a amostragem passiva tenha vindo a ser a via preferencial [43]. A amostragem ativa ocorre com o auxílio de uma bomba elétrica, que permite a bombagem de um volume de ar a uma taxa conhecida, durante um intervalo de tempo de alguns minutos, através de um tubo com o material adsorvente selecionado. Na amostragem passiva, o adsorvente é colocado em contacto com o ar por um período de tempo mais longo (geralmente dias) e o transporte dos analitos para o material de adsorção é resultado da difusão do analito. As duas técnicas são geralmente aplicadas em situações distintas, sendo que as conclusões que podem ser retiradas dos dados obtidos também diferem [38, 44]. Para a realização deste trabalho, a via escolhida para a amostragem dos poluentes foi a amostragem passiva.

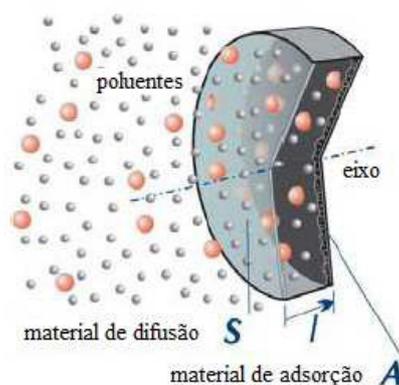
#### **1.4.3.1. Amostragem passiva**

A amostragem passiva é baseada no fluxo livre dos analitos da matriz da amostra para a fase recetora, sendo o enriquecimento dos analitos na fase recetora resultado da diferença de concentração dos analitos entre as duas fases [38, 44]. O fluxo das moléculas do analito de um meio para o outro continua até se estabelecer o equilíbrio no sistema, ou até a sessão de amostragem ser terminada pelo utilizador. A figura 10 ilustra a cinética do processo de adsorção que ocorre durante a amostragem passiva [38, 44].



**Figura 10** – Perfil típico da extração de um analito para um dispositivo de amostragem passiva (adaptado de [44]).

Para a análise de poluentes, o amostrador por difusão é composto por material adsorvente que é coberto com um material de difusão, como demonstra a figura 11, cuja superfície exterior é exposta ao ar contaminado quando a amostragem começa. Este material tem a função de permitir a difusão dos poluentes, não permitindo a ocorrência de um excesso de fluxo de ar para a superfície do adsorvente.



**Figura 11** – Material de difusão e material de adsorção em amostragem por difusão (adaptado de [42]).

Desde que o adsorvente tenha uma forte afinidade com o contaminante, um gradiente de concentração será estabelecido de modo a favorecer a difusão do contaminante do ar para o adsorvente. O processo de difusão dos analitos segue a primeira lei da difusão de Fick, podendo ser definida pela equação 1 [42]:

$$\frac{m}{t} = A \cdot D \cdot \frac{(C - C_0)}{L} \quad (1)$$

onde  $m$  é a massa de substância que difunde ( $\mu\text{g}$ ),  $t$  é o tempo de amostragem (s),  $A$  é a área de secção transversal do percurso de difusão ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão para a substância no ar ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração de substância no ar ( $\mu\text{gcm}^{-3}$ ),  $C_0$  é a

concentração de substância na superfície do adsorvente ( $\mu\text{gcm}^{-3}$ ) e  $L$  é o comprimento do percurso de difusão (cm). Assumindo que o adsorvente atua como um dissipador perfeito, então  $C_0=0$  e a equação 1 pode ser simplificada, obtendo-se a equação 2 [42]:

$$C = \frac{m}{t \cdot Q} \quad (2)$$

onde  $Q$  é referido como a taxa de amostragem.

Teoricamente, para uma dada substância e um dado tipo de amostrador, a taxa de enriquecimento é constante, desde que a quantidade de material recolhido permaneça significativamente mais baixa do que a capacidade do adsorvente utilizado. A taxa de enriquecimento de um analito é determinada pelas propriedades dos analitos, natureza do adsorvente e pela geometria do amostrador, devendo ser determinada por calibração prévia [38]. Uma das formas de determinar experimentalmente a taxa de enriquecimento envolve a exposição do amostrador passivo, durante um intervalo de tempo conhecido, a uma atmosfera com concentração conhecida de um analito e depois determinar a massa deste que ficou adsorvida.

Uma vez determinada a taxa de enriquecimento para uma substância e amostrador, a equação 2 pode ser utilizada para calcular a concentração ambiental dessa substância,  $C$ , medindo a massa de substância que está presente no amostrador ( $m$ ) [38].

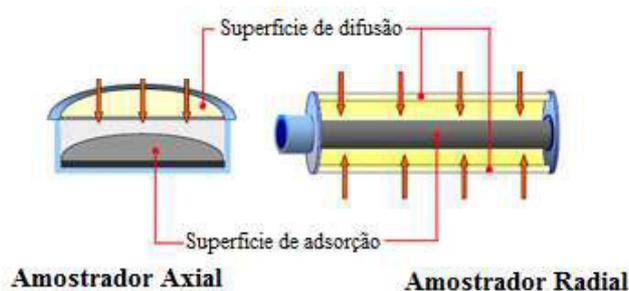
A concentração ambiental de um analito medida por amostragem passiva tem um significado diferente daquela medida por amostragem ativa. Neste caso trata-se de uma média da concentração do analito no intervalo de tempo de amostragem, não sendo indicativa de possíveis alterações nas concentrações (picos de concentração) que possam ter ocorrido durante esse período.

Algumas das vantagens e desvantagens da amostragem passiva são apresentadas na tabela 4.

**Tabela 4** – Vantagens e desvantagens da amostragem passiva (adaptado de [43, 45]).

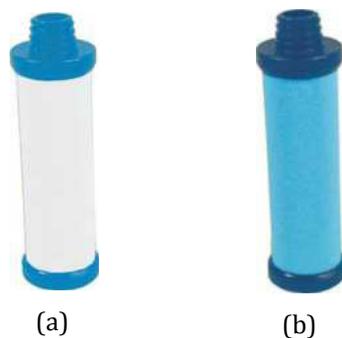
Vantagens	Desvantagens
- Amostradores são compactos, simples e de fácil manuseamento;	- Não é adequado para monitorizar alterações dos analitos num curto intervalo de tempo;
- Eliminação da necessidade de bombas e fontes de alimentação;	- Para alguns analitos pode apresentar baixa eficiência quando comparada com a amostragem ativa;
- Não requer supervisão, não produz ruído (importante num museu);	- Eficiência da amostragem é muito dependente das condições atmosféricas;
- Possibilidade de determinação da concentração média do analito no intervalo de tempo de amostragem sem necessidade do conhecimento do volume da amostra;	- É necessário determinar as taxas de enriquecimento para cada analito individualmente.
- Adequado para amostragens durante um intervalo de tempo prolongado;	
- Adequado à monitorização de ar interior e exterior.	

De acordo com a equação de Fick simplificada (2), para melhorar a taxa de enriquecimento tem de se alterar a configuração do amostrador ( $A/L$ ), já que a taxa de difusão de um analito ( $D$ ) é constante. Até aos anos 90 os amostradores tinham sobretudo uma simetria axial (sob a forma de discos), como mostra a figura 12. Nos meados dos anos 90, investigadores italianos desenvolveram um dispositivo radial, também ele representado na mesma figura [45]. As taxas de enriquecimento aumentaram significativamente com esta nova geometria de amostrador, tendo sido a sua comercialização efetuada inicialmente pela Fondazione Salvatore Maugeri (Pádua) sob a denominação Radiello™, sendo atualmente fornecidos pela Supelco (Sigma-Aldrich).

**Figura 12** – Amostradores passivos com simetria axial e simetria radial (adaptado de [45]).

Existem quatro tipos de materiais de difusão, sendo que a natureza deste material depende do tipo de poluente a analisar [42]. Assim, para a amostragem de COVs e  $H_2S$ , o material de difusão é composto por polietileno microporoso, e para a amostragem de  $NO_2$ ,  $O_3$  e  $NH_3$  o material de difusão tem composição semelhante ao anterior, mas com a particularidade de ser opaco à luz, pois estes compostos são sensíveis à luminosidade [42].

Os dois tipos de materiais de difusão utilizados neste trabalho estão representados na figura 13.



**Figura 13** – Materiais de difusão compostos por polietileno microporoso, translúcido (a) e opaco à luz (b) [42].

O amostrador passivo Radiello consiste num tubo feito de polietileno poroso, onde se coloca um cartucho com o material adsorvente. A tabela 5 mostra a composição dos materiais de difusão e dos materiais adsorventes usados para a pré-concentração dos respetivos poluentes em análise neste trabalho.

**Tabela 5** – Composição dos materiais de difusão e dos materiais adsorventes para a pré-concentração dos poluentes a analisar [42].

Poluente	Material de difusão	Material de adsorção
COVs	polietileno microporoso translúcido	carvão ativado
H <sub>2</sub> S	polietileno microporoso translúcido	polietileno impregnado com acetato de zinco
NO <sub>2</sub>	polietileno microporoso opaco	polietileno coberto com trietanolamina (TEA)
O <sub>3</sub>	polietileno microporoso opaco	sílica gel coberta com 4,4'-dipiridiletieno
NH <sub>3</sub>	polietileno microporoso opaco	polietileno impregnado com ácido fosfórico

#### 1.4.4. Desadsorção dos analitos e análise dos poluentes atmosféricos

A quantificação dos COVs em geral e de BTEX em particular, será feita com recurso à cromatografia gasosa e, dos restantes poluentes em estudo neste trabalho, será feita utilizando o espectrofotómetro de UV/VIS, sempre de acordo com o procedimento sugerido pelo fabricante [42]. Para tal, é necessário proceder à prévia desadsorção dos analitos do respetivo material adsorvente.

#### 1.4.4.1. Desadsorção líquida

O solvente mais utilizado para a desadsorção líquida dos COVs, e nomeadamente dos BTEX, é o sulfureto de carbono ( $CS_2$ ). Este solvente é bastante eficiente na remoção de COVs relativamente apolares e pouco reativos de adsorventes de carbono, apresentando como inconveniente o facto de poder originar alguma perda dos analitos muito voláteis, devido à libertação de energia que ocorre durante o processo de desadsorção [38, 46]. Em alternativa à desadsorção líquida, pode utilizar-se a desadsorção térmica [42], que consiste na desadsorção dos analitos através da aplicação de uma temperatura elevada sob um fluxo de gás inerte. No entanto, o uso desta técnica é mais dispendioso, pois ao contrário do que acontece na desadsorção líquida, a desadsorção térmica requer que um injetor especial seja acoplado ao cromatógrafo gasoso.

Para os restantes poluentes, a desadsorção dos mesmos será feita com água para o  $NO_2$ ,  $H_2S$  e  $NH_3$  e hidrocloreto de 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH) para o  $O_3$ . O método de desadsorção dos analitos foi realizado sempre com o procedimento sugerido pelo fabricante [42].

#### 1.4.4.2. Cromatografia Gasosa

A separação e quantificação de COVs, e em particular dos BTEX, são geralmente efetuadas recorrendo à cromatografia gasosa com um detetor por ionização de chama (GC-FID, FID-*flame ionization detector*), ou um espectrómetro de massa (GC/MS, MS-*mass detector*) [47, 48]. A técnica de GC/MS é mais versátil e sensível, tendo sido a técnica utilizada neste trabalho.

Em cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás inerte (por vezes denominado gás de arraste) e a fase estacionária é um líquido de elevado peso molecular que está ligado às paredes de um longo tubo capilar de sílica fundida (colunas capilares de parede revestida) [49]. Os componentes da amostra são separados devido às diferenças de interação com a fase estacionária, sendo o composto mais retido aquele que mais interagir com a fase estacionária. Desta forma, a seleção adequada da coluna cromatográfica é um fator determinante para o sucesso da separação cromatográfica. As colunas capilares disponíveis no mercado têm dimensões variáveis (diâmetro entre 0.23-0.53mm e comprimento entre 25-100m) e diferentes polaridades, e são escolhidas de acordo com os analitos que se pretendem separar [47, 48].

A separação dos analitos é também mediada pela temperatura a que é colocada a coluna. As análises podem ser feitas a temperatura constante, separação isotérmica, ou mais frequentemente, através de um gradiente de temperatura [49].

O acoplamento do espectrómetro de massa ao cromatógrafo gasoso permite a identificação dos analitos, por comparação do espectro de massa do analito com os existentes em bibliotecas de espectros [50]. Existem diferentes detetores de massa que podem ser acoplados ao aparelho de GC, diferindo sobretudo na forma como separam e manipulam os iões. O aparelho utilizado foi um espectrómetro de massa com detetor quadrupolo. O detetor quadrupolo pode ser usado para fazer a monitorização de todos os iões num intervalo de valores de razão massa/carga ( $m/z$ ) previamente seleccionados, modo TIC (*total ion current*), ou para fazer a deteção de um ou mais iões característicos de um analito ou família de analitos, modo SIM (*single ion monitoring*). O modo SIM é o que permite maior sensibilidade do método analítico, sendo este o mais utilizado para fazer quantificação de analitos. Por outro lado, o modo TIC deve ser usado quando se pretende identificar ou detetar analitos que à partida não se sabe se se encontram ou não na amostra [50].

Os analitos quando eluem da coluna não estão ionizados, sendo necessário proceder à sua ionização antes da entrada no detetor de massa. As duas técnicas de ionização mais utilizadas em GC são ionização química e impacto eletrónico. Esta última é a mais comum, tendo sido a utilizada neste trabalho. Com esta técnica, a ionização dos analitos ocorre através do seu bombardeamento com eletrões acelerados. Esta é uma técnica que permite quase sempre a obtenção de fragmentação, o que pode ser importante na identificação dos analitos [50].

O diagrama de um aparelho de GC/MS é apresentado na figura 14.

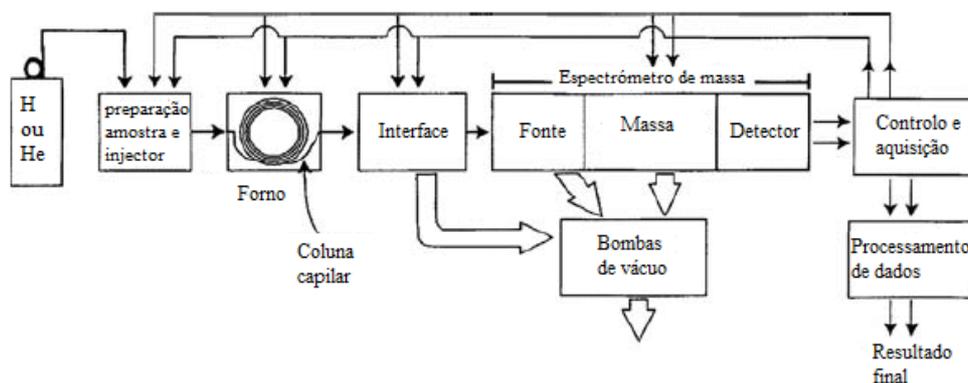


Figura 14 – Diagrama de um aparelho de GC/MS (adaptado de [50]).

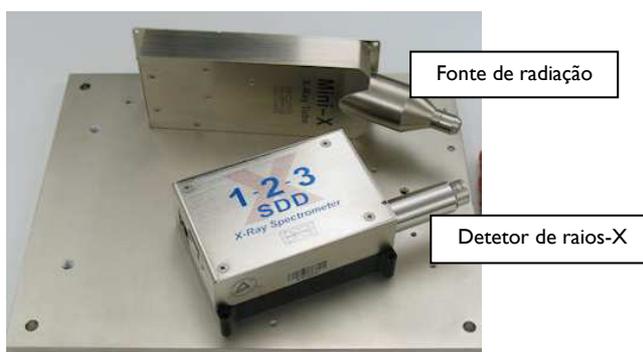
### 1.5. Análise da prata e dos produtos de corrosão

Para caracterizar a prata que constitui as peças, estas serão analisadas diretamente pela técnica de fluorescência de raios-X, baseando-se fundamentalmente na análise da liga metálica em termos quantitativos.

Por outro lado, para verificar a presença de produtos de corrosão, as peças serão analisadas diretamente pelas técnicas de micro-difração de raios-X ( $\mu$ -XRD – *X-Ray Diffraction*) e de microscopia eletrônica de varrimento acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS – *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*). Estas técnicas permitirão identificar a presença de produtos de corrosão na prata, como o cloreto de prata (AgCl), o sulfureto de prata (Ag<sub>2</sub>S) ou o óxido de prata (Ag<sub>2</sub>O), como já foi reportado por alguns autores [23, 51, 52].

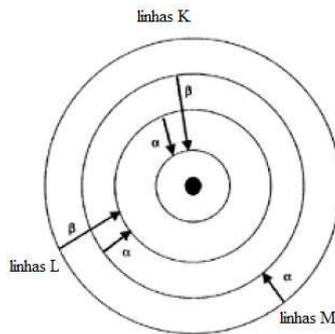
### 1.5.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X baseia-se num método de análise não destrutiva. A análise da radiação X característica emitida pelas amostras pode conter informação qualitativa e semi-quantitativa, permitindo obter a sua composição química. O equipamento é constituído, para além do *software* de análise quantitativa, por uma fonte de radiação e um detetor de raios-X [53], dispostos de acordo com o representado na figura 15.

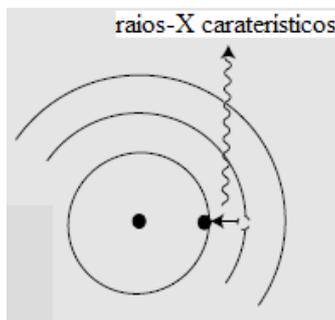


**Figura 15** – Equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X (adaptado de [53]).

Nesta técnica, os raios-X característicos são gerados quando é emitida uma radiação que interage com os eletrões presentes nos átomos da amostra. Devido à elevada energia do feixe, alguns eletrões das camadas eletrónicas interiores (camadas K, L e M) são removidos. Imediatamente um eletrão das camadas superiores ocupa a lacuna, num decaimento em cascata, como demonstra a figura 16. Uma vez que as camadas inferiores são menos energéticas o diferencial de energia é libertado sob a forma de radiação X, como sugere a figura 17, que é diferente para cada elemento, permitindo desta forma uma análise qualitativa e quantitativa [54, 55].



**Figura 16** – Decaimento em cascata devido a perda de elétron de camada eletrônica interior (adaptado de [54]).



**Figura 17** – Libertação de energia sob a forma de raios-X resultantes do decaimento em cascata (adaptado de [55]).

O detector usado na detecção de raios-X consiste num semicondutor produzido de um monocristal de silício, no qual são difundidos alguns átomos de Lítio, com o objetivo de corrigir as impurezas e imperfeições do cristal de silício. Quando um fóton X atinge o cristal semicondutor, a energia absorvida resulta na formação de pares de elétrons, que causam um impulso de corrente por cada fóton. Visto que a corrente gerada no cristal de silício é diretamente proporcional à energia dos raios-X, é possível absorver e medir a corrente durante um período de tempo a determinar a intensidade de emissão de raios-X. Normalmente o cristal de silício está selado, para evitar contaminações exteriores. É utilizada uma janela de berílio com espessura entre 5 e 8  $\mu\text{m}$  para selar o compartimento onde está colocado o cristal de silício [54, 55].

### 1.5.2. Micro-difração de raios-X

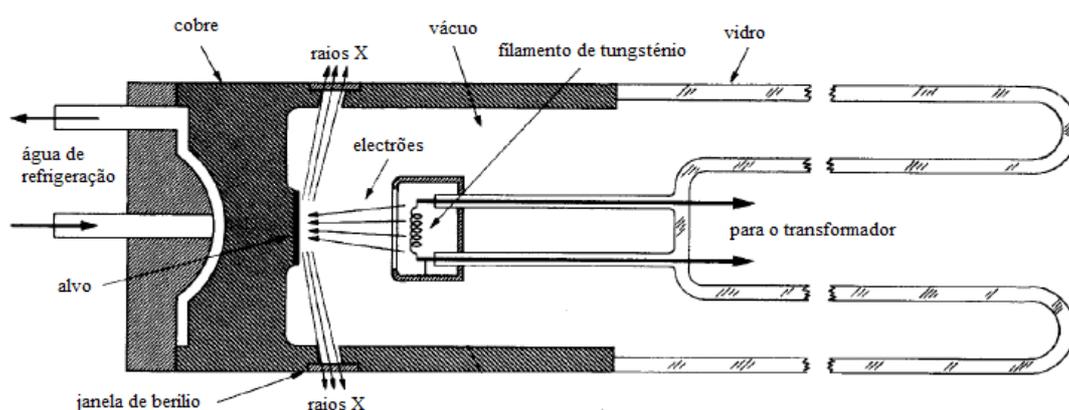
A difração de raio-X é uma técnica muito útil na caracterização microestrutural de materiais naturais e sintéticos, nomeadamente: (1) na identificação de compostos cristalinos, (2) na análise quantitativa de misturas multifásicas, (3) no estudo de estruturas atômicas de cristais, incluindo densidades de carga detalhada, e (4) análises

físicas de agregados cristalinos, incluindo a textura, dimensões e micro-deformações reticulares [56].

Durante as últimas décadas as aplicações têm sido muito desenvolvidas, tanto que existe hoje em dia uma ampla biblioteca de difratogramas para a maioria dos compostos e minerais inorgânicos, que permitem uma rápida identificação automática de informações cristalográficas e estruturais de substâncias cristalinas. Esta é uma técnica não destrutiva e é uma poderosa ferramenta especialmente em estudos de metais [56].

As amostras a serem analisadas podem estar na forma de monocristais, agregados policristalinos (que podem estar na forma de pó) ou na forma orientada (fibras, filmes finos, superfícies polidas).

O equipamento consiste num tubo selado ou um ânodo rotativo que emite raios-X, um difractor automatizado de 2 círculos (para a mostras em pó) ou de 4 círculos (para monocristais) para orientação da amostra relativamente ao feixe que é incidido, e um ou mais detetores para a deteção de sinais difratados [56]. O tubo consiste numa câmara em vácuo com um filamento de tungsténio num dos lados do tubo, denominado cátodo, e um metal no outro lado do tubo, denominado ânodo. Os eletrões emitidos a alta velocidade pelo filamento de tungsténio vão atingir os átomos do metal, que farão com que os eletrões das camadas internas saltem, resultando na transição dos eletrões das camadas mais exteriores para um nível de energia mais baixo, para substituir os eletrões que saltaram. Estas transições eletrónicas resultam na libertação de raios-X, que são encaminhados pelas janelas de berílio. Na figura 18 está esquematizado um tubo tipicamente usado numa difração de raios-X.

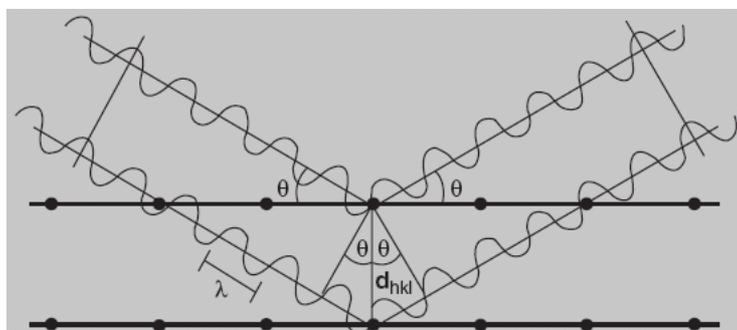


**Figura 18** – Corte transversal de um tubo para a produção de raios-X usado na técnica de difração de raios-X (adaptado de [57]).

