

# IMPACTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MICROAMBIENTES EM BENS CULTURAIS: OS CASOS DO MAC-USP E DO MUSEU DO ORATÓRIO, MG

**THIAGO SEVILHANO PUGLIERI**, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, PELOTAS, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL.

Químico com mestrado e doutorado em físico-química, envolvendo investigações voltadas a bens culturais. Professor no Departamento de Museologia, Conservação e Restauro da Universidade Federal de Pelotas. E-mail: [tspuglieri@gmail.com](mailto:tspuglieri@gmail.com).

**ARIANE SOELI LAVEZZO**, MUSEU DE ARTE CONTEMPORÂNEA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, SÃO PAULO, SÃO PAULO, BRASIL.

Historiadora com especialização em conservação e restauro de bens culturais. Especialista em conservação e restauro de pintura e escultura no Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo. E-mail: [arianelavezzo@yahoo.com.br](mailto:arianelavezzo@yahoo.com.br).

As discussões aqui apresentadas se referem a pesquisas realizadas com suporte financeiro da FAPESP, em período no qual o autor correspondente fazia mestrado em doutorado no Instituto de Química da USP.

**DOI**

<http://dx.doi.org/10.11606/issn.1980-4466.v0i23p226-244>

## **IMPACTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MICROAMBIENTES EM BENS CULTURAIS: OS CASOS DO MAC-USP E DO MUSEU DO ORATÓRIO, MG**

THIAGO SEVILHANO PUGLIERI, ARIANE SOELI LAVEZZO

### **RESUMO**

Bens culturais materiais, sejam eles móveis ou imóveis, são constituídos por matéria, que é passível de sofrer processos de degradação. Esses processos levam à perda de informações materiais e imateriais e geralmente são decorrentes de reações químicas ou processos físicos, associados ou não à presença de micro-organismos. Eles dependem, além da composição química e da estrutura física do bem, das características do ambiente e/ou microambiente que os cercam. Considerando isso, portanto, e na temática do seminário “Ciência da conservação e o uso de ferramentas de caracterização química, física e biológica de bens culturais”, este artigo trata de como o uso de técnicas de caracterização pode ser feito para avaliar o impacto da composição de microambientes a bens culturais e de como essa avaliação pode auxiliar em sua preservação, utilizando-se de dois estudos de caso.

### **PALAVRAS-CHAVE**

Microambientes. Bens culturais. Conservação preventiva.

## **THE IMPACT OF MICROENVIRONMENTAL CHEMICAL COMPOSITION IN CULTURAL HERITAGE: THE CASE STUDIES OF MAC-USP AND MUSEU DO ORATÓRIO, MG**

THIAGO SEVILHANO PUGLIERI, ARIANE SOELI LAVEZZO

### **ABSTRACT**

Movable or immovable cultural heritage is composed by matter, which is susceptible to degradation processes. These processes lead to material and immaterial losses and they are generally related to chemical reactions or physical processes, associated or not with the presence of microorganisms. They depend, in addition to the object's chemical composition and physical structure, on their environmental and/or microenvironmental characteristics. Considering this, in the context of the seminar "Conservation science and the use of chemical, physical and biological characterization techniques for cultural heritage", and using two case studies, this work aimed at discussing how characterization techniques can be used to evaluate the impact of microenvironmental composition on cultural heritage, and how this evaluation can be used for its better preservation.

### **KEYWORDS**

Microenvironment. Cultural Heritage. Preventive Conservation.

## 1 INTRODUÇÃO

Em outubro de 2016 o Centro de Preservação Cultural da Universidade de São Paulo (CPC-USP) e a Pró-Reitoria de Cultura e Extensão da USP, junto da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da USP (EACH-USP) e do Departamento de Museologia, Conservação e Restauração da Universidade Federal de Pelotas (DMCOR-UFPel), realizaram o seminário “Ciência da conservação e o uso de ferramentas de caracterização química, física e biológica de bens culturais”<sup>1</sup>, com a participação de aproximadamente 172 profissionais e estudantes de diversas áreas do conhecimento.

Além das apresentações e discussões conduzidas na ocasião, decidiu-se pelo convite aos palestrantes para publicação de suas contribuições ao evento, sendo o caso deste texto. Este artigo trata, portanto, com o auxílio de dois estudos de caso, de como o uso de técnicas de caracterização pode ser feito para avaliar o impacto da composição de microambientes em bens culturais e de como essa avaliação pode auxiliar na preservação desses bens. Ressalta-se, contudo, que este trabalho teve por objetivo apenas compartilhar a experiência de dois estudos de caso já publicados na íntegra (DE FARIA, PUGLIERI, SOUZA, 2013; PUGLIERI et al., 2016), não sendo foco conduzir revisão sobre o tema.

