

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA PREVENÇÃO DA ALTERAÇÃO DOS OBJECTOS METÁLICOS EXPOSTOS EM MUSEUS – O CASO DO CHUMBO

António João Cruz

João Pires

Ana Paula Carvalho

Manuela Brotas de Carvalho

RESUMO

Uma das formas de proteger os objectos metálicos dos gases ou vapores libertados pelos materiais ao seu redor, nomeadamente os utilizados nos expositores, consiste na colocação na sua vizinhança de materiais que tenham a capacidade de remover esses poluentes da atmosfera através de processos físicos ou químicos. No caso do chumbo é especialmente importante a remoção do ácido acético, o qual pode ser libertado directamente nessa forma ou resultar da transformação de outras substâncias nomeadamente aldeídos.

Os materiais porosos podem ser utilizados com essa função protectora devido às propriedades adsorptivas que apresentam. Com o objectivo de determinar quais os que melhor protegem os objectos em chumbo do ataque pelos vapores de ácido acético, foram testados vários materiais porosos, designadamente carvões activados, zeólitos, sílica-gel e uma argila modificada, de uma forma geral disponíveis comercialmente.

Foram realizados dois tipos de ensaios. Em primeiro lugar, procedeu-se à exposição dos adsorventes aos vapores de ácido acético, tendo-se determinado, por um lado, a capacidade de saturação dos adsorventes e, por outro lado, as respectivas isotérmicas de adsorção a pressões muito reduzidas. Os dois adsorventes com melhor desempenho foram depois utilizados em testes reais de protecção de chumbo que consistiram na exposição de amostras deste metal a vapores de ácido acético e água na presença dos adsorventes. Os resultados obtidos mostram que os adsorventes, particularmente um dos carvões activados testado, diminuem significativamente a alteração das amostras de chumbo.

PALAVRAS-CHAVE

Objectos em chumbo, alteração, compostos orgânicos voláteis, protecção, materiais adsorventes.

INTRODUÇÃO

O chumbo é um metal que teve grande importância na Antiguidade, desde então tendo sido utilizado em moedas, medalhas, selos de documentos, estátuas, vitrais e brinquedos, entre outras obras. Embora tenham chegado até aos dias de hoje objectos de chumbo com dois milénios, há situações em que obras deste metal sofrem alterações muito significativas num pequeno intervalo de tempo, podendo mesmo verificar-se a sua perda total (Cronyn 1990, Thickett *et al.* 1998).

Os problemas de conservação suscitados pelos objectos de chumbo existentes nos museus resultam sobretudo da reacção do metal com os compostos orgânicos voláteis, especialmente os ácidos carboxílicos que podem ser introduzidos na atmosfera sob esta forma ou, se o meio for oxidante, ter origem em aldeídos (Raychaudhuri & Brimblecombe 2000). A alteração por acção destas substâncias é de tal forma rápida e significativa que, no estudo de microclimas, já foram utilizadas placas de chumbo como sensores dos ácidos orgânicos presentes na atmosfera (Berndt 1990). Entre estes compostos, o ácido acético parece ser o que tem consequências mais importantes (Thickett *et al.* 1998, Tétreault *et al.* 1998, 2003).

Nas situações mais graves, um objecto metálico, ou parte dele, transforma-se num pó branco que, se for por acção do ácido acético, corresponde a uma mistura em que predominam os carbonatos e os acetatos de chumbo hidratados. No entanto, podem formar-se outros compostos, nomeadamente óxidos, sucedendo que a importância dos vários produtos de alteração depende, entre outros possíveis factores, da concentração do ácido acético na atmosfera, da humidade relativa e do tempo (Tétreault *et al.* 1998).

No interior de um museu, a principal fonte dos poluentes que atacam o chumbo geralmente encontra-se no interior do próprio museu (Kontozova *et al.* 2002), nomeadamente nos materiais utilizados no equipamento, como os expositores (Larsen *et al.* 2000, Tétreault 1992, Tétreault & Stamatopoulou 1997), ou nas embalagens de acondicionamento (Dupont & Tétreault 2000). Com efeito, dos materiais correntemente existentes dentro dos edifícios, um número muito significativo liberta compostos orgânicos voláteis, em que predominam ácidos carboxílicos e aldeídos, que, embora em pequenas quantidades, podem atingir concentrações muito elevadas em pequenos espaços fechados, como acontece nas vitrinas utilizadas em exposições e nas embalagens de acondicionamento. Entre os materiais nestas circunstâncias não só se contam materiais sintéticos que fazem parte de tintas, adesivos e materiais de revestimento, como materiais naturais como a madeira. Em qualquer um dos casos, os materiais ou equipamentos novos são muito mais agressivos do que os antigos, já que a taxa de emissão dos poluentes diminui significativamente com o passar do tempo.