Durante a análise, é direcionado um feixe que incide no material a analisar, enquanto um detetor é movido de forma a captar as direções e intensidades de feixes difratados [58]. Se

os átomos estiverem arranjados de forma sistemática, como numa estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos se tornam periódicas, e que os efeitos de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos.

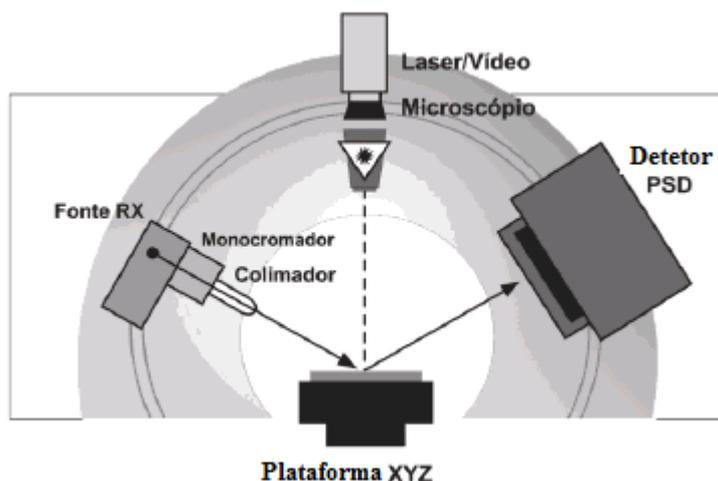
Os resultados obtidos, os difratogramas, são geralmente perfis de intensidade de raios-X difratados em função do ângulo de dispersão. A posição angular, a intensidade integrada, e o perfil do pico do sinal difratado são importantes para uma posterior análise baseada na lei de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ , onde  $d$  é a distância entre os planos reticulares no cristal,  $\theta$  é metade do ângulo de difração entre o feixe incidente e o feixe refratado, e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação emitida), graficamente demonstrada na figura 19.



**Figura 19** – Representação gráfica do processo de interferência por meio de ondas produzidas pelo arranjo ordenado de átomos num cristal [56].

O processo de detecção de raios-X consiste na contagem de cada fóton de raio-X que é refletido pela amostra e convertido num sinal elétrico. Os detetores de raios-X podem ser planos ou curvos, podem ser móveis ou fixos dependendo do tamanho e da utilidade do detector em si. Os quatro tipos de detetores existentes são “proporcional”, “Geiger”, “cintilação” e “semi-condutor”, e todos estes detetores funcionam de uma forma similar [59].

Relativamente à técnica de micro-difração de raios-X, ao invés de se utilizarem os porta-amostras comuns, são utilizados suportes montados sobre plataformas que possuem movimentos XYZ altamente precisos, para além de um sistema de posicionamento da amostra com *laser* e câmara. Este equipamento está esquematicamente representado na figura 20.

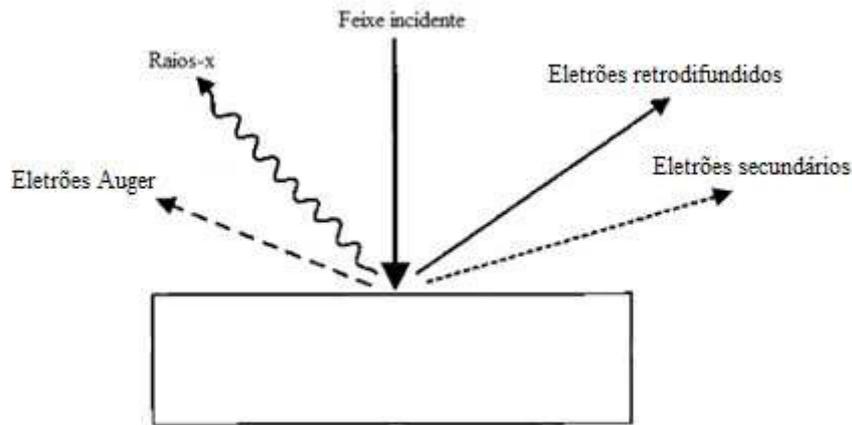


**Figura 20** – Esquema de um micro-difratômetro de raios-X (adaptado de [60]).

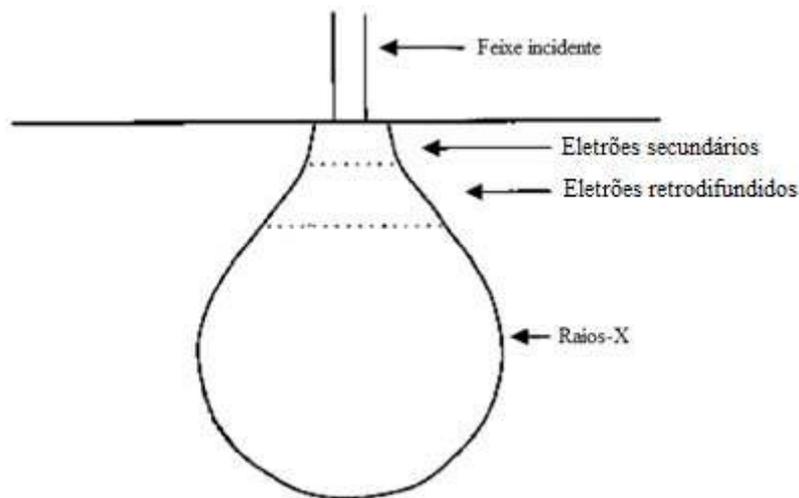
### 1.5.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada a um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X

O microscópio eletrônico de varrimento (MEV) permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). A popularidade do MEV é sustentada pela sua capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais, sendo que o seu principal uso é na obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 a 10 000 x.

No MEV a área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de elétrons que varre a área selecionada, formando a imagem. A figura 21 mostra os tipos de sinal produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra, que incluem os elétrons secundários, os elétrons retrodifundidos, os elétrons Auger, os raios-X característicos e outros fótons de variadas energias. Estes sinais são obtidos em volumes de emissão específicos dentro da amostra e podem ser usados para examinar muitas das suas características (microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição), sendo que para cada sinal, existe um detetor específico. O volume de interação dos elétrons secundários, elétrons retrodifundidos e raios-X e as regiões em que podem ser detetados estão representados na figura 22 [61].



**Figura 21** – Tipos de sinal produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra (adaptado de [61]).



**Figura 22** – Volumes de interação e regiões onde podem ser detectados os elétrons secundários, elétrons retrodifundidos e raios-X (adaptado de [61]).

Os sinais mais importantes para a formação da imagem em MEV são dados pelos elétrons secundários e pelos elétrons retrodifundidos, porque interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. A emissão de elétrons secundários está confinada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de elétrons, permitindo uma maior resolução da imagem que se deseja obter. A aparência tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do microscópio eletrônico de varrimento [62].

No MEV são também emitidos, como resultado do bombardeamento por elétrons, raios-X característicos de cada elemento químico. Tal como na fluorescência de raios-X, a análise da radiação X característica emitida pelas amostras pode conter informação qualitativa e semi-quantitativa, permitindo obter a sua composição química. Esta análise pode ser

realizada em toda a zona visível da amostra ou localizada num diâmetro mínimo de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  [54, 55].

O detetor usado possui as características já referidas anteriormente no ponto 1.5.1..



## **2. Materiais e métodos**



## **2.1. Equipamento**

### **2.1.1. Espectrofotômetro de UV/Vis**

As análises aos poluentes H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e NH<sub>3</sub> foram feitas recorrendo a um espectrofotômetro de UV/Visível HACH DR5000.

### **2.1.2. Cromatografia gasosa**

A análise aos COVs foi feita recorrendo a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa Shimadzu QP2010 Series, com um injetor automático AOC-20 e com *software* GCMSsolution versão 2.5.

### **2.1.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X**

A caracterização da liga metálica dos objetos de prata foi realizada através da análise direta sobre as peças empregando um espectrómetro de fluorescência de raios-X portátil, com detetor AMPTEK X-123 Super SDD e fonte de raios-X Mini-X.

### **2.1.4. Micro-difração de raios-X**

As análises aos produtos de corrosão por micro-difração de raios-X foram realizadas usando um micro-difratômetro Bruker AXS D8 Discovery, com uma fonte de radiação CuK $\alpha$  e um detetor GADDS, e com sistema de análise quantitativa XRF-FP.

### **2.1.5. MEV-EDS**

A observação da superfície dos objetos de prata e as análises por EDS aos produtos de corrosão foram efetuadas usando um microscópio eletrónico de varrimento HITACHI 3700N acoplado a um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X Bruker XFlash 5010, com sistema de microanálise QUANTAX.

## 2.2. Material e reagentes

As tabelas 6 e 7 mostram os materiais e reagentes utilizados ao longo deste trabalho, bem como algumas das suas propriedades.

**Tabela 6** – Grau de pureza, marca e fabricante dos reagentes utilizados.

Reagentes	Grau de pureza	Fabricante
Benzeno	p.a., Standard for GC	Fluka
Etilbenzeno	p.a., Standard for GC	Fluka
<i>m</i> -Xileno	p.a., Standard for GC	Fluka
<i>o</i> -Xileno	p.a., Standard for GC	Fluka
<i>p</i> -Xileno	p.a., Standard for GC	Fluka
Tolueno	p.a., Standard for GC	Fluka
Sulfureto de carbono	p.a.	Sigma-Aldrich
2-Fluorotolueno	≥99%	Fluka
Ácido sulfúrico	95-97%	Fluka
N,N-dimetil- <i>p</i> -fenilenodiamina oxalato	98%	Sigma-Aldrich
Cloreto de ferro hexahidratado	≥98%	Sigma-Aldrich
Azul de metileno	H <sub>2</sub> S calibration standard	Supelco, ref. RAD 171
Sulfanilamida	p.a.	Panreac
Ácido clorídrico	37%	Panreac
N-(1-naftil)etilendiamina dihidroclorado	>98%	Sigma-Aldrich
Nitrito de sódio	≥97%	Sigma-Aldrich
3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona hidrocloreto (MBTH)	p.a.	Fluka
4-piridilaldeído	97%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	≥97%	Sigma-Aldrich
Carbonato de sódio	>99,5%	Sigma-Aldrich
Fenol	>99,5%	Sigma-Aldrich
Etanol	p.a. 99,8%	Fluka
Pentacianonitrosilferrato de sódio dihidratado	>99%	Sigma-Aldrich
Hipoclorito de sódio	10-15% de cloro activo	Sigma-Aldrich
Cloreto de amónio	≥99,5%	Sigma-Aldrich

**Tabela 7** – Características e fabricantes dos materiais utilizados.

<b>Material</b>	<b>Características</b>	<b>Referência do catálogo</b>	<b>Marca</b>
	Tubos de polietileno microporoso	RAD 120	
	Tubos de polietileno microporoso	RAD 120-1	
	Bases de suporte	RAD 121	
	Cartuxos de amostragem de COVs	RAD 130	
Radiello™	Cartuxos de amostragem de H <sub>2</sub> S	RAD 170	Supelco®
	Cartuxos de amostragem de NO <sub>2</sub>	RAD 166	
	Cartuxos de amostragem de O <sub>3</sub>	RAD 172	
	Cartuxos de amostragem de NH <sub>3</sub>	RAD 168	

## 2.3. Procedimento experimental

### 2.3.1. Amostragem de poluentes em ar interior

#### 2.3.1.1. Locais e datas de amostragem

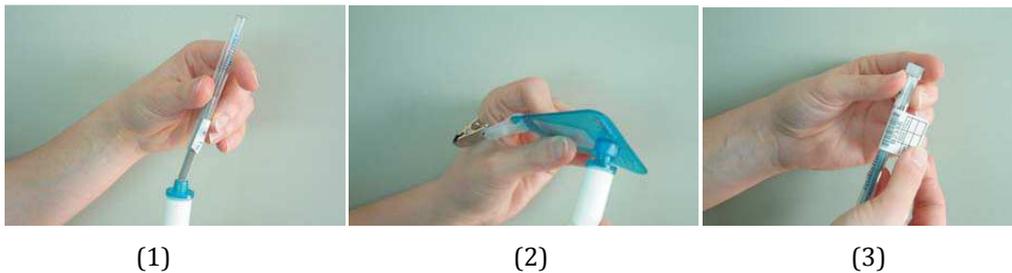
Neste estudo foram colocados amostradores para determinação de poluentes gasosos em 2 salas de ourivesaria do MNAA, a sala 27 e a sala 29. A cruz processional e a custódia de Alcobaça estão inseridas nas vitrinas nº4 e nº5 da sala 29, respetivamente. Relativamente aos locais de amostragem na sala 29, foram selecionados os interiores das vitrinas nº4 e nº5, e o exterior da vitrina nº6. Quanto à sala 27, os locais de amostragem selecionados foram o interior da vitrina nº6 e o exterior da vitrina nº4. Os locais e as datas de amostragem estão representados na tabela 8.

**Tabela 8** – Datas e locais de amostragem.

Campanha de amostragem	Data de amostragem	Sala 29			Sala 27		
		Interior vitrina		Exterior vitrina	Interior vitrina		Exterior vitrina
		Vitrina nº4 (estaque)	Vitrina nº5 (aberta)	Vitrina nº6	Vitrina nº6 (aberta)	Vitrina nº6 (duplicado)	Vitrina nº4
1	17 a 24-10-2011	COVs e NO <sub>2</sub>					
	24 a 31-10-2011	O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S					
2	31-01 a 07-02-2012	NO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S					
	07 a 14-02-2012	COVs e O <sub>3</sub>					
3	19 a 27-03-2012	COVs e NO <sub>2</sub>					
	27-03 a 03-04-2012	O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S					
4	26-02 a 05-03-2013	NO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S					
	05 a 13-03-2013	O <sub>3</sub> e NH <sub>3</sub>					
5	21 a 28-05-2013	NO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S					
	28-05 a 05-06-2013	O <sub>3</sub> e NH <sub>3</sub>					

### 2.3.1.2. Amostragem passiva com cartuchos Radiello®

O procedimento utilizado para os amostradores Radiello® foi o sugerido pelo fabricante. Depois de montado o amostrador (colocou-se o material de adsorção dentro do tubo de difusão e fechou-se com a tampa, ver figura 23 (1) e (2)), este foi deixado, em posição vertical, nos locais selecionados durante sete dias. Ao fim do período de amostragem, o cartucho foi retirado do tubo de difusão, colocado no tubo de armazenamento (ver figura 23 (3)), embrulhado em papel de alumínio e transportado em frio até ao laboratório. Uma vez no laboratório, os cartuchos foram guardados a -4°C até a sua análise.



**Figura 23** – Montagem do amostrador e posterior armazenamento. (1) – Colocação do cartucho adsorvente dentro do tubo de difusão. (2) – Tubo de difusão e tampa para suporte vertical. (3) – Armazenamento do cartucho adsorvente [42].

### 2.3.2. Desadsorção líquida dos poluentes

A tabela 9 resume os solventes utilizados na desadsorção dos poluentes aos materiais adsorventes.

**Tabela 9** – Solventes utilizados na desadsorção dos poluentes aos materiais adsorventes.

	COVs	H <sub>2</sub> S	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
<b>Solvente de desadsorção</b>	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	MBTH	H <sub>2</sub> O

### 2.3.3. Análise dos COVs por GC/MS

As análises foram efetuadas num aparelho de GC-MS equipado com um injetor automático, utilizando uma coluna Alltech Heliflex® AT-5ms, com um comprimento de 30 metros, diâmetro de 0.25mm e 0.25µm de espessura de filme.

As condições de análise são apresentadas na tabela 10.

**Tabela 10** – Condições de análise por cromatografia gasosa.

Parâmetros	Condições
Volume injetado	1µL
Gás de arraste	Hélio
Fluxo de gás	1,5mLmin <sup>-1</sup>
	T=40°C durante 5min
Programa de temperatura do forno	Rampa 10°Cmin <sup>-1</sup> até 140°C
	T=140°C durante 5min
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura da interface	280°C
Delay do solvente	1,5min

### 2.3.3.1. Identificação e quantificação dos compostos por GC/MS

A identificação dos BTEX foi obtida por comparação dos tempos de retenção e padrões de fragmentação dos compostos nas amostras com aqueles obtidos nas mesmas condições de análise de padrões dos mesmos compostos (ver anexo B).

Para cada amostra foram feitas uma injeção em modo “*total ion current*” (TIC) para identificação de COVs na amostra, e três injeções em modo “*single ion monitoring*” (SIM) para quantificação dos BTEX.

No modo TIC a monitorização dos compostos foi realizada no intervalo de razão massa/carga 50-300m/z.

Os iões utilizados para quantificação dos BTEX em modo SIM nas amostras são apresentados na tabela 11.

**Tabela 11** – Iões usados para quantificação dos BTEX.

Composto	Iões quantificadores
	(m/z)
Benzeno	78
Tolueno	92
Etilbenzeno	106
<i>p</i> -Xileno	106
<i>m</i> -Xileno	106
<i>o</i> -Xileno	106
2-Fluorotolueno	109

A concentração de VOCs em  $\mu\text{g m}^{-3}$  é determinada pela seguinte fórmula:

$$C = \frac{m}{Q * t} * 1000000$$

onde  $Q$  é o fluxo de amostragem a 25°C e pressão atmosférica (1013hPa),  $m$  é a massa de analito em  $\mu\text{g}$  encontrada no cartucho e  $t$  é o tempo de exposição em minutos.

Fluxo de amostragem ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a 25°C e pressão atmosférica (1013hPa):

Benzeno	80	<i>o</i> -xilenos	65
Tolueno	74	<i>m</i> -xileno	70
Etilbenzeno	68	<i>p</i> -xileno	70

### 2.3.3.2. Retas de calibração para a quantificação dos BTEX

A quantificação dos BTEX foi feita pelo método da reta de calibração, usando o 2-fluorotolueno como padrão interno. As concentrações obtidas para os padrões encontram-se na tabela 12. Como veremos posteriormente, não foi possível obter uma separação dos isómeros do xileno, pelo que a quantificação de cada um deles foi obtida a partir da reta de calibração construída para o *o*-xileno.

**Tabela 12** – Padrões preparados e respectivas concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$ .

	<b>Benzeno</b>	<b>Etilbenzeno</b>	<b>Tolueno</b>	<b><i>o</i>-Xileno</b>
Padrão 1	40,20	39,88	39,79	40,43
Padrão 2	19,23	19,07	19,03	19,34
Padrão 3	9,79	9,71	9,69	9,84
Padrão 4	5,10	5,06	5,05	5,13
Padrão 5	2,59	2,57	2,56	2,60
Padrão 6	1,05	1,04	1,04	1,05
Padrão 7	0,52	0,52	0,52	0,53

Para construção das retas de calibração, os padrões foram analisados por GC/MS, tendo-se realizado 3 injeções em modo SIM de cada padrão. No tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos recorreu-se ao auxílio do programa Microsoft® EXCEL. Para a melhor reta aplicável aos dados experimentais, fez-se uma análise de regressão linear com os valores médios da razão das áreas dos picos para cada uma das concentrações de padrão e do padrão interno (ver anexo C).

### 2.3.4. Análise dos poluentes inorgânicos por espectrofotometria de UV/Vis

As análises aos restantes poluentes foram feitas recorrendo a um espectrofotómetro de UV/Vis de feixe simples.

### 2.3.4.1. Quantificação dos poluentes inorgânicos por espectrofotometria de UV/Vis

A quantificação dos poluentes inorgânicos foi feita pelo método da reta de calibração. Para todos eles, foram usados os procedimentos sugeridos pelo fabricante [42]. Aleatoriamente e durante as campanhas de amostragem, foram medidos brancos para os diferentes poluentes monitorizados tendo sempre sido obtidos teores de poluente abaixo do limite de detecção (LOD) do método analítico implementado determinado experimentalmente.

- **H<sub>2</sub>S**

O sulfureto de hidrogénio contido no cartucho é desadsorvido através da extração com água. Quando em contacto com um agente oxidante como o cloreto de ferro numa solução fortemente ácida, o H<sub>2</sub>S reage com o ião N,N-dimetil-p-fenilenodiamina, levando à formação de azul de metileno. O azul de metileno é quantificado por espectrofotometria visível, a um comprimento de onda de 665nm. O procedimento experimental seguido foi o descrito no anexo A.

A concentração de H<sub>2</sub>S em µg·m<sup>-3</sup> é determinada pela seguinte fórmula:

$$C = \frac{m}{0,096 * t} * 1000$$

onde 0,096 é o fluxo de amostragem [42] a 25°C e pressão atmosférica (1013hPa) em ng·ppb<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, *m* é a massa de sulfureto de hidrogénio em µg encontrada no cartucho e *t* é o tempo de exposição em minutos.

- **NO<sub>2</sub>**

O dióxido de azoto é adsorvido ao cartucho através da sua ligação com trietanolamina, ficando na forma de ião nitrito. O ião nitrito é quantificado por espectrofotometria visível, a um comprimento de onda de 537nm. O procedimento experimental seguido foi o descrito no anexo A.

A concentração de NO<sub>2</sub> em ppb é determinada pela seguinte fórmula:

$$C = \frac{m}{0,141 * t}$$

onde *m* é a massa de ião nitrito em ng encontrada no cartucho, *t* é o tempo de exposição em minutos e 0,141 é o fluxo de amostragem [42] a 25°C e 1013hPa, em ng·ppb<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>. De seguida, o valor é convertido para µg·m<sup>-3</sup> pelo seguinte modo [63]:

$$1\text{ppb} = 1,8868 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$$

- **O<sub>3</sub>**

Uma vez exposto, o cartucho revestido com 4,4'-dipiridiletieno sofre ozonólise, que leva à formação de 4-piridilaldeído. No laboratório, o 4-piridilaldeído é condensado com 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH), que leva à formação da respetiva azida, com coloração amarela. A azida-MBTH é quantificada por espectrofotometria, a um comprimento de onda de 430nm. O procedimento experimental seguido foi o descrito no anexo A.

A concentração de O<sub>3</sub> em µgm<sup>-3</sup> é determinada de acordo com a seguinte fórmula:

$$C = \frac{m}{24,6 * t}$$

onde 24,6 é o fluxo de amostragem [42] a 25°C e 1013hPa em mL.min<sup>-1</sup>, *m* é a massa de ozono em µg encontrada no cartucho e *t* é o tempo de exposição em minutos.

- **NH<sub>3</sub>**

Este composto é adsorvido na forma de ião amónio. A um pH básico, o ião amónio reage com o fenol e hipoclorito de sódio, numa reação catalisada por pentacianonitrossilferrato, para formar indofenol. Este produto é de coloração azulada, e a sua absorvância é medida a 635nm. O procedimento experimental seguido foi o descrito no anexo A.

A concentração de NH<sub>3</sub> em µgm<sup>-3</sup> é obtida pela seguinte fórmula:

$$C = 0,944 \frac{m}{235 * t} * 1000000$$

onde *m* é a massa de ião amónio em µg determinada no cartucho, *t* é o tempo de exposição em minutos, 235 é o fluxo de amostragem [42] a 25°C e 1013hPa em mL.min<sup>-1</sup>, e 0,944 é o fator numérico necessário para converter a concentração do ião amónio em concentração de amónia.