1. Ver <<http://www.usp.br/imprensa/?p=58932>. Acessado em 29 de Março de 2017.>

## 2 MICROAMBIENTES E A DEGRADAÇÃO DE BENS CULTURAIS MATERIAIS

Bens culturais materiais, sejam eles móveis ou imóveis, são constituídos por matéria, ou seja, átomos e moléculas que são passíveis de sofrerem processos de degradação. Esses processos levam à perda de informações materiais e imateriais e geralmente são decorrentes de reações químicas ou processos físicos, podendo estar associados ou não à presença de micro-organismos. Eles dependem, portanto, da composição química do bem, de sua estrutura física e das características do ambiente que o cerca. As características ambientais comumente consideradas são poluentes atmosféricos (tanto a natureza quanto a concentração), temperatura e umidade relativa (variações e valores absolutos), índices de radiação eletromagnética (valores absolutos e tempo de exposição, sendo frequentemente consideradas as regiões do visível, ultravioleta e infravermelho) e presença de microrganismos. É notório, com isso, o forte caráter interdisciplinar em ações que visam a evitar processos de degradação, ou seja, que visam a preservar os bens culturais; sem ainda considerar ações legais e de gestão.

Especificamente sobre os ambientes, os mesmos são comumente divididos em internos, como interiores de museus e arquivos, e externos, como os seus respectivos exteriores. Há também a existência de microambientes, que se diferenciam dos ambientes internos e externos não só pela terminologia, mas também, comumente, pelas suas propriedades físicas e químicas, sendo que sua definição depende de um dado referencial, sem limitar-se a dimensões micro ou milimétricas. O interior de um mostruário de vidro em uma sala de um museu, por exemplo, pode ser considerado um microambiente se a sala como um todo for considerada o ambiente, da mesma forma que uma pequena porção no interior de uma obra de arte pode ser considerada um microambiente dentro do ambiente maior. Vale a pena ressaltar que muitas vezes tanto a composição química quanto a concentração dos poluentes, bem como valores e variações de umidade relativa, temperatura e luminosidade, podem ser mais agressivos no microambiente do que em seu ambiente. Uma discussão mais detalhada sobre o conceito de microambiente em língua portuguesa pode ser obtida em *Microambientes e a conservação de bens culturais* (CAVICCHIOLI, 2014).

Tanto para ambientes internos quanto para externos, estudos voltados especificamente para a conservação, e especialmente para a conservação preventiva, têm atraído cada vez mais interesse, sendo muitos dos trabalhos apresentados durante encontros do grupo *Indoor Air Quality in Archives and Museums Group* (IAQ)<sup>2</sup>. No caso dos ambientes internos, além dos poluentes encontrados em seu exterior, é comum a presença de poluentes específicos e de maiores concentrações de determinados poluentes (formaldeído, ácido fórmico e ácido acético, por exemplo), fato este que se deve aos ambientes interno e externo apresentarem distintas fontes de poluição e conformações que favoreçam confinamento ou espalhamento dos poluentes.

Quando se fala em poluentes atmosféricos, segundo a Resolução CONAMA Nº 3 de 28/06/1990, está-se falando de

[...] qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CETESB, 2009).

Tais poluentes podem ser classificados como primários (aqueles liberados diretamente pelas fontes de emissão, como CO, NO<sub>2</sub> e formaldeído) ou secundários (aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes e/ou constituintes naturais na atmosfera, como o O<sub>3</sub>) (CETESB, 2009).

Os poluentes comumente encontrados em ambientes externos são (CETESB, 2009):

- material particulado, com origem como em processos de combustão, poeira, queima de biomassa e fontes naturais como pólen e solo;
- dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), com origem como em processos de queima de óleo combustível, refinaria de petróleo e veículos a diesel;
- dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), com origem como em processos

2. IAQ (*Indoor Air Quality in Archives and Museums Group*) Disponível em: <<http://iaq.dk/iaq.htm>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

de combustão envolvendo veículos automotores e processos industriais;

- monóxido de carbono (CO), com origem como em combustão incompleta em veículos automotores;
- ozônio, que é geralmente produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre  $\text{NO}_x$  e compostos orgânicos voláteis.