Embora, em geral, a principal forma de prevenção deste problema consista na criteriosa selecção dos materiais a utilizar no interior dos museus (Tétreault 1992, 1993, 1994, 2001), também têm sido usados ou testados materiais adsorventes que removem os poluentes da atmosfera (Brokerhof 2002, Grosjean & Parmar 1991, Hollinger 1994, Ligterink 2002, Parmar & Grosjean 1991, Tétreault 1994).

MATERIAIS ADSORVENTES

A adsorção é um fenómeno geral pelo qual uma espécie química é fixada — ou seja, é adsorvida — à superfície de uma substância — o adsorvente — devido a interacções

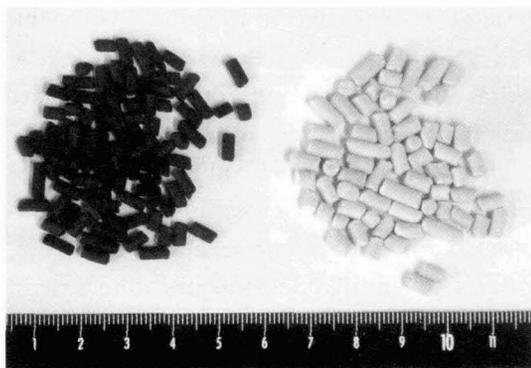


Fig. 1 Dois adsorventes, na forma de granulados, usados no estudo efectuado: à esquerda um carvão activado (RB4); à direita um zeólito [NaX(P)]. A régua está graduada em centímetros.

de natureza física ou química (Adamson & Gast 1997, Yang 2003). No contexto museológico em que foi desenvolvido o presente estudo apenas interessa considerar a situação particular em que moléculas de gases ou de vapores são adsorvidas à superfície de sólidos, pelo que as considerações seguintes são feitas com esta particular situação em mente.

A adsorção é um fenómeno superficial e, portanto, a capacidade de adsorção de um sólido é tanto maior quanto maior é a sua área superficial específica, isto é, a área da sua superfície expressa por unidade de massa, a qual, no caso de materiais com grande porosidade, pode ter valores da ordem de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Os sólidos com maior capacidade de adsorção geralmente são designados como materiais adsorventes. Esta capacidade, porém, igualmente depende da natureza do sólido e das moléculas a adsorver. Em geral, é muito diferente a quantidade de um certo gás ou vapor adsorvido em sólidos de natureza distinta ainda que possuam áreas superficiais específicas equivalentes e, por outro lado, um mesmo adsorvente adsorve quantidades significativamente diferentes de diferentes substâncias. Além disso, a quantidade adsorvida é também influenciada pela concentração dessa substância na atmosfera, a presença de outras substâncias e a temperatura. Quanto maior é a sua concentração e mais baixa é a temperatura, maior é a quantidade adsorvida num certo sólido a qual, por outro lado, diminui com a presença de outras substâncias na atmosfera. O efeito da temperatura é usado na limpeza dos adsorventes, isto é, na remoção das moléculas adsorvidas através de um processo de desadsorção, a qual frequentemente envolve o aquecimento do adsorvente.

Há vários tipos de adsorventes, mas os mais comuns são os carvões activados e os zeólitos (Yang 2003) [Figura 1]. Os primeiros são essencialmente carvões que foram sujeitos a um processo — a activação — que originou uma grande porosidade, têm uma estrutura lamelar e podem estar parcialmente oxidados, caso em que apresentam algumas funções orgânicas, quer ácidas quer básicas, que podem favorecer a adsorção.

Os zeólitos são sobretudo aluminosilicatos cristalinos com estruturas que apresentam uma rede interna de cavidades que é responsável pela sua elevada área superficial específica. A entrada das moléculas nestas cavidades está condicionada às dimensões das suas aberturas para o exterior, que são características de cada zeólito, e às dimensões das moléculas, pelo que pode ser muito diferente a adsorção num certo zeólito de gases ou vapores quimicamente semelhantes mas com diferentes dimensões moleculares. Por essa razão os zeólitos também são conhecidos como peneiros moleculares.