#### **2.3.4.2. Retas de calibração para a quantificação dos poluentes inorgânicos**

Os reagentes utilizados para preparar os padrões para a quantificação do H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e NH<sub>3</sub> foram o azul de metileno, o nitrito de sódio, o 4-piridilaldeído e o cloreto de amónio, respetivamente. As concentrações obtidas para os padrões utilizados na construção das respetivas retas de calibração encontram-se na tabela 13.

**Tabela 13** – Padrões preparados e respectivas concentrações, para a quantificação de poluentes inorgânicos.

	[S] ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	[NO <sub>2</sub> ] ( $\text{mg L}^{-1}$ )	[O <sub>3</sub> ] ( $\text{mg L}^{-1}$ )	[Ião amónio] ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Padrão 1	1,15	20	25,13	12
Padrão 2	0,57	10	12,57	5,4
Padrão 3	0,23	5	5,03	3
Padrão 4	0,12	2,5	2,51	1,2
Padrão 5	0,05	1	16,76	0,6
Padrão 6	0,02	0,5	1,26	-
Padrão 7	-	0,1	0,63	-

Para a construção das retas de calibração, foi medida a absorvância dos padrões (S, NO<sub>2</sub>) e dos padrões submetidos à reação realizada no procedimento experimental (O<sub>3</sub>, Ião amónio), ao respetivo  $\lambda$ , tendo-se efetuado 3 leituras da sua absorvância. No tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos recorreu-se novamente ao auxílio do programa Microsoft® EXCEL. Para encontrar a melhor reta aplicável aos dados experimentais, fez-se uma análise de regressão linear com os valores médios de absorvância para cada uma das concentrações de padrão. (ver ANEXO C).

### 2.3.5. Identificação da liga metálica e dos produtos de corrosão nos objetos de prata

Para caracterizar a liga metálica das peças de prata e determinar a presença de produtos de corrosão, estas foram analisadas diretamente por espectrometria de fluorescência de raios-X, micro-difração de raios-X e por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS).

#### 2.3.5.1. Caracterização química da prata

A caracterização da liga metálica dos objetos foi realizada através da análise direta sobre as peças empregando um espectrómetro de fluorescência de raios-X portátil, com ânodo de prata. Na quantificação da liga foi utilizado um conjunto de padrões cuja composição em prata varia entre 70% e 90%. O tratamento dos espectros e a quantificação foram efetuados através do programa QXAS 3.6 desenvolvido pela Agência Internacional de Energia Atómica.

### **2.3.5.2. Caracterização dos produtos de corrosão por MEV-EDS**

A observação das superfícies dos objetos de prata através de um microscópio eletrônico de varrimento foi realizada a 20kV e em alto vácuo. As microanálises foram feitas nas mesmas condições, usando um detetor Bruker XFlash 5010 *Silicon Drift Detector* (SDD), com uma resolução de 129 eV no  $K\alpha$  do Mn.

### **2.3.5.3. Caracterização dos produtos de corrosão por micro-difração de raios-X**

As análises por micro-difração de raios-X foram feitas usando uma fonte de radiação  $CuK\alpha$  e um detetor GADDS. O sinal de difração foi convertido num difratograma convencional por integração dos anéis de difração com simulação num intervalo  $2\theta$  de  $23-85^\circ$  e passo de  $0,02^\circ/s$ , durante 300s.



### **3. Registo e discussão dos resultados**



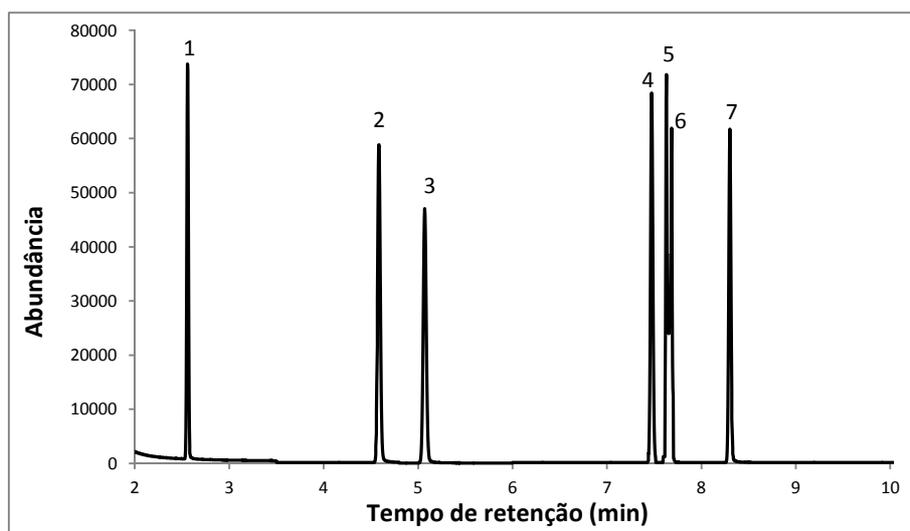
As peças de ourivesaria pertencentes ao mosteiro de Alcobaça, e que integram a exposição permanente do MNAA, denotavam problemas de conservação, na sua maioria anteriores à sua incorporação na coleção e resultantes do seu uso litúrgico. Todas as peças executadas em prata dourada apresentavam a superfície com uma camada de oxidação homogénea, nociva para a sua boa conservação e que impedia que fossem apreciadas de acordo com o seu brilho e cor. Com a finalidade de procurar as causas para a constante formação da camada de corrosão nestas peças, foi pedido ao laboratório HERCULES a realização de um estudo que permitisse a identificação e monitorização de poluentes no ar interior das salas de ourivesaria do MNAA. Foram também efetuadas análises que permitissem a caracterização da liga das peças de prata e a identificação dos produtos de corrosão.

### **3.1. Análise dos poluentes nas salas de ourivesaria do MNAA**

A primeira campanha de amostragem foi realizada em Outubro do ano de 2011, a segunda campanha em Fevereiro de 2012, a terceira campanha em Março de 2012, a quarta campanha em Março de 2013 e a quinta, e última campanha, em Maio de 2013. Os compostos orgânicos voláteis apenas foram amostrados nas três primeiras campanhas e, na quarta campanha, introduziu-se um novo tipo de amostrador, o de NH<sub>3</sub>.

#### **3.1.1. Implementação da metodologia analítica**

A análise dos COVs foi realizada por GC/MS. O método analítico aqui usado foi otimizado recorrendo a padrões para a separação de BTEX sendo, como veremos mais adiante, ainda possível a identificação de outros COVs. Os analitos foram separados usando uma coluna capilar de sílica fundida Alltech Heliflex® AT-5ms, com um comprimento de 30 metros, diâmetro interno de 0,25mm e 0,25µm de espessura de filme, no entanto não foi possível obter a separação dos isómeros *p*-xileno e *m*-xileno, como demonstra a figura 24, pelo que a quantificação dos isómeros do xileno foi obtida a partir da reta de calibração construída para o *o*-xileno.



**Figura 24** – Cromatograma de separação dos BTEX e do padrão interno. (1) benzeno; (2) tolueno; (3) 2-fluorotolueno (PI); (4) etilbenzeno; (5) *m*-xileno; (6) *p*-xileno; (7) *o*-xileno. A confirmação da ordem de eluição dos analitos foi feita com base na injeção individual dos padrões (ver anexo B).

A determinação dos tempos de retenção dos compostos em estudo e do padrão interno utilizado (2-fluorotolueno) foi feita com recurso à injeção dos compostos por GC-MS (cromatogramas apresentados no anexo B). As análises foram feitas em modo SIM, recorrendo aos iões quantificadores apresentados na tabela 14 para cada um dos analitos, tendo-se obtido nas condições cromatográficas usadas, os tempos de retenção apresentados igualmente na tabela 14.

Quando comparados os resultados obtidos com a bibliografia, é importante referir que existe uma concordância relativamente à ordem de eluição dos BTEX [64].

**Tabela 14** – Iões quantificadores e tempos de retenção obtidos para os compostos em estudo e para o padrão interno.

Composto	Iões quantificadores	Tempo de retenção
	(m/z)	(min)
Benzeno	78	2,57
Tolueno	92	4,60
Etilbenzeno	106	7,48
<i>o</i> -Xileno	106	8,31
2-Fluorotolueno (PI)	109	5,07

Relativamente à análise dos compostos inorgânicos, esta foi realizada por espectrofotometria UV/Vis, através do método da curva de calibração, sempre de acordo com o procedimento sugerido pelo fabricante [42].

As retas de calibração estão apresentadas no anexo C. Na tabela 15 são apresentados os parâmetros obtidos pelo tratamento das retas de calibração para todos os poluentes em estudo e os respetivos coeficientes de determinação,  $R^2$ , que são todos superiores a 0,999. Os limites de deteção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) para os diferentes analitos são apresentados igualmente na tabela 15.

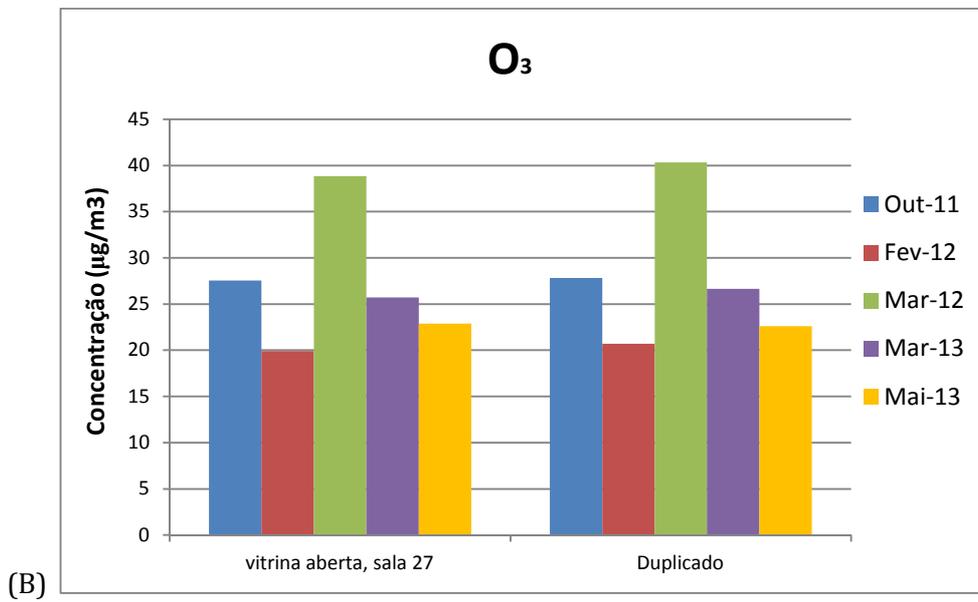
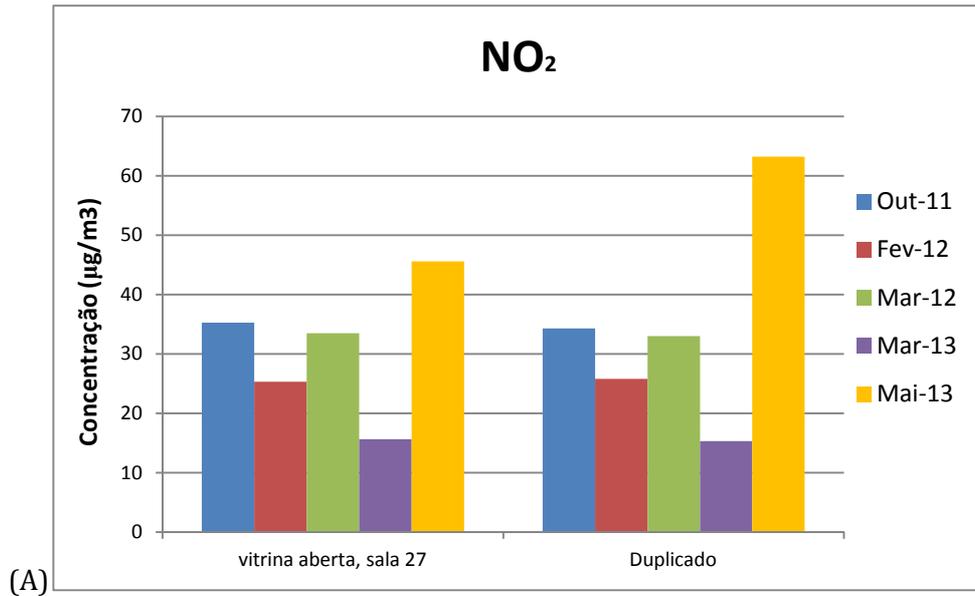
**Tabela 15** – Parâmetros obtidos do tratamento das retas de calibração para os poluentes em estudo.

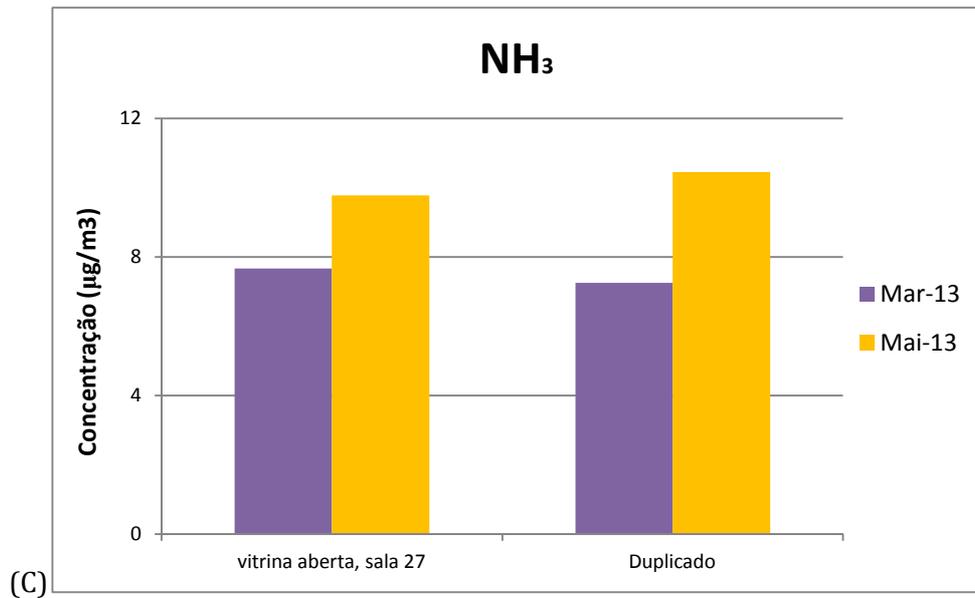
Composto	Campanhas 1, 2 e 3			Campanha 4			Campanha 5		
	$R^2$	LOD	LOQ	$R^2$	LOD	LOQ	$R^2$	LOD	LOQ
Benzeno	0,9999	0,77 mg/L	1,87 mg/L						
Tolueno	0,9998	1,46 mg/L	2,93 mg/L						
Etilbenzeno	0,9999	0,86 mg/L	1,71 mg/L						
<i>o</i> -xileno	0,9999	0,89 mg/L	1,76 mg/L						
H <sub>2</sub> S	0,9992	0,07 mg/L	0,16 mg/L	0,9990	0,08 mg/L	0,19 mg/L	0,9995	0,06mg/L	0,14mg/L
NO <sub>2</sub>	0,9995	0,35 mg/L	1,76 mg/L	0,9999	0,11 mg/L	0,37 mg/L	0,9999	0,12 mg/L	0,38 mg/L
O <sub>3</sub>	0,9999	0,29 mg/L	0,82 mg/L	0,9999	0,21 mg/L	0,71 mg/L	0,9999	0,33 mg/L	1,09 mg/L
NH <sub>3</sub>				0,9995	0,37 mg/L	1,23 mg/L	0,9993	0,44 mg/L	1,46 mg/L

**LOD** – Limite de deteção do método analítico implementado; **LOQ** – Limite de deteção do método analítico implementado.

### 3.1.1.1. Controlo do método analítico para a determinação dos níveis de poluentes inorgânicos

Os resultados das campanhas de amostragem apresentados mais adiante foram obtidos com a recolha de apenas uma amostra, sem réplicas de cada ponto de amostragem, pelo que este estudo apenas poderá ser considerado como uma avaliação semi-quantitativa da qualidade do ar das salas de ourivesaria do MNAA. No entanto, de forma a realizar algum controlo dos resultados obtidos ao longo das várias campanhas, selecionou-se um ponto de amostragem onde foi sempre colocado, em todas as campanhas, um duplicado de cada tipo de amostrador. O ponto de amostragem selecionado para realizar este controlo foi o interior da vitrina aberta, da sala 27. Na figura 25, são apresentados os resultados obtidos pela análise destes dois amostradores, ao longo das várias campanhas realizadas, na qual se verifica, na grande maioria, uma boa reprodutibilidade do método em todos os poluentes. Não são apresentados valores para a análise de COVs em virtude da quantidade medida estar sempre abaixo do LOQ do método analítico implementado.





**Figura 25** – Níveis dos poluentes inorgânicos medidos na vitrina aberta da sala 27 da ourivesaria do MNA e seu duplicado, durante o período de amostragem. (A) NO<sub>2</sub>; (B) O<sub>3</sub>; (C) NH<sub>3</sub>.

### 3.1.2. Avaliação dos níveis de poluentes nas salas de ourivesaria do MNA

#### 3.1.2.1. Compostos orgânicos voláteis presentes nas salas de ourivesaria do MNA

Fizeram-se inicialmente as injeções em modo SIM para verificar a existência e quantificar os BTEX nas amostras dos locais em estudo, sendo depois feita a análise em TIC para possível identificação de outros COVs nas amostras.

Dos compostos BTEX, apenas o tolueno e os isómeros do xileno foram detetados em ambas as salas da ourivesaria, ainda que, maioritariamente em valores situados abaixo do limite de quantificação do método analítico. Todos os restantes apresentaram uma área abaixo dos respetivos valores de limites de deteção. A tabela 16 resume os resultados obtidos nas injeções em modo SIM para a quantificação dos compostos BTEX e a determinação dos seus níveis, quando aplicável.

**Tabela 16** – Resultados obtidos nas injeções em modo SIM para a quantificação dos compostos BTEX. B – benzeno; T – tolueno; E – etilbenzeno; X – *o-m-p*-xileno.

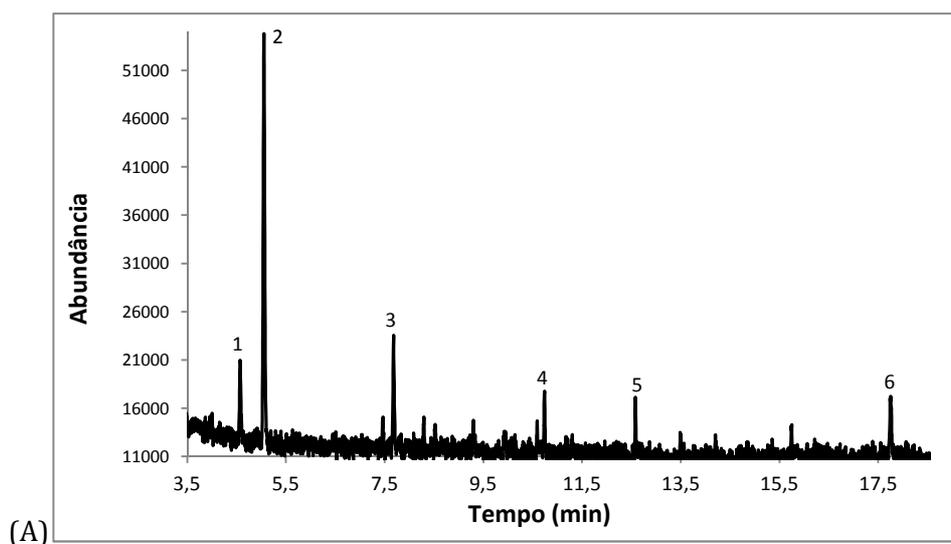
Locais monitorizados	Out-11				Fev-12				Mar-12			
	B	T	E	X	B	T	E	X	B	T	E	X
sala 29	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
sala 27	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
vitrina estanque, sala 29	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	9,89 µg m <sup>-3</sup>	<LOD	<LOQ	<LOD	10,64 µg m <sup>-3</sup>	<LOD	<LOQ
vitrina aberta, sala 29	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
vitrina aberta, sala 27	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD

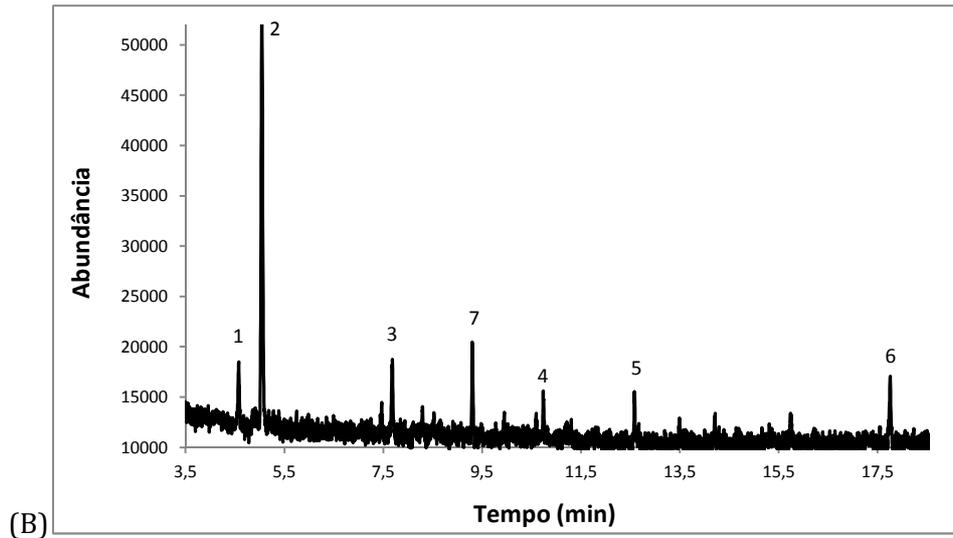
Anteriormente, vários autores divulgaram a concentração destes compostos encontrados em salas de museu, cujos valores variaram entre os 5  $\mu\text{gm}^{-3}$  e os 12  $\mu\text{gm}^{-3}$  para o benzeno, os 5  $\mu\text{gm}^{-3}$  e os 42.9  $\mu\text{gm}^{-3}$  para o tolueno e 2  $\mu\text{gm}^{-3}$  a 74  $\mu\text{gm}^{-3}$  para os isómeros do xileno [11, 65].

Com a injeção das amostras em modo TIC verificou-se que existiam nas amostras outros COVs para além dos BTEX. A identificação desses analitos foi feita através da comparação do espectro de massa obtido experimentalmente com a base de dados de espectros de massa do *software* utilizado. Os cromatogramas obtidos em TIC estão representados na figura 26.

Em ambas as salas foram detetadas, para além de tolueno e *p* ou *m*-xileno, a presença de *n*-alcanos ( $t_r=10.73\text{min}$ ,  $t_r=12.58\text{min}$  e  $t_r=17.75\text{min}$ ), e a presença de  $\alpha$ -pineno ( $t_r=9.29\text{min}$ ) na sala 27, que devem ser provenientes de produtos utilizados na limpeza.