Em ambientes internos, além dos poluentes citados para ambientes externos, comumente são encontrados:

- ácido fórmico, liberado em grande parte pela madeira, produtos industrializados à base de madeira e seus compósitos, tintas, adesivos, vernizes, selantes e alguns silicones (THICKETT; LEE, 2004);
- ácido acético, liberado essencialmente pelas mesmas fontes de ácido fórmico (THICKETT; LEE, 2004);
- formaldeído, emitido por materiais que apresentam em sua composição resinas como ureia-formaldeído (alguns derivados de madeira, colas, adesivos, alguns papéis e carpetes) (PIRES; CARVALHO, 1999), fumaça de tabaco (LI et al., 2002), alguns materiais de revestimento (como tintas e vernizes) (SALTHAMMER; MENTESE; MARUTZKY, 2010.), madeira e seus compósitos (THICKETT; LEE, 2004), além de produtos que contenham formaldeído;
- acetaldeído, acetona e glutaraldeído (PIRES; CARVALHO, 1999).

Problemas de degradação de bens culturais associados a fatores ambientais são conhecidos há séculos, sendo que, por exemplo, houve relato da ação de poluentes carbonílicos em bens culturais já em 1899 (IAP, 1998; RYHL-SVENDSEN, 2006). No entanto, essa ação causa sérios danos ainda nos dias atuais. Para ressaltar a importância e necessidade de controle ambiental para preservação patrimonial podemos avaliar, por exemplo, os resultados de uma pesquisa representando mais de 30 mil instituições (HERITAGE PRESERVATION, 2005; RYHL-SVENDSEN, 2006), na qual se mostrou que a mais urgente necessidade de instituições dos EUA é o controle ambiental. Na época, 2005, observou-se que 47% dessas institui-

ções têm apresentado alguma degradação nas coleções devido à poluição atmosférica.

Há de se considerar que o efeito de poluentes atmosféricos depende frequentemente de outros fatores ambientais, como temperatura e umidade relativa, sendo um processo sinérgico. Além disso, os próprios valores absolutos e oscilações de temperatura e umidade relativa, bem como luminosidade, podem promover processos de degradação bastante severos, mesmo na ausência de poluentes.<sup>3</sup>

De qualquer forma, várias estratégias têm sido adotadas para evitar ou minimizar o efeito ambiental sobre os bens culturais, considerando os fatores ambientais separadamente ou em sinergia. Uma vez que os processos de degradação dependem tanto da composição química e física dos bens culturais quanto dos ambientes e microambientes que os cercam, ou dos microambientes que os bens contêm, as estratégias baseiam-se normalmente no monitoramento e na caracterização tanto do ambiente quanto do próprio bem. Ambos os procedimentos (monitoramento e caracterização) são acompanhados pela investigação e pelo entendimento de processos de degradação e desenvolvimento de novas tecnologias para monitorar agressividades ambientais (BACCI et al., 2008; NIKLASSON, JOHANSSON, SVENSSON, 2008; TETREAULT, 2003; PUGLIERI, DE FARIA, CAVICCHIOLI, 2014; NIKLASSON, JOHANSSON, SVENSSON, 2007). É considerando isso, portanto, e dentro do Seminário “Ciência da conservação e o uso de ferramentas de caracterização química, física e biológica de bens culturais”, que este trabalho tem por objetivo discutir como o uso de ferramentas de caracterização pode ser feito para compreender o impacto da composição química de microambientes em bens culturais, permitindo a proposição de estratégias mais adequadas para sua conservação e restauração. A seguir, dois estudos de caso selecionados são abordados.

3. Como este artigo não visa a uma revisão profunda sobre o tema, deixa-se recomendação de textos introdutórios sobre o assunto. Disponível em inglês: <<http://canada.pch.gc.ca/eng/1444330943476>>. Disponível em espanhol: <<http://www.cnrc.cl/611/w3-article-56500.html>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

### 3 CONSERVAÇÃO DE ESCULTURA POLICROMADA DE PB DO MUSEU DO ORATÓRIO, OURO PRETO, MG

Este estudo de caso, bem como seus resultados, já foi publicado na íntegra em artigo especializado da área de química, (DE FARIA; PUGLIERI; SOUZA, 2013) sendo que aqui o mesmo é exposto de maneira mais didática e objetiva, enfatizando questões de interesse mais prático do profissional conservador-restaurador brasileiro. Desta forma, detalhes sobre referências e discussões podem ser obtidos no texto completo.

Como tantos outros museus, o Museu do Oratório, da cidade de Ouro Preto, MG, se deparou com um processo acelerado de degradação em seu acervo e, neste caso, as peças em questão eram pequenas esculturas policromadas de chumbo (elemento químico representado pela sigla Pb, na Química), com dimensões de aproximadamente 17 x 10 x 10 cm (Figura 1). O Museu, em pouco tempo, observou o aparecimento de um material branco encobrendo as superfícies das esculturas, como mostra a Figura 1, as quais eram expostas dentro de mostruários de vidro.