O emprego de materiais adsorventes na remoção de poluentes atmosféricos, independentemente de o contexto ser ou não de natureza museológica, resulta, portanto, da facilidade que estes materiais têm em adsorver essas substâncias, fixando as moléculas na sua superfície. Nos museus podem ser usados na protecção de objectos em expositores, diminuindo a concentração dos poluentes no interior destes. Isso pode ser feito de duas formas: de uma forma passiva, simplesmente colocando o adsorvente junto dos objectos a proteger, ou de uma forma activa, forçando a passagem do ar pelos adsorventes com o recurso a sistemas de circulação de ar (Parmar & Grosjean 1991). Neste caso, os adsorventes podem ser utilizados directamente sem qualquer outra manipulação, como acontece na situação passiva, ou podem estar dispersos num filtro de ar.

O ESTUDO REALIZADO

A rápida alteração do chumbo na presença de compostos orgânicos voláteis, especialmente vapores de ácido acético, e, por outro lado, as possibilidades de protecção proporcionadas pelos materiais adsorventes levam a admitir que estes podem ser usados na remoção dos vapores de ácido acético no interior dos expositores de museus e, assim, diminuir significativamente o problema da alteração dos objectos de chumbo aí expostos.

Recentemente têm sido publicados alguns estudos relacionados com este problema, mas têm incidido sobretudo na caracterização dos produtos de alteração formados à superfície do metal na presença de vapores de ácido acético e de outros compostos orgânicos (Raychaudhuri & Brimblecombe 2000, Tétreault *et al.* 1998, 2003) e na determinação do valor da concentração máxima de ácido acético na atmosfera que não causa danos detectáveis a objectos de chumbo, valor esse que já foi sugerido ser de 0.43 mg/m^3 (Tétreault *et al.* 1998) ainda que não haja consenso a esse respeito (Glastrup 2004, Tétreault 2004). Embora já estejam disponíveis os resultados de várias medições da concentração de ácido acético no interior de museus, em particular no interior dos expositores, tendo sido encontrados valores superiores a 3 mg/m^3 (Kontozova *et al.* 2002), e, por outro lado, embora já tenham sido publicados os resultados de diversos estudos relacionados com a remoção de outros poluentes com materiais adsorventes, alguns dos quais já foram referidos atrás, nada conseguimos

ADSORVENTE	TIPO E PROVENIÊNCIA	FORMA	A_{BET} (m ² /g)	v_{DR} (cm ³ /g)
AL-WYO	Argila com pilares	Pó	270	0.10
CarbTech	Carvão Carbon Tech	Granulado	977	0.41
NaX	Zeólito 13X, BDH	Pó	613	0.26
NaX (P)	Zeólito 13X, BDH	Granulado	533	0.22
NaY	Zeólito Y, Aldrich	Pó	835	0.34
RB1	Carvão RB1, Norit	Granulado	985	0.44
RB3	Carvão RB3, Norit	Granulado	1305	0.53
RB4	Carvão RB4, Norit	Granulado	1320	0.54
SG60	Silica-gel 60	Pó	490	0.72

Quadro 1 Adsorventes testados e suas propriedades: área superficial específica (A_{BET}) e volume poroso (v_{DR}).

encontrar a respeito da remoção do ácido acético através da pesquisa que efectuámos em algumas bases de dados bibliográficas (nomeadamente *AATA* e *Web of Knowledge*).

Considerando esta situação, pareceu-nos que seria útil realizar um estudo com o objectivo de, em primeiro lugar, determinar quais os adsorventes mais eficazes e as condições mais vantajosas no caso concreto do ataque do chumbo pelos vapores de ácido acético e, em segundo lugar, avaliar as vantagens resultantes desse uso. O estudo está a ser realizado e, até agora, envolveu três fases distintas. Cada uma delas está relacionada com diferentes questões específicas a que se pretendeu dar resposta e diferentes procedimentos e montagens experimentais empregues.

Os principais resultados obtidos são apresentados de seguida; a apresentação e a discussão mais detalhadas do estudo efectuado são feitas noutros locais (Cruz *et al.* 2002, 2004, submetido).