Anteriormente, tinha sido já divulgada a presença destes compostos em salas de museu [11].





**Figura 26** – Cromatogramas em TIC das amostras recolhidas nas salas de ourivesaria do MNAA recolhidas na 3ª campanha. (A) Sala 29; (B) Sala 27. (1) tolueno; (2) 2-fluorotolueno (PI); (3) *p* ou *m*-xileno; (4, 5, 6) *n*-alcanos; (7)  $\alpha$ -pineno.

### 3.1.2.2. Compostos orgânicos voláteis presentes no interior das vitrinas das salas de ourivesaria do MNAA

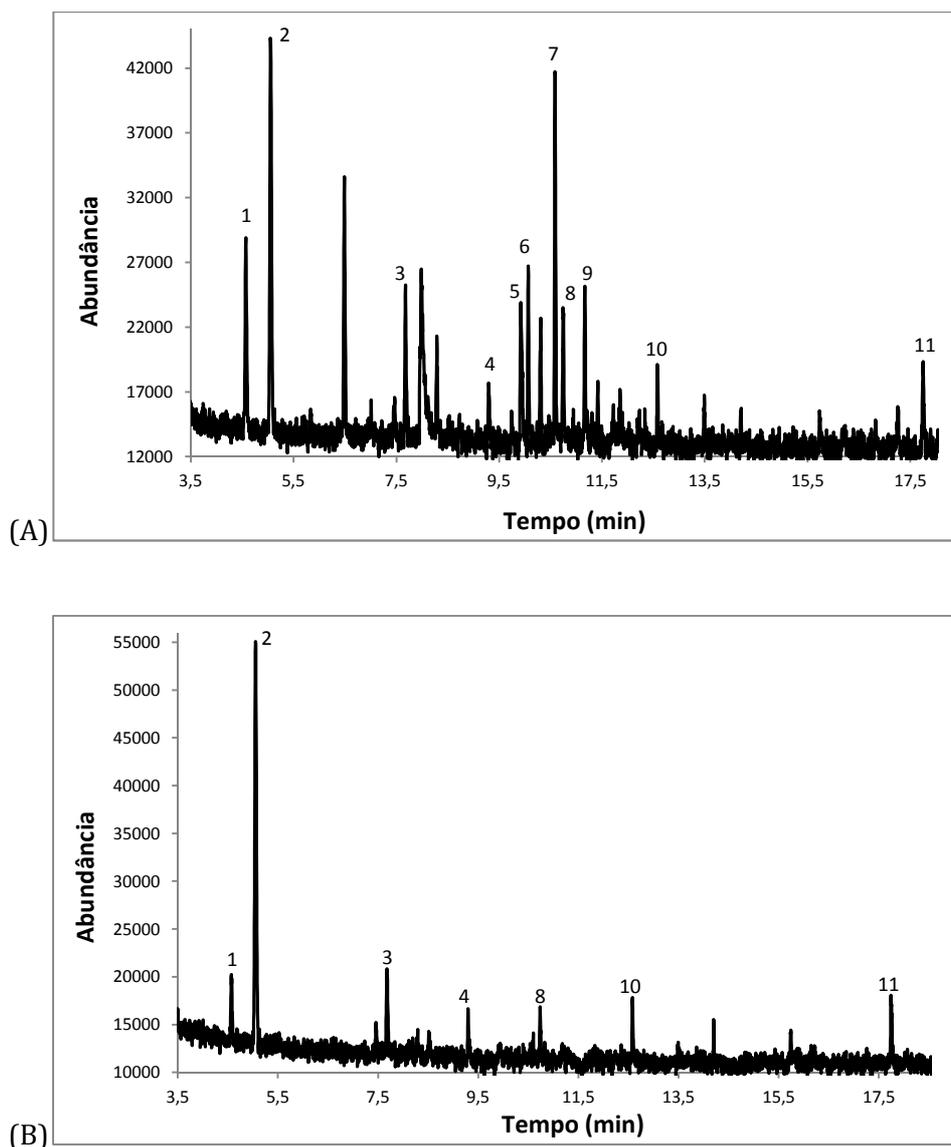
Numa das salas da ourivesaria do MNAA, nomeadamente na sala 29, existem dois tipos de vitrinas – vitrina estanque, onde se encontra exposta a cruz processional, e vitrina aberta, onde se encontra exposta a custódia. A vitrina estanque foi construída com o objetivo de minimizar, tanto quanto possível, as trocas entre o seu meio interior com o meio exterior. Por outro lado, as vitrinas abertas possuem aberturas entre os vidros, que permitem trocas de ar com o meio exterior, pelo que o seu meio estará, à partida, em equilíbrio com o meio da sala em que estas se situam.

De todas as campanhas que foram realizadas para estes compostos, é possível verificar que o tolueno foi o único composto quantificável numa das vitrinas estudadas, nomeadamente no interior da vitrina estanque situada na sala 29, em fevereiro de 2012 e março de 2012, cujos níveis determinados foram  $9.89 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $10.64 \mu\text{g m}^{-3}$ , respetivamente (tabela 16). Foi avaliada a presença de outros COVs no interior dos dois tipos de vitrinas da sala 29, nas quais se verificaram uma maior quantidade de COVs nas amostras recolhidas no interior da vitrina estanque, como é possível observar na figura 27.

Na vitrina estanque, para além do tolueno e do *p* ou *m*-xileno, foi detetada a presença de  $\alpha$ -pineno ( $t_r=9.29\text{min}$ ), 1-etilmetil-benzeno ( $t_r=9.92\text{min}$ ), isómeros do trimetilbenzeno ( $t_r=10.07\text{min}$ ,  $t_r=10.59\text{min}$ ,  $t_r=11.17\text{min}$ ) e *n*-alcanos ( $t_r=10.74\text{min}$ ,  $t_r=12.58\text{min}$ ,  $t_r=17.75\text{min}$ ), que poderão ser provenientes da emissão dos materiais de madeira e colas utilizados na construção das vitrinas, de materiais de revestimento ou selantes [27] enquanto que na vitrina aberta verifica-se apenas a presença, para além do tolueno e *p* ou

*m*-xileno, de  $\alpha$ -pineno e *n*-alcanos, à semelhança do que ocorreu no ar exterior da sala (figura 26 (A)).

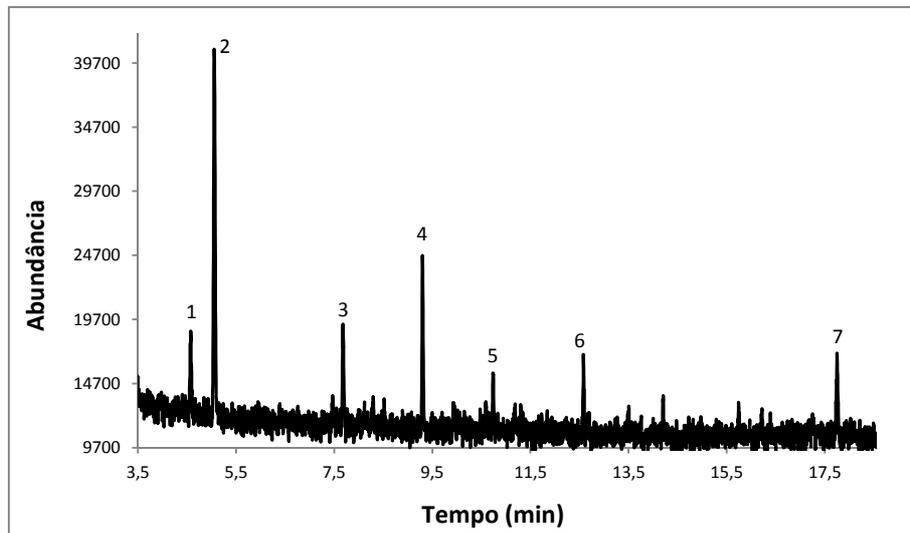
Os produtos não inertes usados na construção das vitrinas libertam compostos orgânicos voláteis, que poderão ser prejudiciais à preservação das peças aí armazenadas, como sugerem vários autores [24, 25, 27]. Os resultados obtidos mostram que este efeito torna-se ainda mais acentuado quando se trata de uma vitrina estanque, em que as trocas com o ar exterior são mínimas, levando à acumulação de produtos no seu interior [24].



**Figura 27** – Cromatogramas em TIC das amostras recolhidas nas vitrinas de estanque e aberta da sala 29 da ourivesaria do MNAA recolhidas na 3ª campanha. (A) Vitrina de estanque; (B) Vitrina aberta. (1) tolueno; (2) 2-fluorotolueno (PI); (3) *p* ou *m*-xileno; (4)  $\alpha$ -pineno; (5) 1-etilmetilbenzeno; (6, 7, 9) trimetilbenzeno; (8, 10, 11) *n*-alcanos.

Foi realizada ainda uma amostragem na vitrina aberta da sala 27, onde a análise dos resultados obtidos são semelhantes aos obtidos na vitrina aberta da sala 29, como ilustra a

figura 28. Nesta vitrina, para além do tolueno e do *p* ou *m*-xileno, foi detetada a presença de  $\alpha$ -pineno ( $t_r=9.29\text{min}$ ) e *n*-alcanos ( $t_r=10.74\text{min}$ ,  $t_r=12.58\text{min}$ ,  $t_r=17.75\text{min}$ ), à semelhança da análise para o ar da vitrina aberta da sala 29 (figura 27 (B)).



**Figura 28** – Cromatograma em TIC da amostra recolhida na vitrina aberta da sala 27 da ourivesaria do MNAA recolhida na 3ª campanha. (1) tolueno; (2) 2-fluorotolueno (PI); (3) *p* ou *m*-xileno; (4)  $\alpha$ -pineno; (5, 6, 7) *n*-alcanos.

### 3.1.2.3. Níveis de poluentes inorgânicos nas salas de ourivesaria do MNAA

Dos compostos inorgânicos com possível intervenção ativa na corrosão da prata, foram avaliados os níveis do  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ , tendo sido este último incorporado no estudo apenas a partir da 4ª campanha de amostragem. O estudo consistiu na quantificação destes compostos, quando presentes, nos mesmos pontos de amostragem referidos em 3.1.2.1.

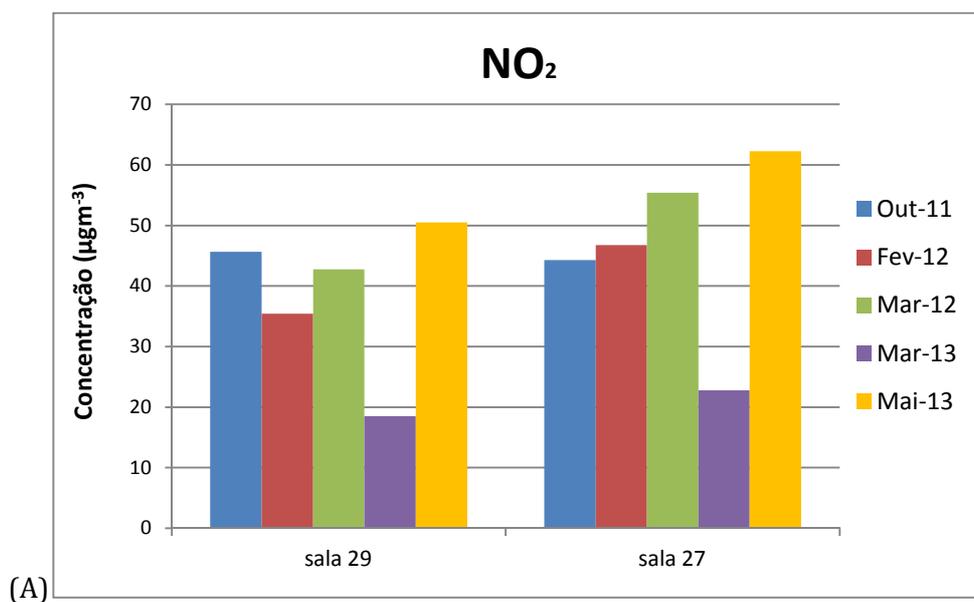
Os resultados obtidos pela amostragem dos poluentes inorgânicos em estudo nas salas de ourivesaria do MNAA estão apresentados na figura 29. Foi detetada a presença de todos os poluentes inorgânicos estudados, à exceção do  $\text{H}_2\text{S}$ , cujos níveis se situaram abaixo do LOD do método analítico.

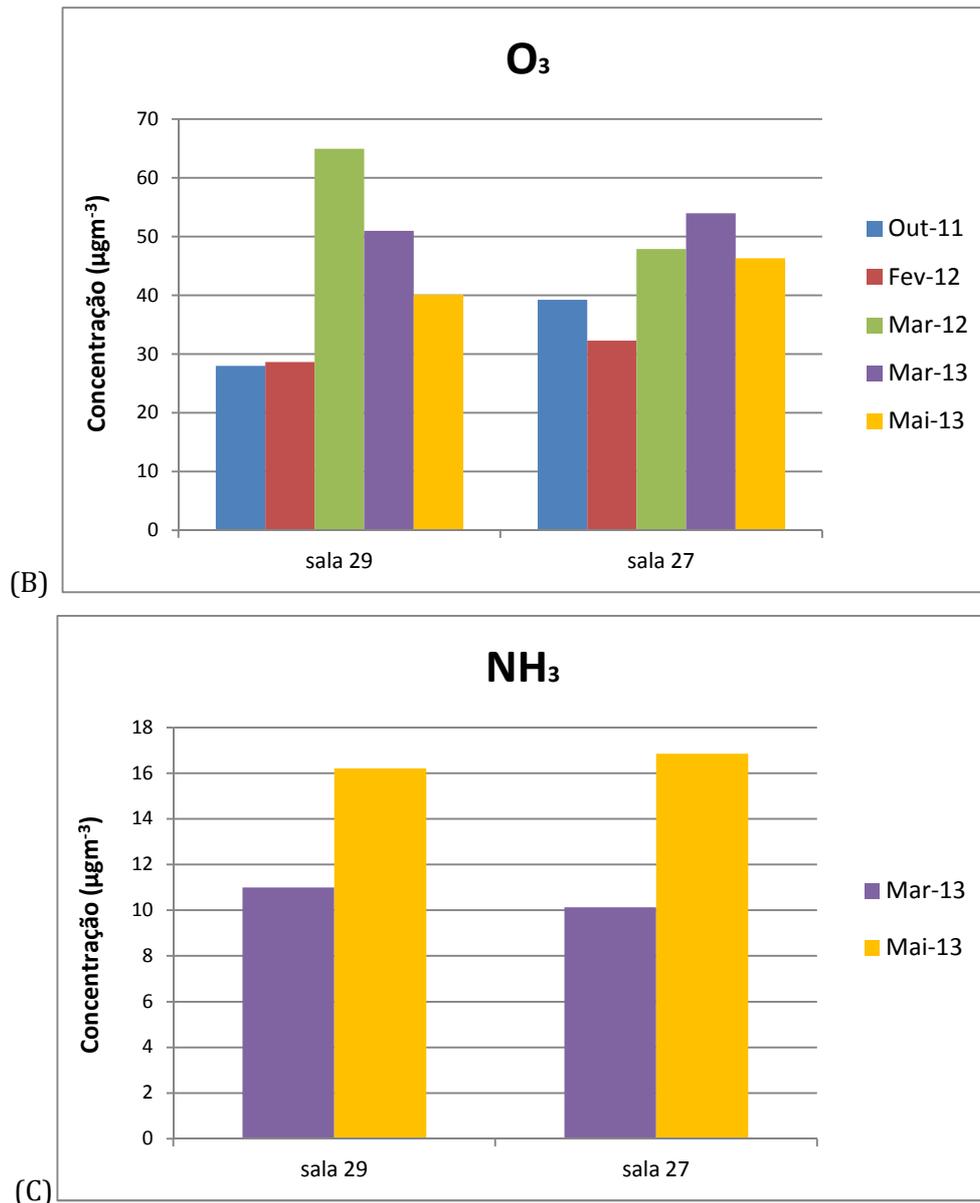
Nestes locais, os níveis de  $\text{NO}_2$  determinados durante o período de amostragem variaram entre os  $18.52 \mu\text{g m}^{-3}$  e os  $62.24 \mu\text{g m}^{-3}$  (figura 29, (A)). Esta variação poderá ser explicada pelo influxo de ar exterior poluído para o interior das salas do museu, através de portas, janelas ou sistemas de ventilação [6, 66], pois os níveis de  $\text{NO}_2$  em Lisboa podem chegar a uma média anual de cerca de  $62 \mu\text{g m}^{-3}$  [67]. Anteriormente, vários autores divulgaram valores de concentração deste poluente entre cerca de  $17.17 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $39.06 \mu\text{g m}^{-3}$ , no interior de outros museus europeus [6, 65, 68]. Os valores de concentração de  $\text{NO}_2$  nas

duas salas de ourivesaria do museu apresentaram-se tendencialmente semelhantes entre si, em cada um dos períodos de tempo.

Relativamente aos níveis de  $O_3$  determinados nas duas salas de ourivesaria do MNAA durante o período de amostragem, verificou-se uma variação entre os  $27.96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e os  $64.93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 29, (B)). Esta variação poderá ser igualmente explicada pelo influxo de ar exterior [6, 66], já que os valores de  $O_3$  na zona de Lisboa podem atingir um máximo de cerca de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [67]. Anteriormente, os valores de concentração de ozono divulgados no interior de salas de museu encontra-se entre cerca de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e  $49.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [6, 65, 68]. Mais uma vez, os valores de concentração de  $O_3$  nas duas salas de ourivesaria do museu apresentaram-se tendencialmente semelhantes entre si.

Quanto aos níveis de  $NH_3$  obtidos nas amostras recolhidas nas duas salas de ourivesaria do museu durante o período de amostragem, estes apresentaram uma variação entre os  $10.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e os  $16.85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (figura 29, (C)). À semelhança dos dois poluentes anteriores, os valores de  $NH_3$  obtidos nas amostras recolhidas nas duas salas de ourivesaria do museu apresentaram-se tendencialmente semelhantes entre si.





**Figura 29** – Níveis dos poluentes inorgânicos presentes nas salas de ourivesaria do MNA, durante o período de amostragem. (A) NO<sub>2</sub>; (B) O<sub>3</sub>; (C) NH<sub>3</sub>.

#### 3.1.2.4. Níveis de poluentes inorgânicos presentes no interior das vitrinas das salas de ourivesaria do MNA

Os resultados obtidos relativos à amostragem dos poluentes inorgânicos em estudo nos dois diferentes tipos de vitrinas presentes nas salas de ourivesaria do MNA estão apresentados na figura 30. Mais uma vez, foi detetada a presença de todos os poluentes inorgânicos em estudo, à exceção do H<sub>2</sub>S, cujos níveis de situaram abaixo do LOD do método analítico.

Ao analisar estes resultados, é possível verificar que os níveis são tendencialmente diferentes, tal como se verificou na análise aos COVs nestes mesmos locais. Porém, ao contrário do que acontece com os COVs, os níveis dos poluentes inorgânicos apresentam-

se tendencialmente mais baixos na vitrina estanque, situada na sala 29 da ourivesaria, que em algumas campanhas até foram detetados mas não em concentrações quantificáveis. Esta situação explica-se pelo facto da interação entre o meio do interior da vitrina estanque e o meio da sala ser praticamente nula, pois aqui as trocas gasosas são praticamente inexistentes devido às características deste tipo de vitrina, o que levará à retenção destes compostos no exterior da vitrina. Por outro lado, os níveis de poluentes verificados nas vitrinas abertas mostram que existe praticamente um equilíbrio entre o meio do interior da vitrina e o meio das salas, pois aqui as trocas gasosas são frequentes devido às suas características.

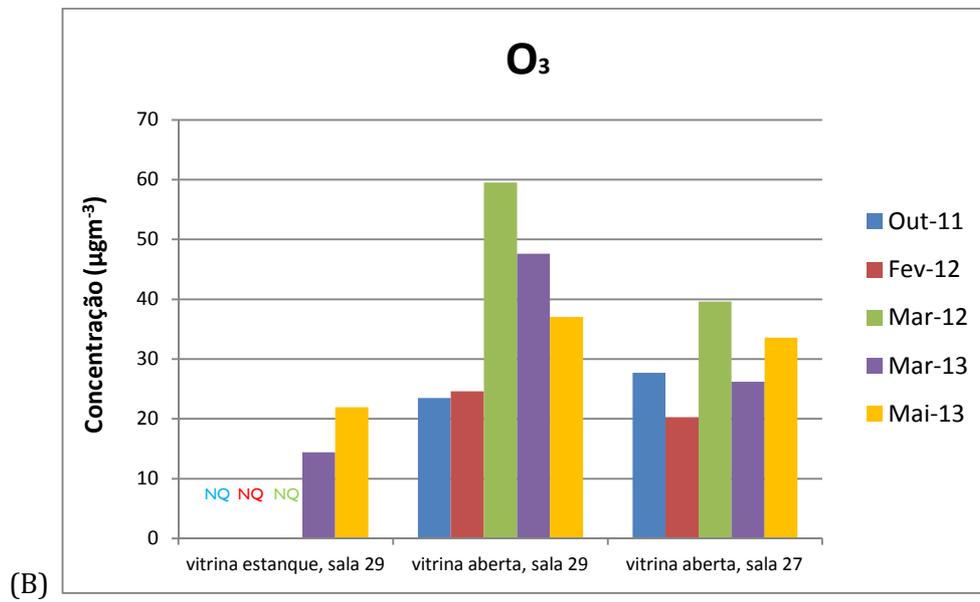
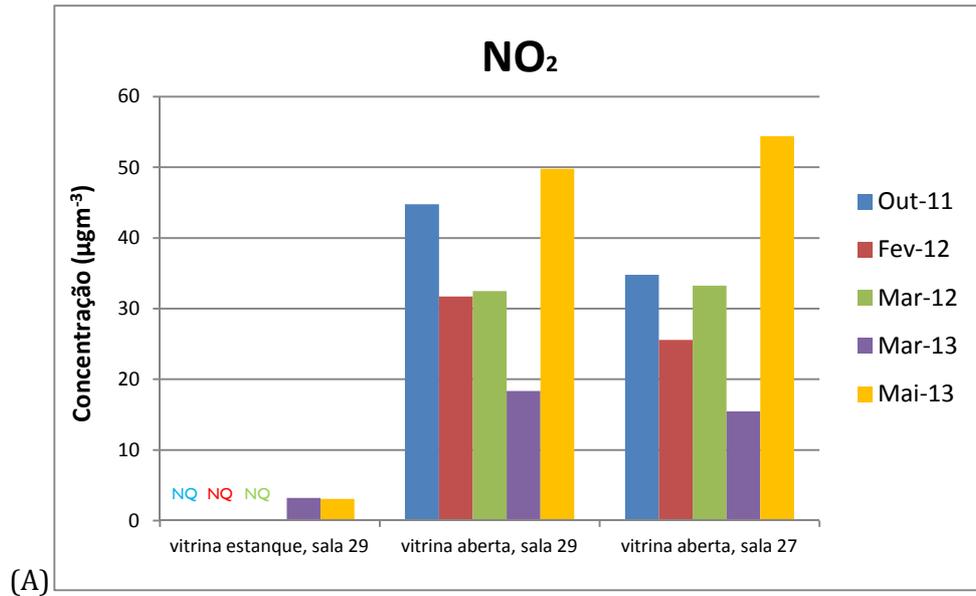
Os níveis de  $\text{NO}_2$  observados nas vitrinas abertas situam-se entre cerca de  $15.48 \mu\text{gm}^{-3}$  e  $54.40 \mu\text{gm}^{-3}$  (figura 30 (A)) durante o período de amostragem realizado, à semelhança do que se verificou no ambiente das salas em que as vitrinas estão inseridas (figura 29 (A)).