FIGURA 1

Esculturas policromadas de chumbo do Museu do Oratório (Ouro Preto, MG, Brasil), nas quais as áreas brancas correspondem a produtos de degradação. Fonte: DE FARIA; PUGLIERI; SOUZA, 2013.



Após constatação do processo de degradação, a equipe do Museu procurou por auxílio de especialistas da ciência da conservação, na tentativa de elucidar possíveis causas e de se obterem possíveis estratégias de conservação-restauração. Numa avaliação prévia feita pelos cientistas, duas prováveis causas foram elencadas: desenvolvimento de micro-organismos ou corrosão metálica. Após uma cuidadosa análise com o auxílio de um estereomicroscópio, eliminou-se a possibilidade da presença de micro-organismos, uma vez que estes usualmente têm estruturas morfológicas particulares que geralmente se diferenciam daquelas apresentadas por produtos de corrosão. Neste sentido, portanto, surgiu a necessidade de averiguar a possibilidade de o material branco ser um produto de corrosão metálica.

Com o objetivo de averiguar a presença de um processo de corrosão, fez-se necessário então identificar a natureza química do material branco, o que incluiu a necessidade de escolher a(s) técnica(s) de caracterização que pudesse(m) gerar resultados satisfatórios para o objetivo em questão. As técnicas de caracterização a serem usadas em bens culturais devem, ideal e particularmente, ser não invasivas, não destrutivas, inequívocas, apresentar alta sensibilidade e seletividade e, em alguns casos, apresentar elevada resolução espacial, permitindo a obtenção de imagens químicas.

Neste caso, com conhecimentos prévios sobre a reatividade de Pb metálico em ambientes internos, sabe-se que comumente os produtos de corrosão são formiatos (baseados no íon  $\text{HCOO}^-$ ), acetatos (baseados no íon  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) e carbonatos (baseados no íon  $\text{CO}_3^{2-}$ ) de chumbo (NIKLISSON, JOHANSSON, SVENSSON, 2008; TETREAULT, 2003; PUGLIERI, DE FARIA, CAVICCHIOLI, 2014). Esses compostos estão frequentemente presentes como misturas na camada de corrosão, de modo que para identificar com precisão sua natureza química se faz necessário o uso de técnicas de caracterização que sejam, especialmente, de caracterização molecular, não destrutiva e de elevada resolução espacial, que é o caso da microscopia Raman ( $\mu$ -Raman). Com isso, optou-se, portanto, por utilizar a  $\mu$ -Raman, mas complementada pela espectroscopia de difração de raios X (XRD), pela espectroscopia de absorção no infravermelho acoplada a acessório de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e pela microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de dispersão de raios X (SEM-EDX).

A alta resolução espacial, ou seja, a capacidade de investigar áreas muito pequenas, foi escolhida para permitir a identificação individual dos compostos misturados no material branco. A condição de caracterização molecular (agora imaginando uma mistura de formiatos com carbonatos, para exemplificar) foi escolhida em vez da elementar pelo fato de que a última nos diria apenas que a mistura apresenta os elementos químicos C, O e Pb, sem dizer quais são as moléculas presentes. Neste caso, a elementar não permitiria identificar, por exemplo, se a mistura é composta por carbonatos e formiatos ou por carbonatos e acetatos, uma vez que acetatos possuem os mesmos elementos químicos dos formiatos. Técnicas de caracterização moleculares, por outro lado, geralmente produzem resultados que permitem afirmar com exatidão qual o tipo de molécula presente. A não destrutividade foi escolhida pelo fato de os bens culturais serem únicos e insubstituíveis e pelo fato de podermos analisar novamente as amostras num futuro próximo, caso necessário. Destaca-se que se optou pela remoção de amostras do material branco para investigação em equipamento de bancada, sendo suas dimensões na ordem de poucos micrômetros. Vale ressaltar que o uso de equipamentos de bancada ou transportáveis, bem como a remoção ou não de amostras e a escolha do tipo de técnica dependem das perguntas a serem respondidas, assim como de outros fatores relacionados à obra e a sua instituição mantenedora.

Após a conclusão das análises de caracterização, pôde-se concluir que o material branco era realmente um produto de corrosão formado por uma mistura de formiato de Pb ( $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ ) com carbonato de Pb ( $\text{PbCO}_3$ ). A grande questão, neste ponto, é: como esses resultados podem ajudar na conservação-restauração da obra?