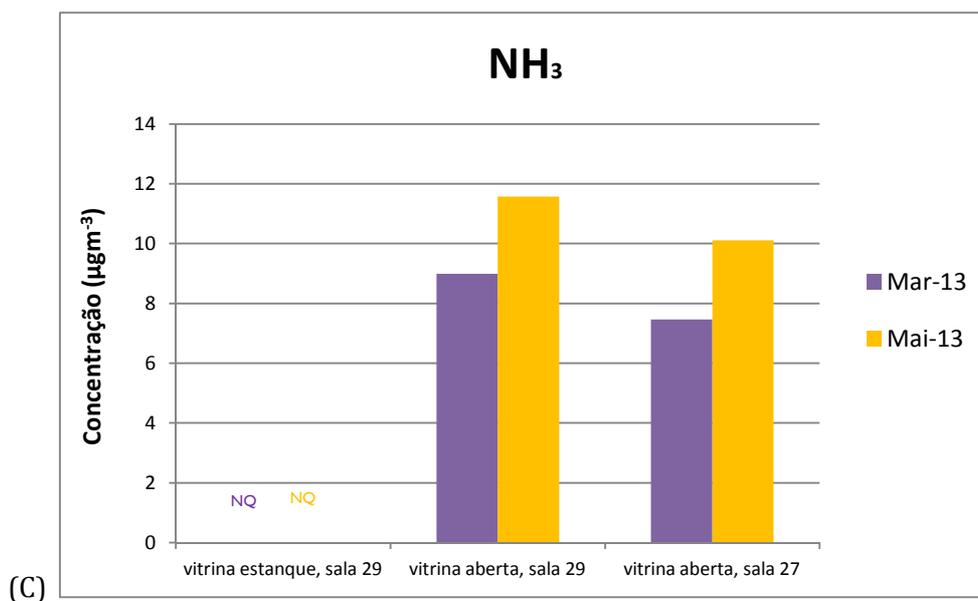
Relativamente aos níveis de  $\text{O}_3$  nas vitrinas abertas, estes situaram-se entre cerca de  $23.52 \mu\text{gm}^{-3}$  e  $59.55 \mu\text{gm}^{-3}$  (figura 30 (B)) durante o período de amostragem. Situação que, mais uma vez, se revela semelhante à que ocorreu nas salas da ourivesaria (figura 29 (B)).

Por fim, o mesmo aconteceu com os níveis de  $\text{NH}_3$  observados no interior das vitrinas abertas, que se situaram entre os cerca de  $7.46 \mu\text{gm}^{-3}$  e  $11.57 \mu\text{gm}^{-3}$  (figura 30 (C)).

Esta situação poderá indicar que o uso de vitrinas abertas pode, de facto, ser prejudicial à conservação das peças que estão expostas no seu interior, pois a sua exposição aos níveis de poluentes inorgânicos é tendencialmente elevada. Estudos anteriores revelam que níveis semelhantes aos determinados neste estudo poderão constituir um risco para a preservação de peças de prata [22, 69].

Apesar das vitrinas abertas serem aparentemente iguais, a vitrina da sala 27 apresentou níveis de poluentes inorgânicos tendencialmente mais baixos relativamente à vitrina do mesmo tipo na sala 29. Estas duas vitrinas são semelhantes, pelo que este aspeto poder-se-á relacionar com o facto de a vitrina aberta da sala 29 ter aberturas maiores entre os vidros, obtendo deste modo maiores taxas de trocas de ar com o meio da sala em que está inserida.





**Figura 30** – Níveis dos poluentes inorgânicos presentes nas vitrinas da ourivesaria do MNAA, durante o período de amostragem. (A) NO<sub>2</sub>; (B) O<sub>3</sub>; (C) NH<sub>3</sub>. **NQ**-não quantificável

### 3.2. Identificação da liga metálica e dos produtos de corrosão nos objetos de prata

Antes de se iniciar o tratamento de conservação dos objetos de prata, foi realizada a identificação dos produtos de corrosão. Paralelamente a este trabalho, foi realizada a caracterização da liga de prata.

#### 3.2.1. Caracterização química da prata

Na análise quantitativa foram considerados vários pontos dos elementos constituintes da custódia de Alcobaça e da cruz processional. Esta foi efetuada diretamente sobre as peças empregando um espectrofotómetro de microfluorescência de raios-X portátil.

Tanto na cruz processional como na custódia foram encontradas duas ligas predominantes, como mostra a tabela 17. Os elementos cuja liga é constituída por 95% de prata e 5% de cobre representam aqueles que apresentam maior sustentabilidade.

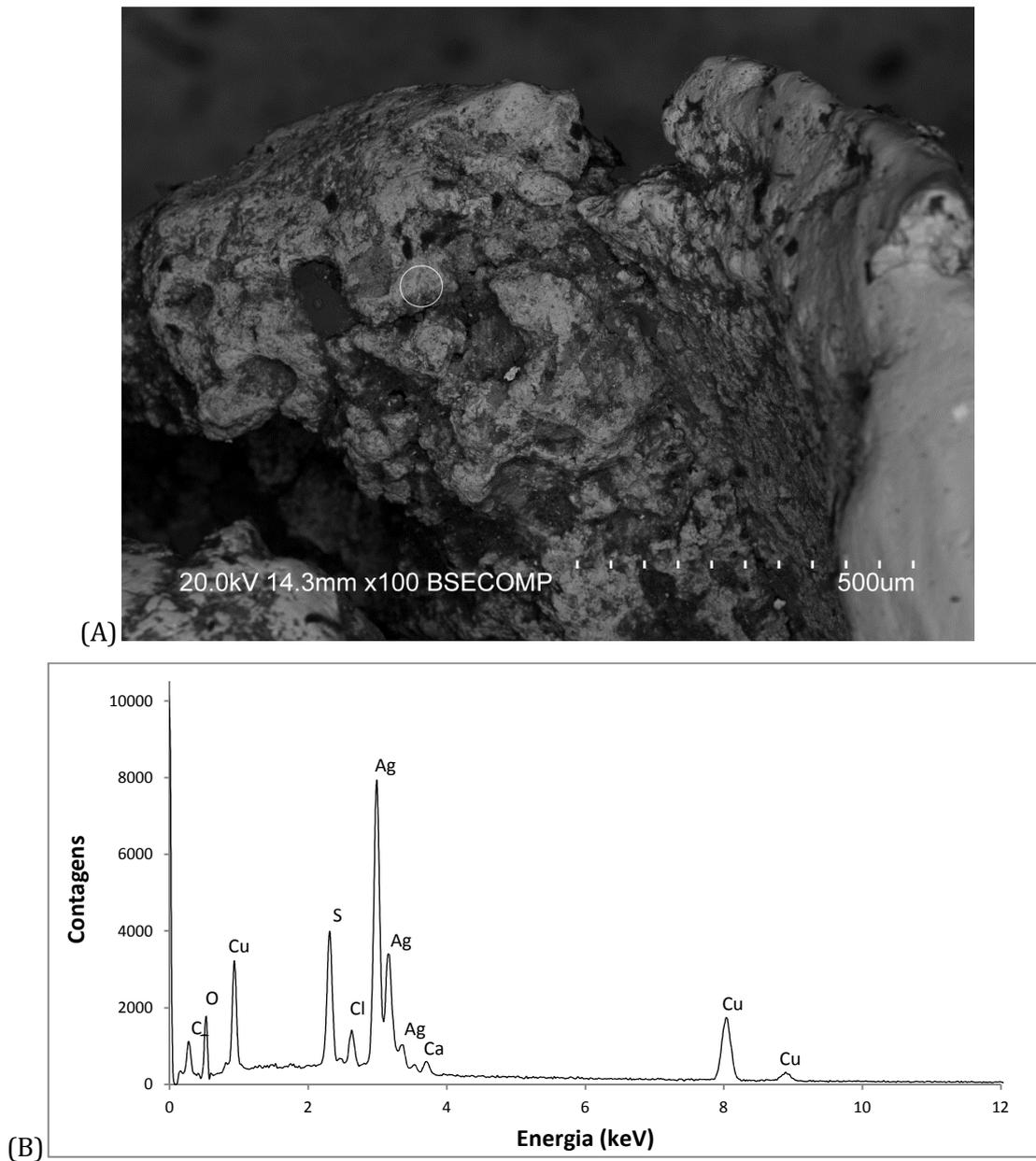
**Tabela 17** – Caracterização química dos objetos de prata estudados.

	95% prata - 5% cobre	98% prata - 2% cobre	89% prata - 11% cobre
<b>Cruz processional</b>		nó;	
	haste;	interior dos braços;	
	braços da cruz;	chapas das decorações	
	decorações dos braços da cruz.	dos braços; janelas; bolotas.	
<b>Custódia</b>	base;	base do hostiário;	
	haste;	nó;	volutas.
	hostiário.	interior da base;	
		folhetas.	

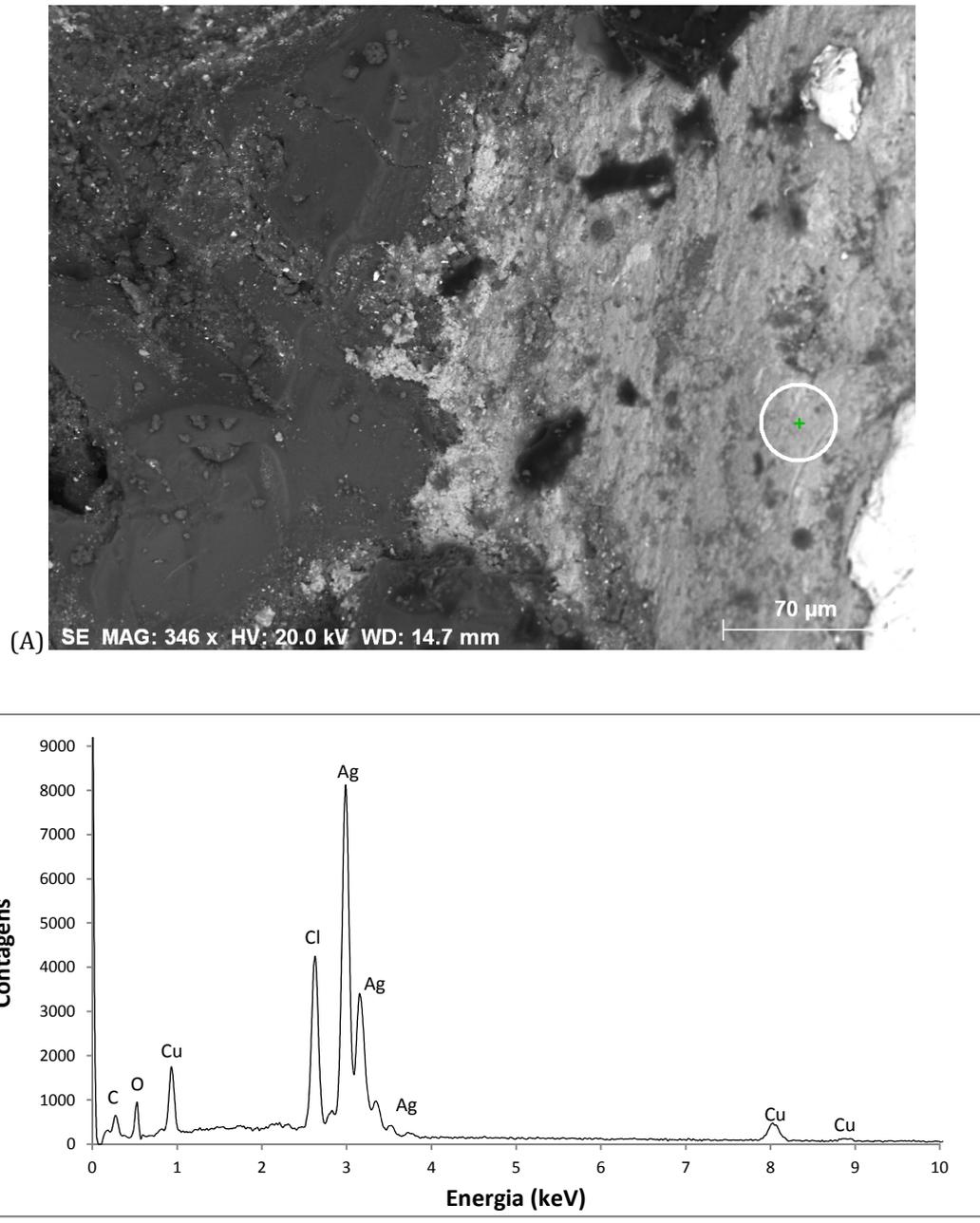
### 3.2.2. Caracterização dos produtos de corrosão por MEV-EDS

As peças de prata foram diretamente introduzidas na câmara do microscópio eletrónico e os locais escolhidos para a sua análise foram aqueles onde se verificava a presença de uma camada de corrosão. A presença de elementos como o oxigénio, enxofre, cloro e prata nos espectros de análise por EDS, sugerem a existência de, provavelmente, produtos como o óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), o sulfureto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) e o cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ).

Relativamente à cruz processional estes produtos foram encontrados num dos braços e na chapa de Evangelhos, cujas análises estão representadas na figura 31 e 32 respetivamente.

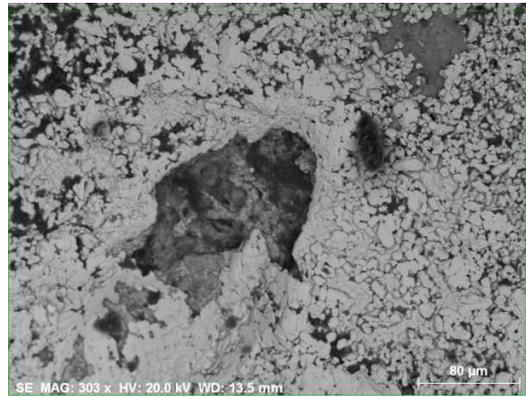


**Figura 31** – Análise EDS a um dos braços da cruz processional. (A) Aspeto de zona de alteração da liga metálica e localização da análise; (B) Espectro EDS.

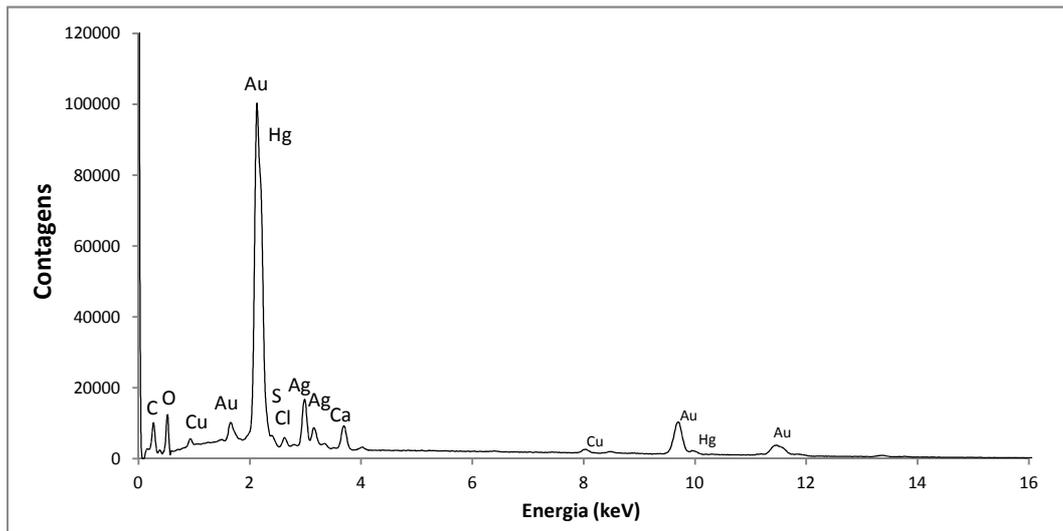


**Figura 32** – Análise EDS na chapa de Evangelhos da cruz processional. (A) Aspetto de zona de alteração da liga metálica e localização da análise; (B) Espectro EDS.

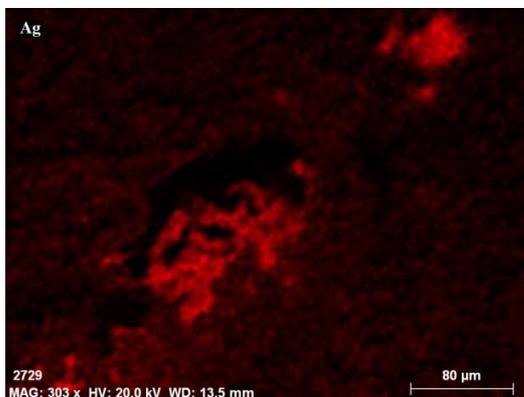
Na custódia, os mesmos elementos foram encontrados na zona analisada, o plinto do hostiário. Aqui foi realizado um mapeamento elementar localizado numa zona de alteração da liga de prata, o qual está representado na figura 33, e duas análises pontuais, representadas na figura 34.



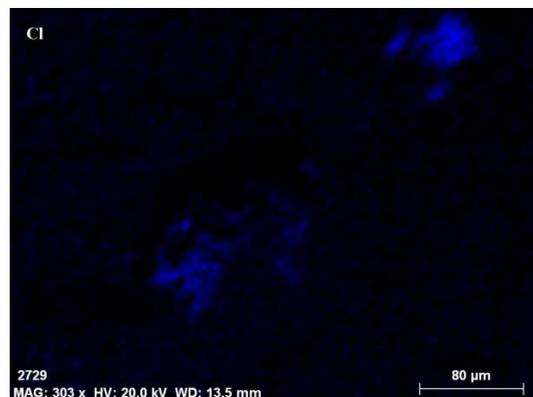
(A)



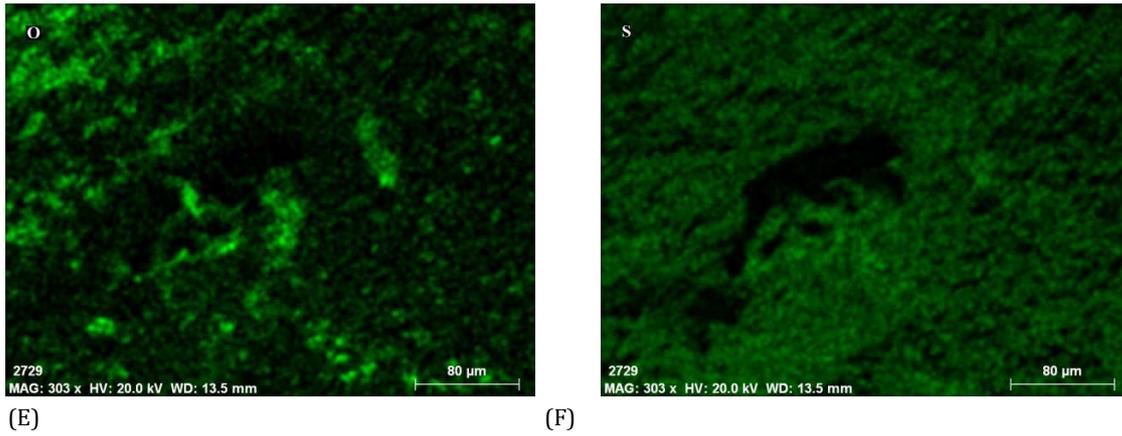
(B)



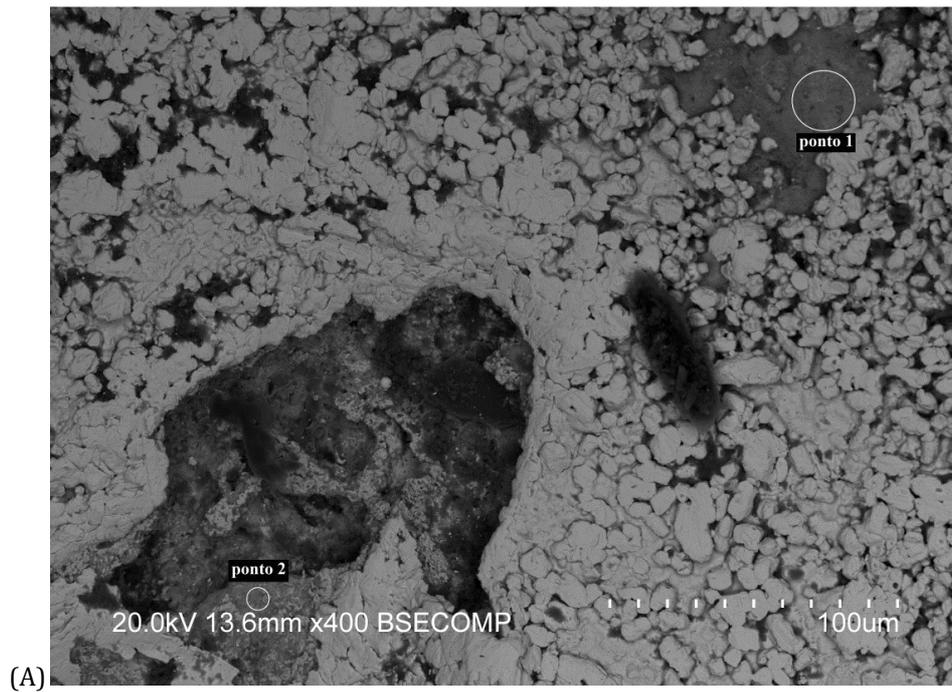
(C)

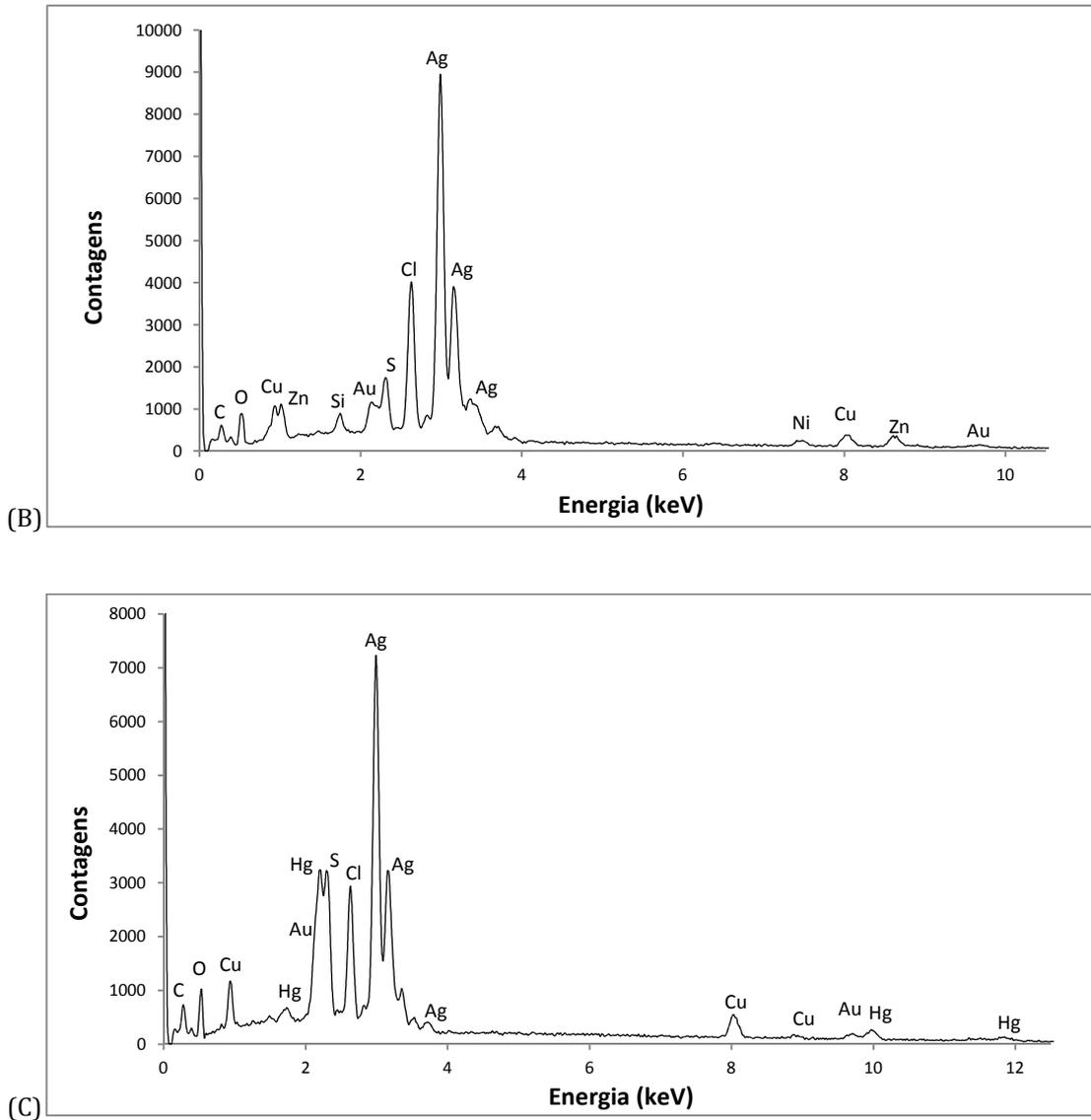


(D)



**Figura 33** – Mapeamento elemental obtido por MEV-EDS, numa zona de alteração da liga de prata localizada no plinto do hostiário da custódia de Alcobaça. (A) Aspeto de zona de alteração da liga metálica e localização do mapa; (B) Espectro EDS (C) Distribuição da prata; (D) Distribuição do cloro; (E) Distribuição do oxigénio; (F) Distribuição do enxofre.

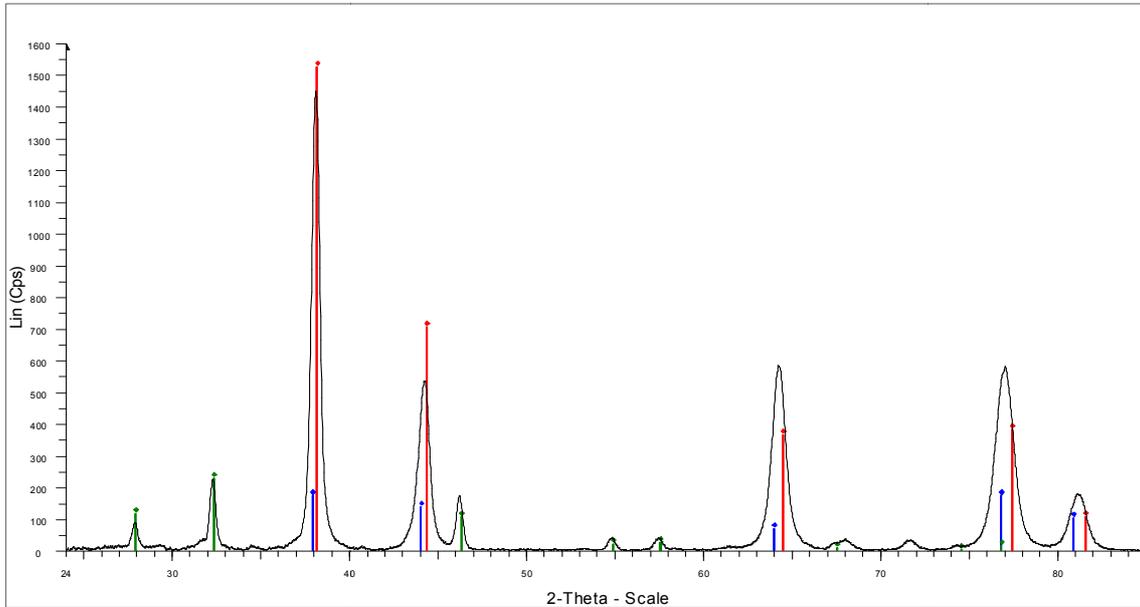




**Figura 34** – Análise EDS no plinto do hostiário da custódia de Alcobaça. (A) Aspeto de zona de alteração da liga metálica e localização das análises; (B) Espectro EDS do ponto 1; (C) Espectro EDS do ponto 2.

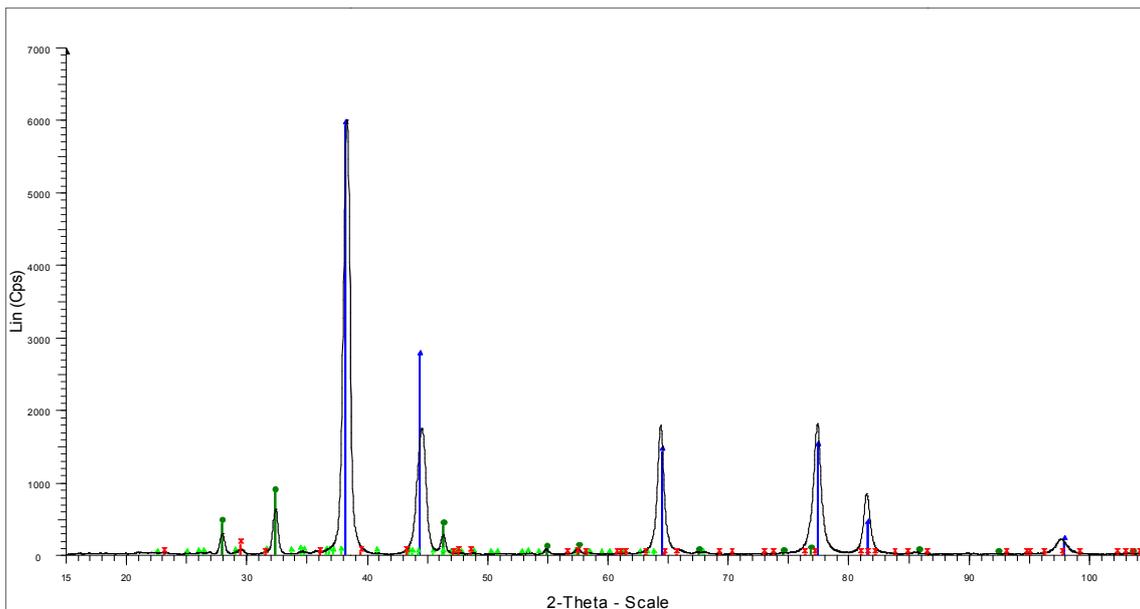
### 3.2.3. Caracterização dos produtos de corrosão por micro-difração de raios-X

Os produtos de corrosão detetados por micro-difração nas peças em estudo foram a clorargirite e a acantite tratando-se, respetivamente, de um cloreto de prata (AgCl) e de um sulfureto de prata (Ag<sub>2</sub>S). Na cruz processional, foi detetada apenas a presença de clorargirite (figura 35 (A)), enquanto que na custódia foram detetadas a clorargirite e uma pequena quantidade de acantite (figura 35 (B) e (C)).



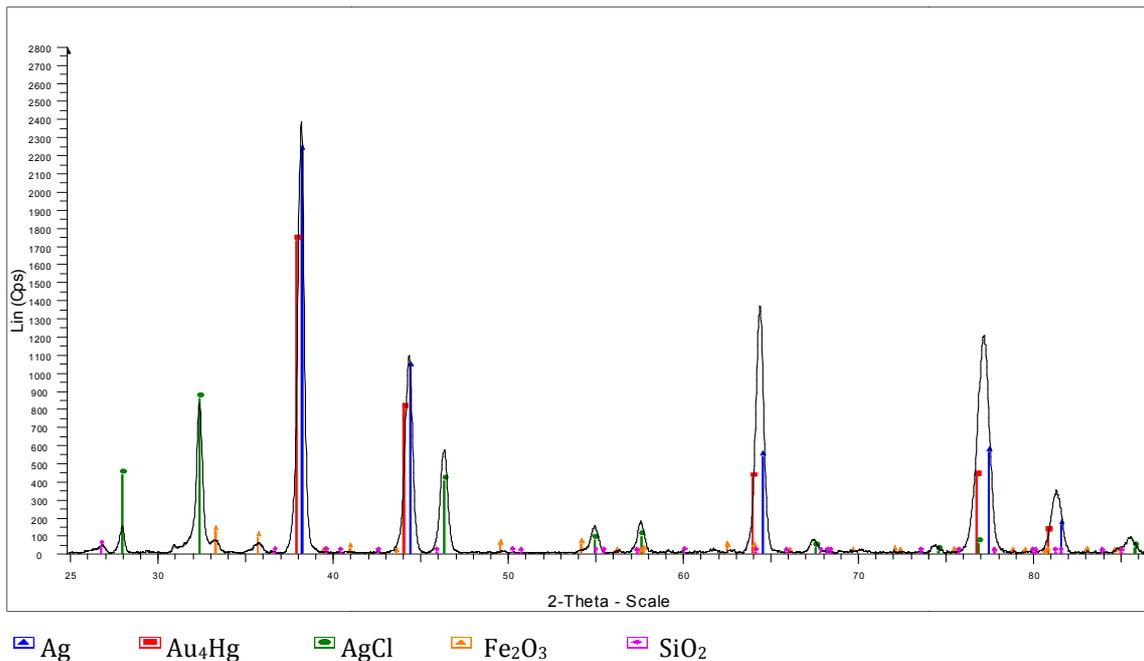
■ Ag   ■ Au<sub>5</sub>Hg   ■ AgCl

(A)



■ Ag   ■ AgCl   ■ CaCO<sub>3</sub>   ■ Ag<sub>2</sub>S

(B)



(C)

**Figura 35** – Difractogramas obtidos na análise aos objetos de prata. (A) Análise ao dourado de decoração da cruz processional; (B) Análise ao Plinto do Hostiário da custódia; (C) Análise à Voluta (Plinto do Hostiário) da custódia.

Os difratogramas obtidos nas diferentes partes das duas peças parecem indicar que a camada de corrosão é formada sobretudo pela clorargirite. Os picos nos difratogramas relativos à acantite são muito pequenos, indicando que este composto se poderá encontrar em quantidades vestigiais.

Este resultado está de acordo com as análises efetuadas ao ambiente, pois não foi possível detetar H<sub>2</sub>S no ar interior das vitrinas do museu, composto que ao reagir com a prata poderia formar a acantite. A formação de clorargirite poderá surgir da reação da prata com cloro que estará presente no ar interior do MNAA, resultante dos aerossóis provenientes do estuário do Tejo.

#### **4. Conclusões e perspectivas futuras**



No âmbito do trabalho foi realizada a monitorização da qualidade do ar interior das salas e das vitrinas do museu. Os níveis de  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  determinados no interior das salas situaram-se entre os valores já registados por outros museus, ainda que dentro dos valores mais elevados. Os níveis de  $\text{NO}_2$  determinados durante o período de amostragem variam entre os  $18.52 \mu\text{g m}^{-3}$  e os  $62.24 \mu\text{g m}^{-3}$ , os níveis de  $\text{O}_3$  variam entre os  $27.96 \mu\text{g m}^{-3}$  e os  $64.93 \mu\text{g m}^{-3}$  e os níveis de  $\text{NH}_3$  tiveram uma variação entre os  $10.13 \mu\text{g m}^{-3}$  e os  $16.85 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Os teores em  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  encontram-se na ordem de grandeza dos já reportados para o ar exterior em Lisboa, indicando a baixa qualidade do ar exterior ao museu e a entrada de ar exterior no museu que é feita sem sistema de contenção da poluição.

O teor em COVs e  $\text{H}_2\text{S}$  no ar das salas do museu monitorizadas encontrava-se ou abaixo do limite de detecção ou de quantificação, dependendo da campanha e do poluente.

No interior das vitrinas abertas, os níveis de  $\text{NO}_2$  determinados durante o período de amostragem situam-se entre  $15.48 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $54.40 \mu\text{g m}^{-3}$ , os níveis de  $\text{O}_3$  entre  $23.52 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $59.55 \mu\text{g m}^{-3}$  e os níveis de  $\text{NH}_3$  entre  $7.46 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $11.57 \mu\text{g m}^{-3}$ . Estes resultados demonstram que o ar interior das vitrinas abertas da sala de ourivesaria se encontra em equilíbrio com o ar das salas que, por sua vez, será largamente influenciado pela qualidade do ar exterior ao museu.

Por outro lado, na vitrina estanque, os níveis de poluentes são bastante diferentes, pois foi possível determinar níveis de tolueno entre  $9.89 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $10.64 \mu\text{g m}^{-3}$  e identificar uma maior quantidade de COVs, que deverão ter origem nos materiais de construção da vitrina, e relativamente aos poluentes inorgânicos, apresentavam teores substancialmente menores e em muitos casos não quantificáveis pelo método analítico implementado. Estes resultados comprovam a estanquicidade da vitrina, que no caso da exposição de objectos em prata, pode de facto ser benéfica. Ainda não foi determinada uma relação directa entre a corrosão da prata e os níveis de COVs, enquanto o papel dos diferentes poluentes inorgânicos monitorizados é mais evidente.

Ao caracterizar quimicamente os dois objetos de prata estudados, foram identificadas duas ligas predominantes: uma com cerca de 95% de prata e 5% de cobre, que caracteriza os elementos que apresentam uma maior sustentabilidade, e outra com cerca de 98% de prata e 2% de cobre.

A utilização de MEV-EDS e a micro-difração de raios-X permitiu identificar por um lado a composição elementar da camada de corrosão e a identificação dos produtos cristalinos. Enquanto a técnica de MEV-EDS sugeria a presença de  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{Ag}_2\text{S}$  na camada de corrosão, apenas  $\text{AgCl}$  e pequenas quantidades de  $\text{Ag}_2\text{S}$  puderam ser identificadas por

difração de raios-X. Este facto sugere que a camada de corrosão seja formada sobretudo por AgCl, mas não invalida a presença de Ag<sub>2</sub>O e Ag<sub>2</sub>S sob a forma de precipitados amorfos.

Relativamente à questão sobre a origem da camada de corrosão levantada pelos conservadores do MNAA, os dados obtidos e a bibliografia consultada não nos permitem concluir que os níveis de poluentes medidos possam justificar a taxa de corrosão dos objetos estudados.

Efetivamente neste estudo não foi efetuada a monitorização do teor de cloretos no ar interior das salas e das vitrinas das salas da ourivesaria do MNAA que é fundamental para o estudo da corrosão da prata. Assim, futuramente, o estudo poderá passar pela recolha de partículas em suspensão presentes nas salas de ourivesaria do museu, com a finalidade de determinar a presença de cloretos, que se espera que estejam em elevada concentração devido à proximidade com o estuário do Tejo.

## **5. Referências bibliográficas**



- [1] Bastos, C., Franco, A., Penalva, L., Soalheiro, J., Maduro, B., Cardoso, M., Candeias, A., Oliveira, M. J. and Guimarães, M. G. (2012) – THESAURUS – A Ourivesaria Sacra da Real Abadia de Alcobaça. A. Coelho Dias, S. A., Lisboa.
- [2] Couto, J. (1938) – A data na legenda da Custódia de Alcobaça. *Boletim da Academia das Belas Artes*, Tomo III. Lisboa.
- [3] Silva, N. V. (1995) – A Ourivesaria no Mosteiro e nos Coutos de Alcobaça. Breves notas para o seu estudo. Arte Sacra nos Antigos Coutos de Alcobaça, Lisboa.
- [4] Correia, V. (1978) – Obras. Vol. V - Estudos monográficos. Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [5] Charta of Vantaa (2000) – Recommendations for a European approach in preventive conservation. Passed on the Vantaa-meeting, September 21-22.
- [6] Krupinska, B., Worobiec, A., Rotondo, G. G., Novakovic, V., Kontozova, V., Ro, C., Grieken R. V. and De Wael, K. (2012) – Assessment of the air quality (NO<sub>2</sub>, SO<sub>s</sub>, O<sub>3</sub> and particulate matter) in the Plantin-Moretus Museum/Print Room in Antwerp, Belgium, in different seasons of the year. *Microchemical Journal* **102**, 49-53.
- [7] Pavlogeorgatos, G. (2003) – Environmental parameters in museums. *Building and Environment* **38**, 1457-1462.
- [8] Uhde, E. and Salthammer, T. (2007) – Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality – A review of recent advances in indoor chemistry. *Atmospheric Environment* **41**, 3111-3128.
- [9] Pavlogeorgatos, G. (2003) – Preservation of material cultural heritage. *Paratiritis Publishing House S. A.*, Thessaloniki, Grécia.
- [10] Salthammer, T. and Uhde, E. (2009) – Organic Indoor Air Pollutants – Occurrence, Measurement, Evaluation. *WILEY-VCH*, second edition, Weinheim.
- [11] Schieweck, A. Lohrengel, B., Siwinski, N., Genning, C. and Salthammer, T. (2005) – Organic and inorganic pollutants in storage rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany. *Atmospheric Environment* **39**, 6098-108.
- [12] Carslaw, N. (2003) – A new detailed chemical model for indoor air pollution. *Atmospheric Environment* **41**, 1164-79.
- [13] Ankersmit, H. A., Tennent, N. H. and Watts, S. F. (2005) – Hydrogen sulfide and carbonyl sulfide in the museum environment – part 1. *Atmospheric Environment* **39**, 695-707.
- [14] Yoon, Y. H. and Brimblecombe, P. (2001) – The distribution of soiling by coarse particulate matter in the museum environment. *Indoor Air* **11**, 232-40.
- [15] Brimblecombe, P. and Yoon, Y. H. (2000) – Contribution of dust at floor level to particle deposit within the Sainsbury Centre for Visual Arts. *Studies in Conservation* **45**, 117-26.
- [16] Nazaroff, W. W., Ligocki, M. P., Salmon, L. G., Cass, G. R., Fall, T., Jones, M. C., Liu, H. I. H. and Ma, T. (1993) – Airborne particles in Museums. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA.

- [17] Bernstein, J. A., Alexis, N., Bacchus, H., Bernstein, L., Fritz, P., Horner, E., Li, N., Mason, S., Nel, A., Oullette, J., Reijula, K., Reponen, T., Seltzer, J., Smith, A and Tarlo, S. M. (2007) – The health effects of nonindustrial indoor air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* **121** number 3, 585-591.
- [18] Blades, N., Oreszczyn, T., Bordass, B. and Cassar, M. (2000) – Guidelines on pollution control in heritage buildings. *The Council for Museums, Archives and Libraries*.
- [19] Tétreault, J. (2003) – Airborne Pollutants in Museums, Galleries and Archives: Risk Assessment, Control Strategies and Preservation Management. Minister of Public Works and Governmental Services, Canada.
- [20] Padfield, T. (1994) – The role of standards and guidelines: are they a substitute for understanding problem or a protection against the consequences of ignorance? in *Durability and Change: The Science, Responsibility, and Cost of Sustaining Cultural Heritage*. John Wiley & Sons, Ltd, London.
- [21] Camuffo, D. and Pagan, E. (2004) – Impact of daily and seasonal temperature and relative humidity cycles on wooden artworks. *6th Indoor Air Quality 2004 Meeting*, Padova, Italy.
- [22] Chen, Z. Y., Liang, D., Ma, G., Frankel, G. S. Allen, H. C. and Kelly, R. G. (2010) – Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric corrosion of bare silver. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **45** number 2, 169-180.
- [23] Yang, C. J., Liang, C. H. and Liu, X. (2007) – Tarnishing of silver in environments with sulphur contamination. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **54** number 1, 21-26.
- [24] Camuffo, D., Sturaro, G. and Valentino, A. (2000) – Showcases: a really effective mean for protecting artworks?. *Thermochimica Acta* **365**, 65-77.
- [25] Shieweck, A. (2009) – Air pollutants in museum showcases – material emissions, influences, impact on artworks. PhD thesis, University of Applied Arts Dresden.
- [26] Sease, C., Selwyn, L. S., Zubiato, S., Bowers, D. F. and Atkins, D. R. (1997) – Problems with coated silver: whisker formation and possible filiform corrosion. *Studies in Conservation* **42**, 1-10.
- [27] Schieweck, A. and Salthammer, T. (2011) – Indoor air quality in passive-type museum showcases. *Journal of Cultural Heritage* **12**, 205-2013.
- [28] Águas, H., Silva, R. J. C., Viegas, M., Pereira, L. Fortunato, E. and Martins, R. (2008) – Study of environmental degradation of silver surface. *Physica Status Solidi c* **5** number 5, 1215-1218.
- [29] Waterhouse, G. I. N., Bowmaker, G. A. and Metson, J. B. (2001) – Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone. *Applied Surface Science* **183**, 191-204.
- [30] Chen, Z. Y., Kelly, R. G., Liang, D., Allen, H. C. and Frankel, G. S. (2008) – Accelerated corrosion testing: Interactions of ozone, UV light, and chloride on the atmospheric corrosion of silver. 214<sup>th</sup> ECS Meeting, San Francisco, USA.
- [31] Dubus, M., Aucouturier, M. and Moignard, B. (2003) – Atmospheric corrosion monitoring on silver in museums. *Indoor Air Quality in Museums and Archives Congress*, November 2003, Norwich, England.