Pesquisas básicas em química têm mostrado que formiatos de Pb são gerados comumente pela presença de ácido fórmico ou formaldeído (TETREAULT, 2003; (PUGLIERI et al., 2007). Sabendo-se disso, é necessário então identificar as possíveis fontes desses poluentes no microambiente das esculturas (o mostruário, neste caso) para barrar o processo de degradação. A presença comum desses poluentes, como já destacado, se associa à presença de madeira e seus derivados, no entanto, o mostruário que abrigava as esculturas era feito de vidro com uma base de aço recentemente pintada com tinta automotiva. Com isso, portanto, considera-

ram-se duas possíveis fontes de poluentes: compostos orgânicos voláteis liberados pelo processo de cura da tinta usada na base do mostruário ou pelo produto limpa-vidros usados para manutenção do mostruário (destaca-se que até 2009 o formaldeído era empregado como agente conservante em produtos de limpeza).

Após identificar possíveis agentes envolvidos no processo de degradação, conduziram-se simulações ambientais de modo a verificar se algum deles poderia de fato estar levando à corrosão das esculturas. Foge do escopo deste texto esmiuçar os procedimentos experimentais, no entanto, vale ressaltar que pequenos pedaços de Pb metálico foram expostos em atmosferas contendo elevada umidade relativa e pequenas quantidades de produtos de limpeza do tipo limpa-vidro ou da própria tinta usada pelo Museu para pintar a base do mostruário. Foram usados, neste caso, dois produtos comerciais do tipo limpa-vidro e outro, vendido no mercado informal. Após caracterizar-se os produtos de corrosão formados nas superfícies dos pedaços de Pb metálico, identificou-se a produção de formatos e carbonatos de Pb apenas naqueles pedaços expostos à tinta usada pelo Museu e ao produto limpa-vidros do mercado informal.

Tem-se, com isso, que potencialmente a tinta utilizada pelo Museu estava ocasionando o processo acelerado de degradação durante seu processo de cura. Destaca-se, contudo, que a liberação de compostos voláteis durante esses processos tendem a diminuir com o passar do tempo, de modo que seu uso e aplicação devem ser feitos sob rigorosos critérios. De forma mais geral, os resultados utilizando-se de técnicas de caracterização trazem informações pontuais bastante importantes para o Museu, que são:

1. A tinta utilizada para pintar a base de aço do mostruário é o fator que provavelmente estava causando o processo de degradação acelerado nas esculturas. Neste caso pode-se, por exemplo, eliminar a tinta dos mostruários ou acompanhar a emissão de compostos orgânicos voláteis até que a mesma cesse, permitindo, somente após isso, seu uso junto dos objetos;
2. O uso de produtos de limpeza de origem não formal, ou seja, sem regulamentação de agências específicas, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), deve ser evitado, pois

pode conter formaldeído, composto prejudicial à saúde humana e a alguns bens culturais;

3. À política de preservação do Museu podem-se inserir testes prévios de agressividade dos materiais a serem usados nos ambientes museológicos, bem como nas obras.

#### 4 CONSERVAÇÃO DE PINTURA DO MUSEU DE ARTE CONTEMPORÂNEA DA USP

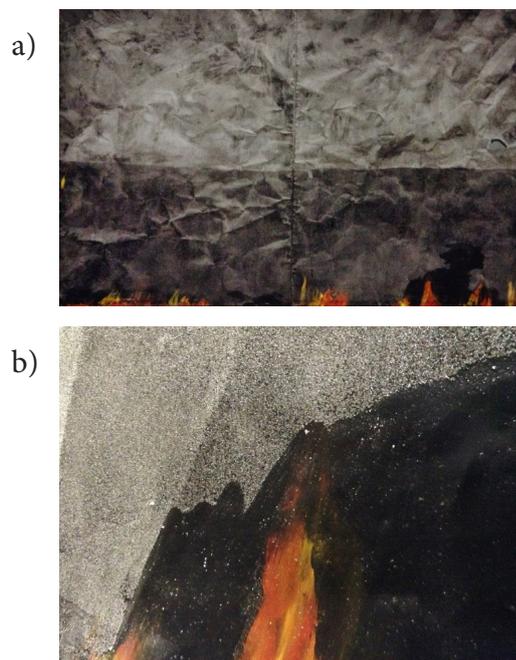
Assim como no anterior, este estudo de caso, bem como seus resultados, já foi publicado na íntegra em artigo especializado da área de química (PUGLIERI et al., 2016), sendo que aqui o mesmo é exposto de maneira mais didática e objetiva, enfatizando questões de interesse mais prático do profissional conservador-restaurador brasileiro. Desta forma, detalhes sobre referências e discussões podem ser obtidos no texto completo.