- [32] Leite do Canto, E. and Peruzzo, F. M. (1998) – Módulo de Química – As transformações e reações inorgânicas. *UNO Sistema de Ensino*, 423-445.
- [33] Santana, N. and Portnoi, M. (1999) – Reações Químicas Aspectos Qualitativos. *Interactive Science*, USA.
- [34] Dorain, P. B. and Boggio, J. E. (1986) – The reactions of NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Ag: A surface enhanced Raman scattering and ellipsometric measurement. *The Journal of Chemical Physics* **84**, 135-141.
- [35] Knotkova, D., Kreislova, K., Kreibichova, B. and Kudlacek, I. (2007) – Indoor corrosivity in the National Museum Depository, Prague, the Czech Republic. International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections, 26-28 February 2007, Cairo.
- [36] Dean, S. W. (2005) – Corrosion Tests and Standards – Application and Interpretation. *Robert Baboian*, 2<sup>nd</sup> edition, Baltimore, USA.
- [37] Wang, D. K. W. and Austin, C. C. (2006) – Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. *Anal Bioanal Chem*, Review **386**, 1089-1098.
- [38] Kumar, A. and Viden, I. (2007) – Volatile Organic Compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air. *Environmental Monitoring and Assessment* **131**, 301-321.
- [39] Harper, M. (2000) – Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, Review **885**, 129-151.
- [40] Buekens, A. and Zyaykina, N. N. (2005) – Adsorbents and adsorption processes for pollution control. *Encyclopedia of Life Support Systems*.
- [41] Dettmer, K. and Engewald, W. (2003) – Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. *Chromatographia supplement* **57**, 339-347.
- [42] Radiello® Manual (2011), Sigma-Aldrich, Supelco edition, Centro di Ricerche Ambientali, Padova.
- [43] Kot-Wasik, A., Zabiegata, B., Urbanowicz, M., Dominiak, E., Wasik, A. and Namiesnik, J. (2007) – Advances in passive sampling in environmental studies. *Analytica Chimica Acta* **602**, 141-163.
- [44] Ouyang, G. and Pawliszyn, J. (2007) – Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *Journal of Chromatography A*, Review **1168**, 226-235.
- [45] Website sigmaldrich.com – acesso a 2 de Abril de 2013.
- [46] Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B. and Van Langenhove, H. (2007) – Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A*, Review **1153**, 130-144.
- [47] Santos, F. J. and Galceran, M. T. (2002) – The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in analytical chemistry* **21**, 672-685.
- [48] Helming, D. (1999) – Air analysis by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, Review **843**, 129-146.

- [49] Chaves das Neves, H. J. and Costa Freitas, A. M. (1996) – Introdução à cromatografia gás líquido de alta resolução. *Dias de Sousa Ed.*
- [50] McMaster, M. C. (2008) – GC/MS: a practical user's guide. *John Wiley & sons*, second edition, Hoboken, New Jersey, USA.
- [51] Liang, D., Allen, H. C. and Frankel G. S. (2008) – Atmospheric corrosion of silver. 214<sup>th</sup> Meeting of Electrochemical Society, Phoenix, U.S.A, Abstract 1647.
- [52] Mueller, H. J. (2001) – In vitro tarnish and corrosion of a consolidated silver material for direct filling applications. *Dental Materials* **17**, 60-70.
- [53] Website amptek.com – acesso a 27 de Junho de 2013.
- [54] Garratt-Reed, A. J. and Bell, D. C. (2003) – Energy-Dispersive X-Ray analysis in the Electron Microscope. *BIOS Scientific Publishers Limited*, first edition, Oxford, UK.
- [55] Vaughan, D. (1999) – Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis – An introduction. *NORAN Instruments*, fourth edition, Middleton.
- [56] Artioli, G. (2010) – Scientific methods and cultural heritage. *Oxford University press*, first edition, Oxford, New York.
- [57] Culluty, B. D. (1956) – Elements of X-Ray Diffraction. *Addison-Wesley Publishing Company*, first edition, Reading, Massachusetts.
- [58] Fultz, B. and Howe, J. M. (2008) – Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. *Springer Berlin Heidelberg*, third edition, New York, USA.
- [59] Clearfield, A., Reibenspies, J. H. and Bhuvanesh, N. (2008) – Principles and Applications of Powder Diffraction. *John Wiley and Sons*, first edition, Oxford, UK.
- [60] Estrada, N. M., Garrido, F. M. S., Medeiros, M. E., Machado, S. P. (2005) – Química combinatória de materiais com análise por microdifracção de raios X. Primeira parte: fundamentos. *Química Nova* **28** number 4, 670-677.
- [61] Goodhew, P. J., Humphreys, J. and Beanland, R. (2001) – Electron Microscopy and Analysis. *Taylor & Francis*, third edition, London and New York.
- [62] Egerton, R. F. (2005) – Physical Principles of Electron Microscopy – An introduction to TEM, SEM and AEM. *Springer Science*, first edition, New York, USA.
- [63] CAPCOA Engineering Managers (2011) – Modeling Compliance of the federal 1-hour NO<sub>2</sub> NAAQS. *CAPCOA Guidance Document*, California, USA.
- [64] Lee, M., Chang, M. and Dou, J. (2007) – Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in water at sub-ngl<sup>-1</sup> levels by solid-phase microextraction coupled to cryo-trap gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere* **21**, 1381-1387.
- [65] Saraga, D., Pateraki, S., Papadopoulos, A., Vasilakos, C. and Maggos, T. (2011) – Studying the indoor air quality in three non-residential environments of diferente use: A museum, a printery industry and an office. *Building and Environment* **46**, 2333-2341.
- [66] Agência Portuguesa do Ambiente, Laboratório Referência do Ambiente (2009) – Qualidade do ar em espaços interiores – Um guia técnico. *Agência Portuguesa do Ambiente*, Amadora.
- [67] Website ecocasa.pt – acesso a 17 de Junho de 2013.

- [68] Camuffo, D., Brimblecombe, P., Grieken, R. V., Busse, H. J., Sturaro, G., Valentino, A., Bernardi, A., Blades, N., Shooter, D., De Bock, L., Gysels, K., Wieser, M. and Kim, O. (1999) – Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy. *The Science of the Total Environment* **236**, 135-152.
- [67] Agência Portuguesa do Ambiente (2011) – Avaliação dos níveis de ozono no ar ambiente em Portugal, Verão 2010. *Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora*.
- [68] Salmon, L. G., Cass, G. R., Bruckman, K. and Haber, J. (2000) – Ozone exposure inside museums in the historic central district of Krakow, Poland. *Atmospheric Environment* **34**, 3823-3832.
- [69] López-Aparicio, S., Smolík, J., Maskova, L., Soucková, M., Grontoft, T., Ondrácková, L. and Stankiewicz, J. (2011) – Relationship of indoor and outdoor air pollutants in a naturally ventilated historical building envelope. *Building and Environment* **46**, 1460-1468.



## **Anexos**



## ANEXO A – Procedimento experimental para a quantificação dos poluentes inorgânicos por espectrofotometria de UV/Vis

- **H<sub>2</sub>S**

Procedimento:

- 1 – Adicionar 10 mL de água ao tubo de plástico que contém o cartucho, tapar, e agitar vigorosamente;
- 2 – Adicionar 0.5 mL de solução cloreto de ferro amina, tapar imediatamente e agitar;
- 3 – Esperar 30 minutos e medir a absorvância a 665 nm, usando a água para calibrar o espectrofotômetro a zero.

Reagentes:

- **Solução de ácido sulfúrico** – adicionar 25 mL de ácido sulfúrico concentrado a 10 mL de água e deixar arrefecer.
- **Solução de cloreto de ferro** – dissolver 100g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 40 mL de água.
- **Solução amina** – dissolver 6.75g de N,N-dimetil-p-fenilenodiamina oxalato na solução de ácido sulfúrico. Perfazer esta solução até um litro com ácido sulfúrico-água 1:1 v/v.
- **Solução de cloreto de ferro-amina** – juntar 10 mL da solução de cloreto de ferro a 50 mL de solução amina.

- **NO<sub>2</sub>**

Procedimento:

- 1 – Adicionar 5 mL de água ao tubo de plástico que contém o cartucho e agitar vigorosamente durante 1 minuto;
- 2 – Transferir 0.5mL desta solução para um tubo, juntamente com 5 mL de solução de sulfanilamida. Tapar, agitar e esperar 5 minutos;
- 3 – Adicionar 1 mL de solução NEDA, agitar e esperar 10 minutos;
- 4 – Medir a absorvância das amostras a 537 nm, usando a água para calibrar o espectrofotômetro a zero.

Reagentes:

- **Solução de sulfanilamida** – dissolver 10g de sulfanilamida em 100 mL de HCl concentrado e perfazer até 1L com água.
- **Solução NEDA** – dissolver 250mg de N-(1-naftil)etilendiamina dihidroclorado em 250 mL de água.

- **O<sub>3</sub>**

Procedimento:

- 1 – Retirar a sílica contida no interior do cartucho e colocar no tubo de plástico;
- 2 – Adicionar 5 mL de solução de MBTH, tapar o tubo e agitar vigorosamente. Deixar a reagir durante uma hora, agitando de tempo em tempo;
- 3 – Filtrar a solução através um filtro microporoso, directamente para a célula do espectrofotómetro;
- 4 – Medir a absorvância a 430 nm, usando a água para calibrar o espectrofotómetro a zero.

Reagentes:

- **3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona hidrocloreto (MBTH)** – dissolver 5g em 1L de água e adicionar 5mL de ácido sulfúrico concentrado.

- **NH<sub>3</sub>**

Procedimento:

- 1 – Abrir o tubo de plástico e descartar a tampa de PTFE do cartucho, usando um par de luvas;
- 2 – Adicionar 10 mL de água desionizada. Tapar o tubo de plástico e agitar vigorosamente durante pelo menos 15 segundos;
- 3 – Transferir 1 mL desta solução para outro tubo, juntamente com 0.4 mL de fenol, 0.4 mL de cianoferrato, 5 mL de solução tampão e 1 mL de solução oxidante;
- 4 – Esperar uma hora e de seguida medir a absorvância da solução a 635 nm usando a água para calibrar a espectrofotómetro a zero.

Reagentes:

- **solução tampão** (pH 10.6) – dissolver 1.1g de NaOH e 3.04g de NaHCO<sub>3</sub> em 1L de água.
- **fenol** – dissolver 10g de fenol em 100mL de etanol.
- **cianoferrato** – dissolver 0.5g de pentacianonitrosilferrato de sódio dihidratado (Na<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>5</sub>NO.2H<sub>2</sub>O) em 100 mL de água, e adicionar algumas gotas de NaOH 10%.
- **Solução de oxidante** – hipoclorito de sódio com 1% de cloro activo em NaOH 0.2M.

## ANEXO B – Cromatogramas dos padrões de BTEX e padrão interno obtidos por GC/MS em modo SIM

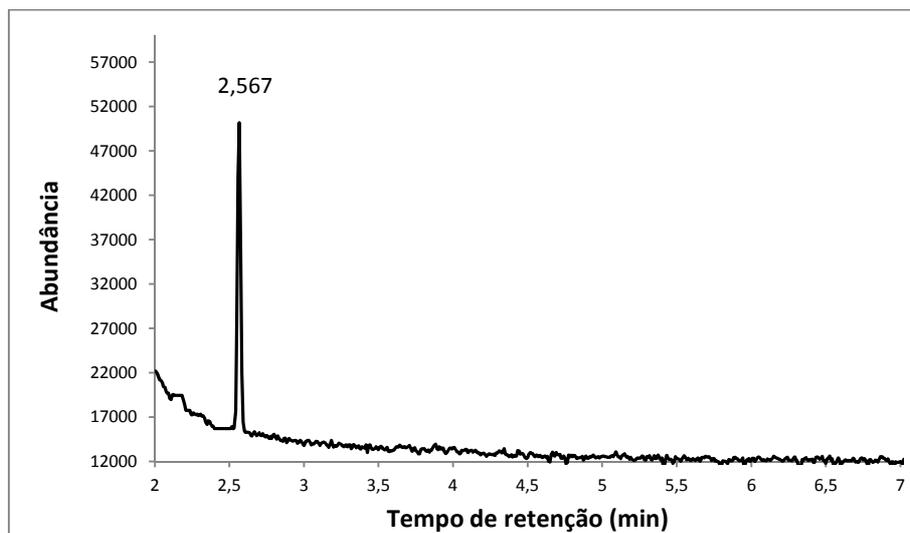


Figura b1 – Cromatograma do padrão de benzeno e respetivo tempo de retenção.

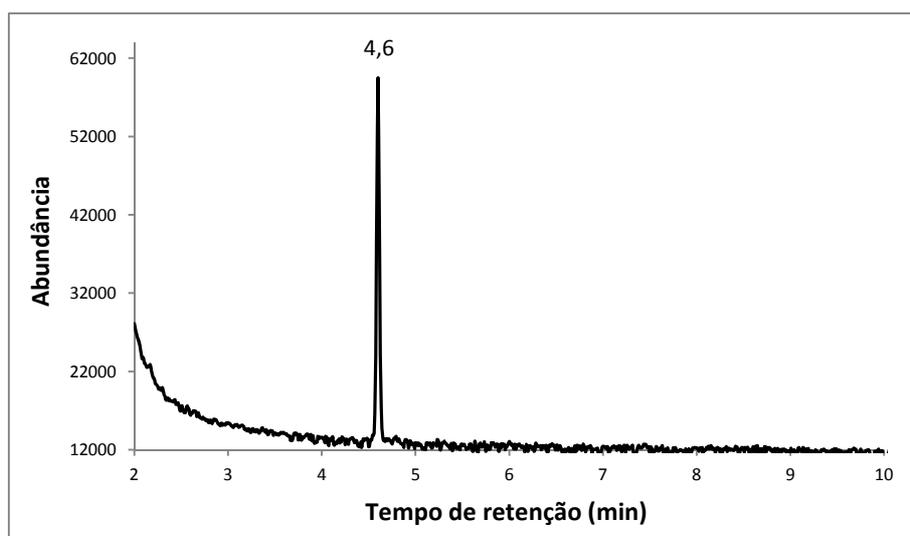
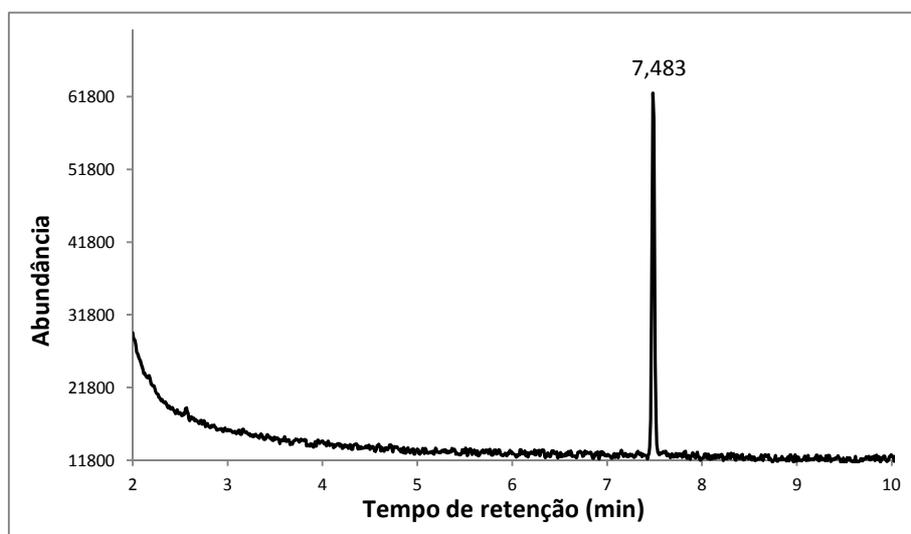
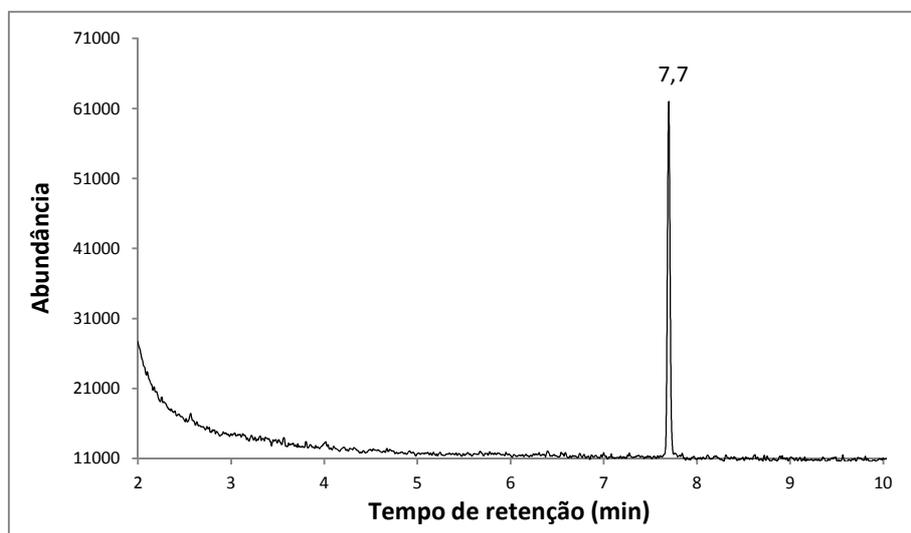


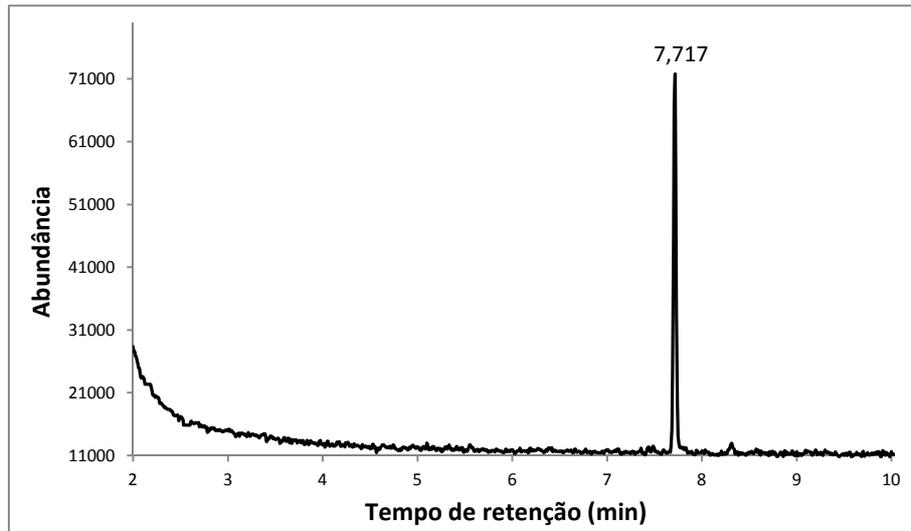
Figura b2 – Cromatograma do padrão de tolueno e respetivo tempo de retenção.



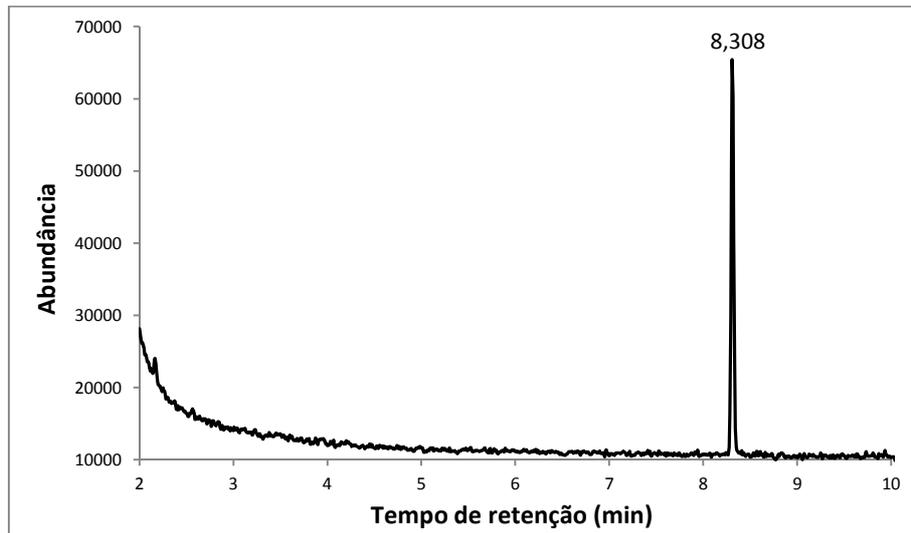
**Figura b3** – Cromatograma do padrão de etilbenzeno e respetivo tempo de retenção.



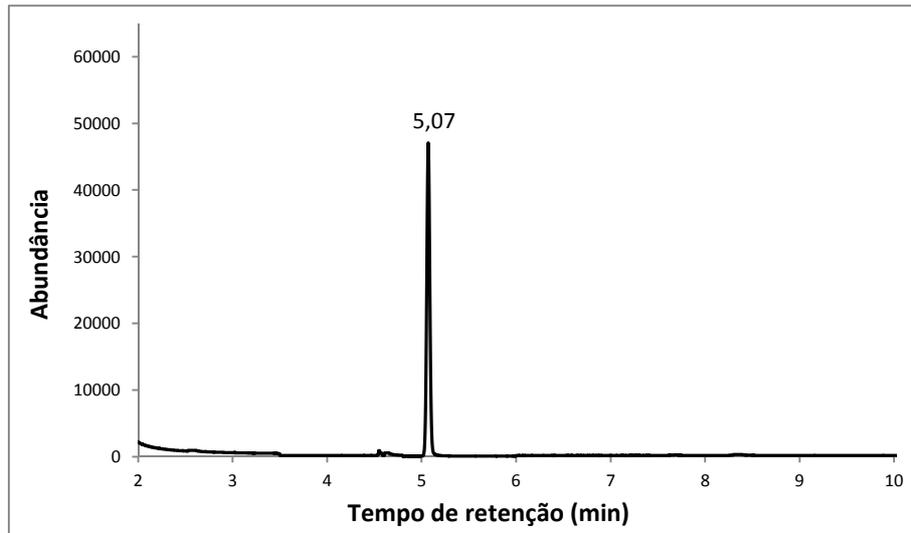
**Figura b4** – Cromatograma do padrão *m*-xileno e respetivo tempo de retenção.



**Figura b5** – Cromatograma do padrão *p*-xileno e respetivo tempo de retenção.



**Figura b6** – Cromatograma do padrão de *o*-xileno e respetivo tempo de retenção.



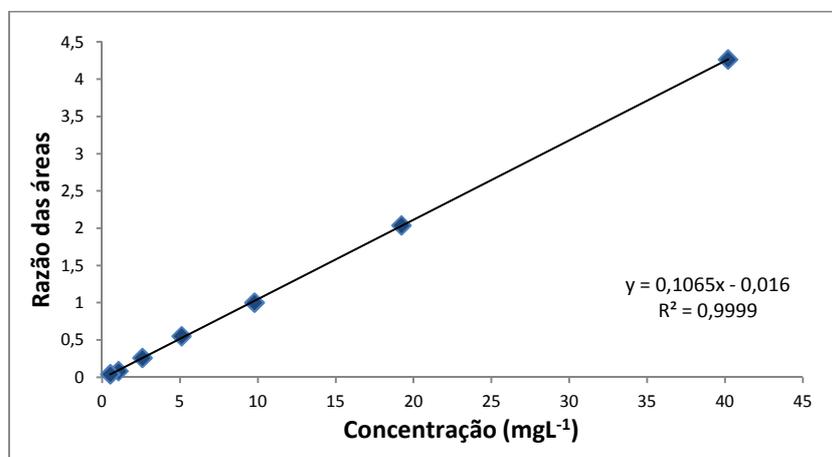
**Figura b7** – Cromatograma do 2-fluorotolueno e respetivo tempo de retenção.