Um dos profissionais conservadores-restauradores do Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo (MAC-USP), no ano de 2004, observou o surgimento de um material estranho sobre a superfície da obra “Incêndio”, de Emmanuel Nassar (Figura 2), que possivelmente se associava a um processo de degradação. A documentação da obra relata que ela foi produzida com esmalte sintético sobre metal e, atualmente, toda sua superfície está coberta por uma camada branca, como fica mais nítido na Figura 2b. Vale destacar que o material esbranquiçado volta a aparecer após ser removido, o que também pode ser observado no detalhe da Figura 2b.

Após a observação do material, em 2004, foi realizada uma vasta análise na documentação da obra (imagens, catálogos, documentação de entrada, exposições etc.), foram conduzidas discussões com profissionais da ciência da conservação, foi dada continuidade ao monitoramento ambiental da reserva técnica e foi realizada consulta ao artista. Durante essa última ação, especificamente, um dos principais interesses era saber se a substância sobre a superfície da obra era intencional ou era alguma alteração não desejada pelo artista. Após constatar-se, portanto, que era uma alteração, surgiu a necessidade de identificar a causa, de modo a ter conhecimentos mais específicos para conduzir a escolha de algum procedimento de conservação-restauração.

FIGURA 2

Quadro “Incêndio”, de Emmanuel Nassar, 1990, esmalte sintético sobre metal (130 x 200 cm), pertencente ao MAC-USP. Figura 2a mostra o quadro inteiro contendo uma cobertura esbranquiçada e Figura 2b mostra um detalhe do quadro, contendo uma área de onde a cobertura foi removida. Fotografia: Thiago Sevilhano Puglieri.



Assim como no estudo de caso anterior, o primeiro passo foi elencar possíveis causas que estivessem levando ao efeito observado, que foram: 1) presença e acúmulo de material particulado e poluentes; 2) presença de fissuras ou microfissuras na superfície, resultando em espalhamento de luz; 3) crescimento e acúmulo de micro-organismos; 4) migração de ácidos graxos livres; 5) migração de ceras; 6) saponificação; 7) formação de sais complexos ou epsomita (sulfato de magnésio hepta-hidratado,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ).

Considerando a abundância de material esbranquiçado depositado sobre a obra, para iniciar a verificação das hipóteses decidiu-se coletar microamostras que pudessem ser investigadas em equipamentos com melhor resolução espacial. Análises cuidadosas num microscópio foram então realizadas, permitindo descartar a “presença e deposição de material particulado e poluentes” e o “crescimento e acúmulo de micro-organismos” como responsáveis pelo efeito observado. Análises diretas na obra com lentes de aumento também permitiram eliminar a possibilidade de fissuras serem as responsáveis pelo fenômeno, restando, portanto, as possibilidades de migração de ácidos graxos livres ou ceras, saponificação ou formação de sais complexos ou epsomita. Para verificar essas possibilidades, contudo, foi necessário recorrer ao uso de técnicas de caracteri-

zação que, como anteriormente, permitissem caracterização molecular e fossem não destrutivas, sendo que neste caso escolheram-se  $\mu$ -Raman e FTIR-ATR. Apesar de a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) ser uma técnica destrutiva, ela é muito utilizada no campo de bens culturais e neste caso também foi empregada, sendo seu uso justificado pelas limitações das técnicas anteriores, da pergunta a ser respondida e da quantidade de amostra necessária, que neste caso não resultou em dano significativo à obra.

Após a obtenção dos resultados verificou-se, portanto, que o material esbranquiçado se trata de ácido palmítico, que é um ácido graxo livre. Novamente, a grande questão é: como esses resultados podem ajudar na conservação-restauração da obra?

Esse resultado nos explica o que está acontecendo com a obra. Neste caso em específico, o aglutinante, ou pelo menos parte dele, está migrando da tinta e se depositando em sua superfície externa. Em outras palavras, é como se a tinta estivesse perdendo aglutinante, o que pode ser bastante sério visto que é esse material que garante a aderência da tinta e algumas de suas propriedades ópticas. Esse fenômeno é conhecido pelo termo em inglês *blooming*, que é especificamente a “migração de componentes extraíveis da tinta e sua deposição na superfície, tipicamente aplicável a precipitados brancos de origem orgânica, como ácidos graxos livres, ceras ou sopas metálicas” (PUGLIERI et al., 2016; VAN LOON, 2008). Em português, é conhecido como eflorescência, sendo que em inglês existem vários termos específicos (PUGLIERI et al., 2016).

Entre as possíveis causas dessa eflorescência estão os fatores que dizem respeito à própria composição química e física da obra, os fatores que dizem respeito ao microambiente que cerca a obra e os fatores sinérgicos; sendo esses últimos aqueles que envolvem mais de um fator (interno e/ou externo) e é caracterizado por uma resposta maior ou menor do que a simples soma das respostas dos fatores individuais.

Para averiguar a existência de relação entre a própria composição química da obra com a formação da eflorescência, os pigmentos usados para compor as camadas pictóricas e o metal utilizado como base para a pintura foram caracterizados. As técnicas de caracterização escolhidas para tanto foram  $\mu$ -Raman e SEM-EDX. Como resultados, considerando-

se que a obra é apenas composta pelas cores vermelho, amarelo e preto, foram detectados, respectivamente, os pigmentos Toluidina Vermelha (PR3, um  $\beta$ -Naftol), cromato de chumbo ( $\text{PbCrO}_4$ ) e carbono amorfo. O suporte metálico foi caracterizado como sendo de alumínio (Al). Sabe-se, da literatura, que carbono amorfo e PR3 podem estimular a eflorescência, ao passo que cromato de chumbo pode inibir, dependendo do ambiente químico onde se inserem. Sobre a presença de Al, não há estudos, mas relatos de que substratos metálicos podem influenciar no tempo de cura de óleos, e isso pode estar relacionado com o fenômeno de eflorescência.

Em relação aos fatores que dizem respeito ao microambiente que cerca a obra, foram investigados os registros de termo-higrômetros analógicos do Museu, no entanto, não se pôde obter correlação com o aparecimento das eflorescências. Uma vez que, contudo, a literatura relata que a eflorescência parece estar relacionada com fatores ambientais, como temperatura e umidade relativa, é fundamental o seu controle e monitoramento. O monitoramento, neste contexto, é importante por também permitir a obtenção de indícios empíricos de fatores ambientais que se relacionaram com o fenômeno de degradação, desde que os parâmetros ambientais sejam rigorosamente registrados juntamente das condições de conservação dos bens.

Além do mais, sabendo-se qual o processo de degradação da obra, foi possível buscar na literatura procedimentos utilizados em casos similares, avaliando-os com visão crítica e em relação à obra a ser considerada.

Neste caso em específico, encontraram-se dois principais procedimentos: 1) remoção (periódica) da eflorescência; 2) aplicação de verniz sobre a eflorescência. Tem-se, contudo, que na própria literatura há distintos relatos, com alguns estudos dizendo que a aplicação de verniz, por exemplo, não impede a migração. No que diz respeito à remoção (periódica) da eflorescência, é relatado que esse procedimento pode, por exemplo, fragilizar o filme da tinta, promover fissuras e perda de material, resultando em perda e saturação de cor. Ambos os casos, portanto, tratam-se de processos de restauração, não de conservação. Mais detalhes não serão aqui discutidos, mas podem ser obtidos no texto completo (PUGLIERI et al., 2016). O termo periódico está entre parênteses para destacar que no caso da obra investigada a eflorescência reaparece após remoção.

Esses resultados sugerem, ainda, que novos estudos científicos precisam ser feitos para melhor entender esse tipo de processo de degradação na tentativa de obter estratégias mais eficazes de conservação. Outras alternativas existem e estão em estágio de desenvolvimento, de modo que o aprofundamento e o tempo dedicado a cada problema depende em essência da política de preservação e das oportunidades de cada instituição.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No âmbito do tema “Ciência da conservação e o uso de ferramentas de caracterização química, física e biológica de bens culturais”, vimos que o impacto da composição química de microambientes pode ser determinado com a própria caracterização química da obra (especificamente de seus produtos de degradação), permitindo a proposição de estratégias mais adequadas para sua conservação e restauração.

Ressalta-se, contudo, que o impacto da composição química de microambientes pode ser determinado sem envolver a caracterização química da obra. Se algum tipo de sensor ou monitor for exposto ao microambiente, por exemplo, o mesmo pode ser caracterizado após sofrer reações químicas com o ambiente, gerando informação sobre sua composição e agressividade; esse tipo de sensor é chamado de dosímetro (BACCI, 2008). A avaliação desse impacto ambiental também pode ser conseguida com outros tipos de sensores e monitores, assim como outras metodologias, que qualifiquem e quantifiquem a presença de poluentes e outros agentes de degradação, permitindo que o próprio conservador avalie se os resultados são um alerta ou não ao acervo, baseando-se em investigações disponíveis na literatura sobre reatividade de materiais pictóricos.<sup>4</sup>

Seja qual for a abordagem que envolva o uso de ferramentas de caracterização, destaca-se a importância de conduzir uma escolha metódica das técnicas a serem utilizadas, de modo a garantir que possam responder as perguntas em questão. Todas as técnicas, sem exceção, apresentam vantagens e limitações, sendo por isso fundamental a escolha do conjunto adequado delas. Dentre os diversos tipos de técnicas de caracte-

4. Disponível em inglês: <<http://canada.pch.gc.ca/eng/1444330943476>>. Disponível em espanhol: <<http://www.cncr.cl/611/w3-article-56500.html>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

rização, podem se destacar as portáteis, transportáveis, de bancada, sincrotron, elementar, molecular, microscópica, macroscópica, de imagem e de imagem química.