## ANEXO C – Retas de calibração

- **Benzeno**

**Tabela c1** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do benzeno.

Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Razão média das áreas (área benzeno/área PI)	Desvio padrão
40,20	4,275	0,01
19,23	2,039	0,072
9,79	1,002	0,064
5,10	0,553	0,006
2,59	0,260	0,073
1,05	0,084	0,009
0,52	0,042	0,002



**Figura c1** – Reta de calibração do benzeno.

- **Tolueno**

**Tabela c2** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do tolueno.

Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Razão média das áreas (área tolueno/área PI)	Desvio padrão
39,79	5,128	0,025
19,03	2,444	0,067
9,69	1,214	0,029
5,05	0,562	0,010
2,56	0,262	0,016
1,04	0,087	0,002
0,52	0,049	0,002

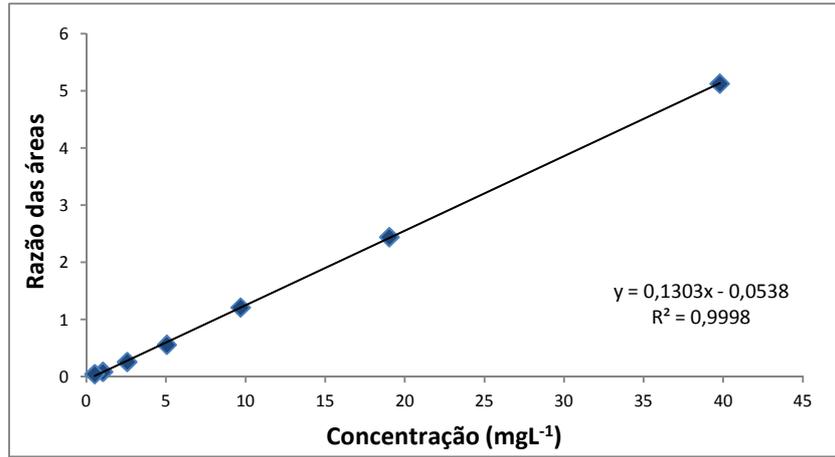


Figura c2 – Reta de calibração do tolueno.

- Etilbenzeno

Tabela c3 – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do etilbenzeno.

Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Razão média das áreas (área etilbenzeno/área PI)	Desvio padrão
39,88	6,471	0,183
19,07	3,054	0,039
9,71	1,518	0,050
5,06	0,792	0,014
2,57	0,395	0,013
1,04	0,111	0,003
0,52	0,064	0,001

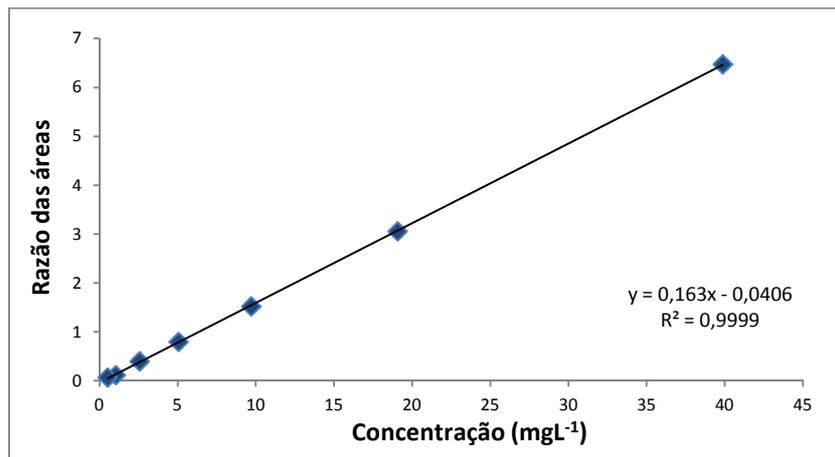
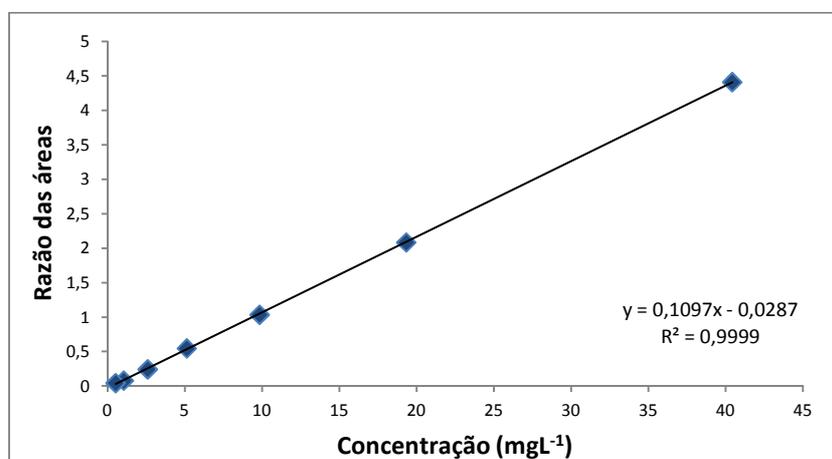


Figura c3 – Reta de calibração do etilbenzeno.

- ***o*-Xileno**

**Tabela c4** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do *o*-xileno.

Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Razão média das áreas (área <i>o</i> -xileno/área PI)	Desvio padrão
40,43	4,412	0,125
19,34	2,086	0,147
9,84	1,037	0,034
5,13	0,549	0,010
2,6	0,245	0,006
1,05	0,081	0,006
0,53	0,046	0,001

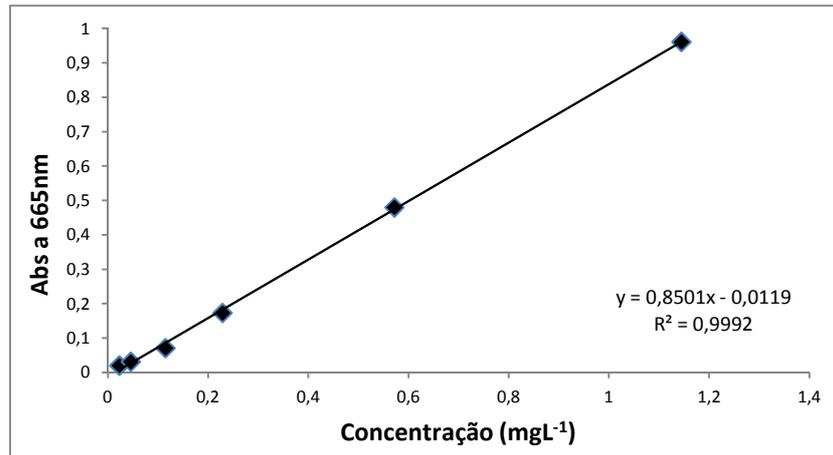


**Figura c4** – Reta de calibração do *o*-xileno.

- **H<sub>2</sub>S**

**Tabela c5** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do H<sub>2</sub>S, para a leitura de amostras recolhidas nas campanhas 1, 2 e 3.

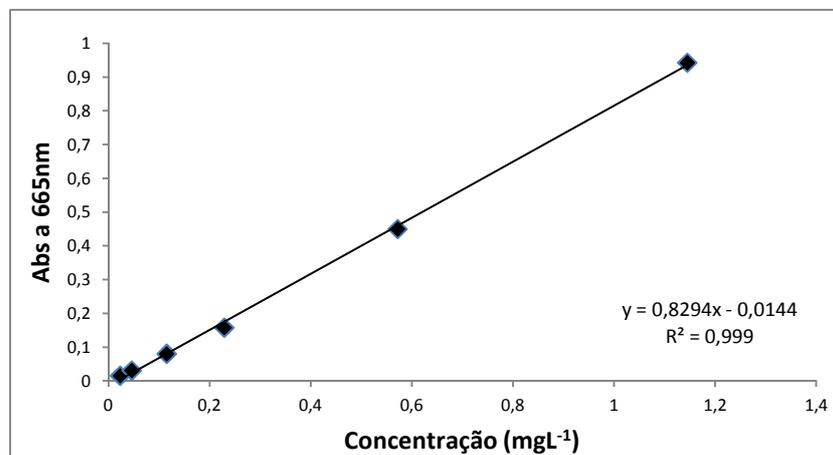
Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Abs a 665nm média	Desvio padrão
1,15	0,961	0,003
0,57	0,480	0,002
0,23	0,174	0,003
0,12	0,071	0,002
0,05	0,032	0,001
0,02	0,021	0,002



**Figura c5** – Retas de calibração do H<sub>2</sub>S para a leitura de amostras recolhidas nas campanhas 1, 2 e 3.

**Tabela c6** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do H<sub>2</sub>S, para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

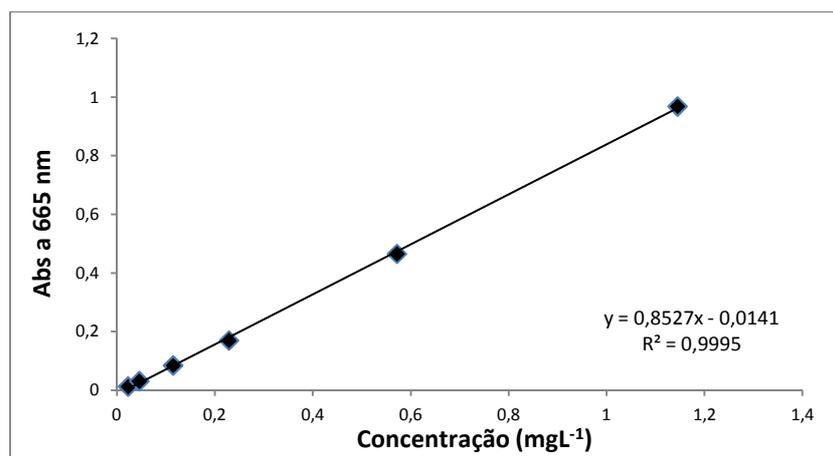
Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Abs a 665nm média	Desvio padrão
1,15	0,943	0
0,57	0,450	0,0005
0,23	0,158	0
0,12	0,081	0,005
0,05	0,031	0,004
0,02	0,016	0,001



**Figura c6** – Retas de calibração do H<sub>2</sub>S para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

**Tabela c7** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do H<sub>2</sub>S, para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.

Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Abs a 665nm média	Desvio padrão
1,15	0,968	0,0006
0,57	0,465	0,0011
0,23	0,169	0,0006
0,12	0,085	0,0006
0,05	0,031	0,0017
0,02	0,013	0,0006

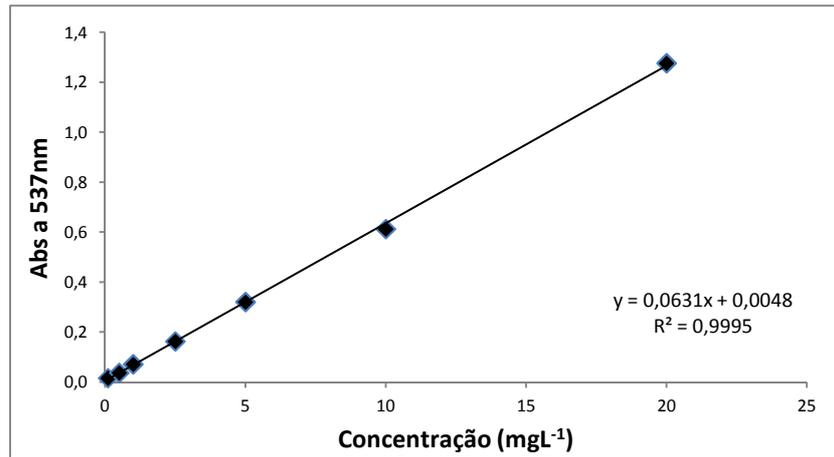


**Figura c7** – Reta de calibração do H<sub>2</sub>S para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.

- NO<sub>2</sub>

**Tabela c8** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do NO<sub>2</sub>, para a leitura de amostras recolhidas nas campanhas 1, 2 e 3.

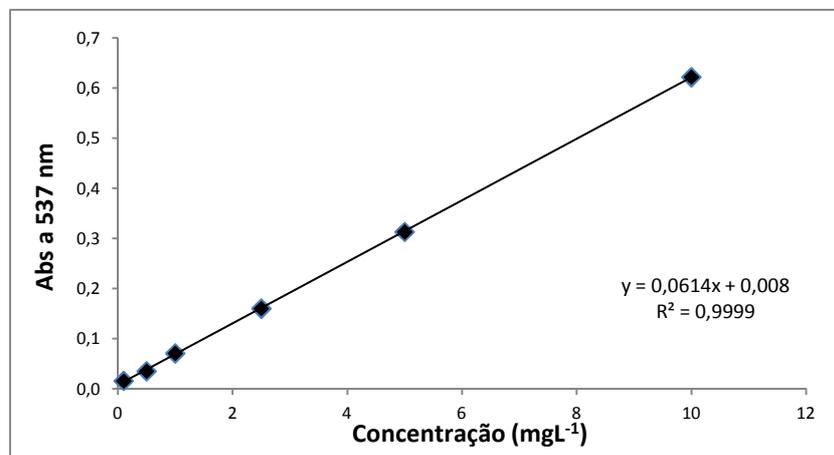
Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Abs a 537nm média	Desvio padrão
20	1,277	0,018
10	0,613	0,0007
5	0,321	0,003
2,5	0,163	0,001
1	0,072	0,0009
0,5	0,037	0,0004
0,1	0,016	0,002



**Figura c8** – Retas de calibração do NO<sub>2</sub> para a leitura de amostras recolhidas nas campanhas 1, 2 e 3.

**Tabela c9** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do NO<sub>2</sub>, para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

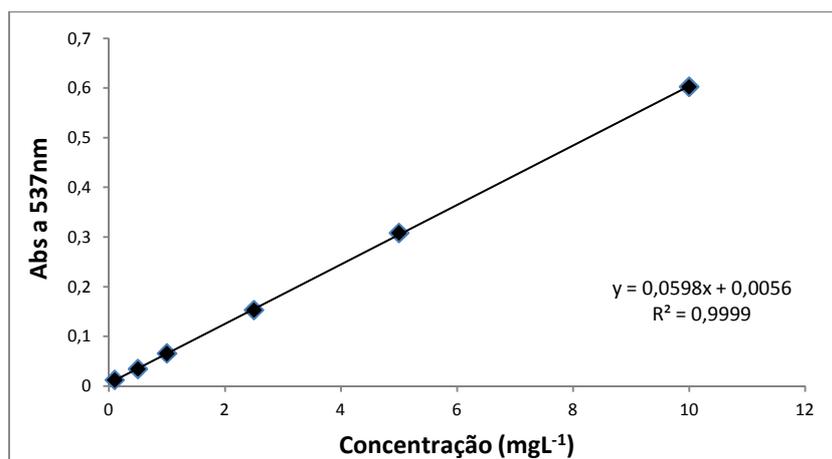
Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Abs a 537nm média	Desvio padrão
10	0,622	0,0004
5	0,314	0,001
2,5	0,161	0,0004
1	0,071	0,0004
0,5	0,036	0,0004
0,1	0,016	0,0004



**Figura c9** – Retas de calibração do NO<sub>2</sub> para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

**Tabela c10** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do NO<sub>2</sub>, para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.

Concentração (mgL <sup>-1</sup> )	Abs a 537nm média	Desvio padrão
10	0,603	0,001
5	0,308	0,004
2,5	0,153	0
1	0,066	0,0006
0,5	0,034	0,0006
0,1	0,012	0,002

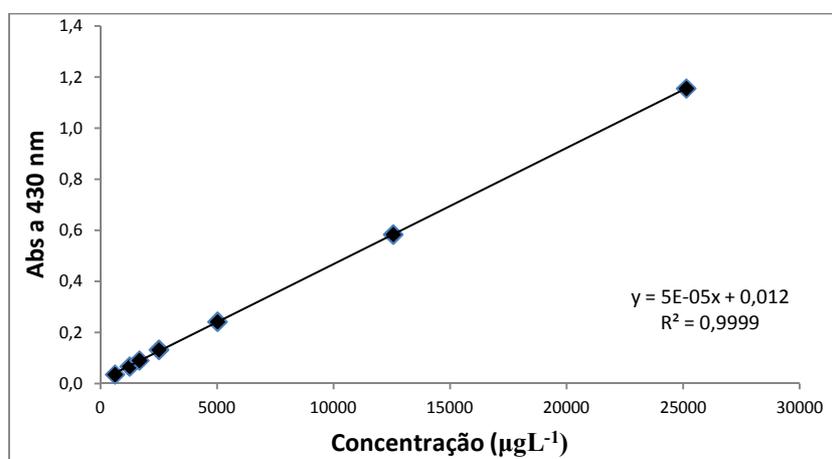


**Figura c10** – Reta de calibração do NO<sub>2</sub> para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.

- O<sub>3</sub>

**Tabela c11** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do O<sub>3</sub>, para a leitura de amostras recolhidas nas campanhas 1, 2 e 3.

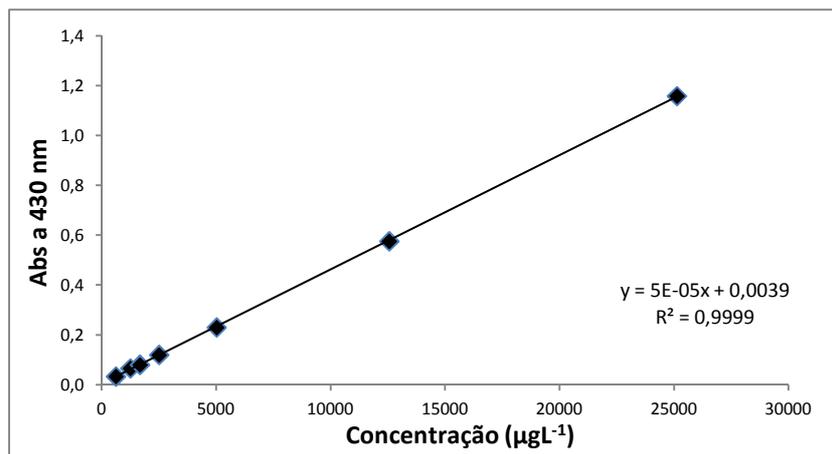
Concentração ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Abs a 430nm média	Desvio padrão
25132,8	1,156	0,004
12566,4	0,584	0,001
5026,56	0,242	0,001
2513,28	0,132	0,003
1675,52	0,090	0,005
1256,64	0,067	0,0006
628,32	0,035	0,002



**Figura c11** – Reta de calibração do O<sub>3</sub> para a leitura de amostras recolhidas nas campanhas 1, 2 e 3.

**Tabela c12** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do O<sub>3</sub>, para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

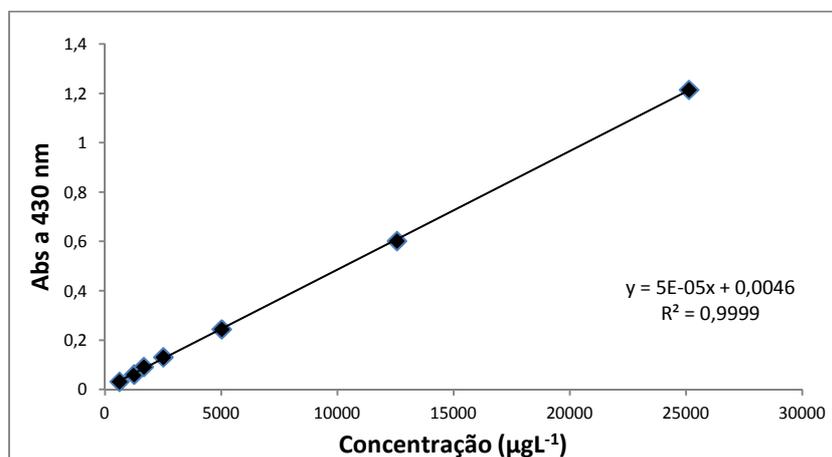
Concentração ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Abs a 430nm média	Desvio padrão
25132,8	1,159	0,0006
12566,4	0,576	0,002
5026,56	0,230	0,002
2513,28	0,120	0,003
1675,52	0,080	0,002
1256,64	0,066	0,003
628,32	0,033	0,002



**Figura c12** – Reta de calibração do O<sub>3</sub> para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

**Tabela c13** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do O<sub>3</sub>, para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.

Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	Abs a 430nm média	Desvio padrão
25132,8	1,215	0,0005
12566,4	0,602	0,001
5026,56	0,244	0,002
2513,28	0,131	0,001
1675,52	0,092	0,0006
1256,64	0,061	0,001
628,32	0,032	0,001

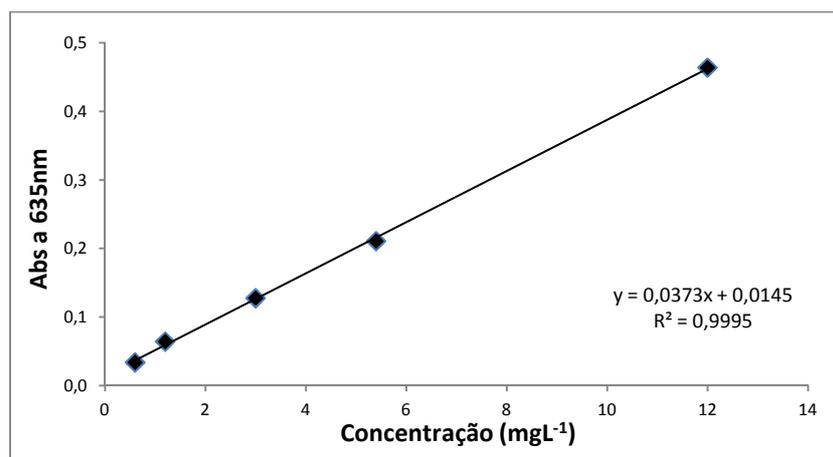


**Figura c13** – Reta de calibração do O<sub>3</sub> para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.

- $\text{NH}_3$

**Tabela c14** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do  $\text{NH}_3$ , para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

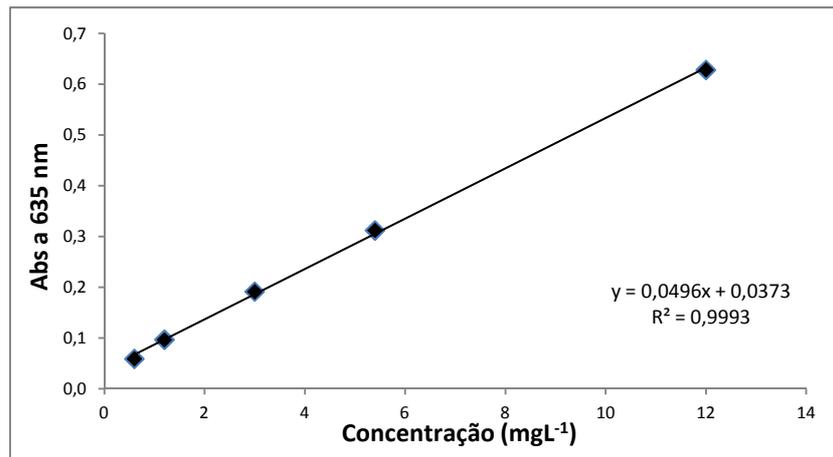
Concentração ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Abs a 635nm média	Desvio padrão
12	0,464	0,0007
5,4	0,211	0,001
3	0,128	0,0004
1,2	0,064	0,0004
0,6	0,034	0,001



**Figura c14** – Reta de calibração do  $\text{NH}_3$  para a leitura de amostras recolhidas na campanha 4.

**Tabela c15** – Valores obtidos para a construção da reta de calibração do  $\text{NH}_3$ , para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.

Concentração ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Abs a 635nm média	Desvio padrão
12	0,628	0,0004
5,4	0,312	0,002
3	0,191	0,001
1,2	0,097	0,002
0,6	0,059	0,001



**Figura c15** – Reta de calibração do  $\text{NH}_3$  para a leitura de amostras recolhidas na campanha 5.