Além da importância de determinar os agentes que produzem um ambiente agressivo aos bens culturais, é fundamental que os resultados levem a discussões sobre como proceder para a conservação e restauração das obras, envolvendo considerações interdisciplinares que se fundamentam na participação efetiva de uma equipe contendo conservadores-restauradores, cientistas da conservação, curadores, museólogos, historiadores etc. Destaca-se que a aplicação direta das ciências duras no campo do patrimônio cultural somente é possível pela existência e condução de pesquisas de caráter fundamental, tais como aquelas que visam a compreender mecanismos de reação envolvidos em processos de degradação e o desenvolvimento de novas tecnologias e métodos matemáticos, independentemente da natureza do bem cultural (metal, plástico, cerâmica, papel, madeira etc.).

Por fim, é importante frisar que o aprofundamento e o tempo dedicado a cada obra/problema depende em essência das necessidades e contextos da obra, da política de preservação da instituição e, especialmente, das oportunidades que cada instituição apresenta. Vale a pena lembrar também que não são todos os casos que necessitam do uso de técnicas de caracterização.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à equipe do CPC-USP, aos colegas e colaboradores do IQ-USP, LNLS, UFMG, UFPel, MAC-USP e Museu do Oratório, e aos órgãos financiadores (Fapesp, Capes e CNPq).

## REFERÊNCIAS

AGENTS of deterioration. Disponível em: <<http://canada.pch.gc.ca/eng/1444330943476>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

BACCI, Mauro. *et al.* Innovative Sensors for Environmental Monitoring in Museums. *Sensors*, v. 8, n. 3, p. 1984-2005, 2008.

CAVICCHIOLI, Andrea. *Microambientes e a conservação de bens culturais*. 2014. 165 f. Tese de livre docência apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo (EACH-USP), 2014.

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

DE FARIA, Dalva L.; PUGLIERI, Thiago S.; SOUZA, Luiz Antonio C. Metal corrosion in polychrome baroque lead sculptures: a case study. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 8, p. 1345-1350, 2013.

HERITAGE PRESERVATION. *A public trust at risk: The Heritage Health Index Report on the State of America's Collections*. 2005.

IAP. Introduction. *Indoor Air Pollution*. 17-18 June 1998, 1998. Disponível em: <[http://iaq.dk/iap/iap1998/1998\\_intro.htm#intro](http://iaq.dk/iap/iap1998/1998_intro.htm#intro)>. Acesso em: 11 abr. 2017.

INSTITUTO CANADIENSE DE CONSERVACIÓN (ICC). *Agentes de deterioro*. Disponível em: <<http://www.cncr.cl/611/w3-article-56500.html>>. Acesso em: 3 fev. 2017.

LI, S. et al. Formaldehyde in the gas phase of mainstream cigarette smoke. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 65, n. 2, p. 9, Amsterdam, 2002.

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

\_\_\_\_\_. Atmospheric corrosion of lead: the influence of formic acid and acetic acid vapors. *Journal of the Electrochemical Society*, Nova Jersey, v. 154, n. 11, p. C618-C625, 2007.

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

PUGLIERI, T. S.; DE FARIA, D. L. A.; CAVICCHIOLI, A. Indoor corrosion of Pb: Effect of formaldehyde concentration and relative humidity investigated by Raman microscopy. *Vibrational Spectroscopy*, New Zealand, v.71, n. 0, p. 24-29, 2014.

PUGLIERI, Thiago S. et al. Investigation on the hazing of a Brazilian contemporary painting. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 159, p. 117-122, 2016.

RYHL-SVENDSEN, M. Indoor air pollution in museums: a review of prediction models and control strategies. *Reviews in Conservation*, Londres, v. 7, p. 27-41, 2006.

SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R. Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chemical Reviews*, Washington, v. 110, n. 4, p. 36, 2010.

TETREAU, J. et al. Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapors. *Stud. Conserv.*, Amsterdam, v. 48, n. 4, p. 237-250, 2003.

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

VAN LOON, J. D. J. *Color changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil paintings*. Amsterdam: University of Amsterdam, 2008.