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE SATURAÇÃO

A primeira fase do estudo teve como objectivo seleccionar os adsorventes que potencialmente poderão ser os mais adequados à remoção, de forma passiva, do ácido acético da atmosfera dos expositores de museus, usando um conjunto de adsorventes disponíveis no laboratório e já caracterizados noutros estudos (Pires *et al.* 2003). Para isso procedeu-se à determinação da capacidade de saturação dos vários adsorventes, ou seja, à determinação da quantidade máxima de ácido acético que cada um é capaz de adsorver.

Os ensaios foram realizados com vários tipos de adsorventes: carvões activados, zeólitos, sílica-gel e uma argila com pilares de óxido de alumínio [Quadro 1]. Trata-se de um conjunto de adsorventes relativamente variado no que toca à composição química, à porosidade e à forma de apresentação. Deve referir-se que, em termos de

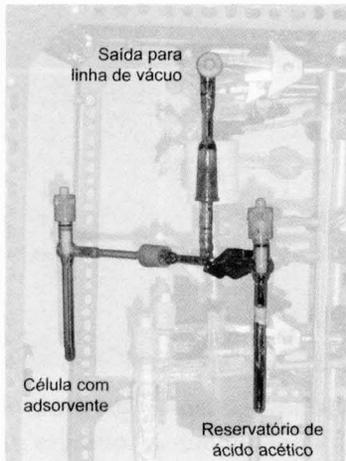


Fig. 2 Montagem experimental usada na determinação da capacidade de saturação dos adsorventes numa atmosfera saturada de vapores de ácido acético.

porosidade, a sílica-gel é o material mais diferente do conjunto de sólidos estudados. Estes adsorventes estão disponíveis comercialmente salvo a argila com pilares de óxido de alumínio (AL-WYO), que foi preparada no laboratório a partir de uma argila de Wyoming (Carvalho *et al.* 1996, Pires *et al.* 1997).

A capacidade de saturação foi determinada expondo os adsorventes aos vapores saturados do ácido acético à temperatura ambiente (entre 22 e 24° C), a que corresponde uma concentração de cerca de 50 g/m³, sendo as quantidades adsorvidas determinadas por pesagem. A **Figura 2** mostra a montagem experimental utilizada. Antes de usadas, as amostras de adsorventes foram desgasificadas a 300° C, durante 2 h, em vácuo.

Os principais resultados estão resumidos no **Quadro 2** e mostram que no caso dos carvões activados e do zeólito γ cada 1 g de adsorvente removeu cerca de 0.5 g de ácido acético, enquanto a sílica-gel e a argila adsorveram quantidades inferiores. Para as amostras de carvões activados o volume do ácido acético adsorvido é comparável com o volume poroso (entre 80 e 117 % do volume poroso). Portanto, atendendo às incertezas experimentais, é semelhante ao valor máximo que se pode esperar a partir de argumentos geométricos relacionados com a porosidade dos materiais. No caso do zeólito γ esse valor (135 %) é um pouco superior ao que se pode prever, o que sugere que a remoção do ácido acético da atmosfera não ocorre apenas por adsorção física.

O zeólito 13x, seja em pó, seja granulado, teve um aumento de massa muito mais importante do que os outros materiais (superior a 1.2 g de ácido acético por 1 g de amostra). Inclusivamente, sucede que o processo ainda não tinha terminado ao fim de uma semana enquanto nos outros casos a saturação ocorria, no máximo, em 2 dias. Como a experiência foi interrompida ao fim de uma semana, a capacidade de saturação do zeólito 13x é superior aos valores indicados no **Quadro 2**. Além disso,

ADSORVENTE	CAPACIDADE DE SATURAÇÃO	
	MASSA (g de ácido acético / g de amostra)	FRACÇÃO DO VOLUME POROSO (%)
AL-WYO	0.28	264
CarbTech	0.50	117
NaX	> 1.25	> 456
NaX (P)	> 0.77	> 335
NaY	0.48	135
RB1	0.47	103
RB3	0.44	80
RB4	0.54	95
SG60	0.07	9

Quadro 2 Capacidade de saturação expressa através da massa de ácido acético adsorvido por 1 g de adsorvente e da fracção do volume poroso do adsorvente preenchido com ácido acético.

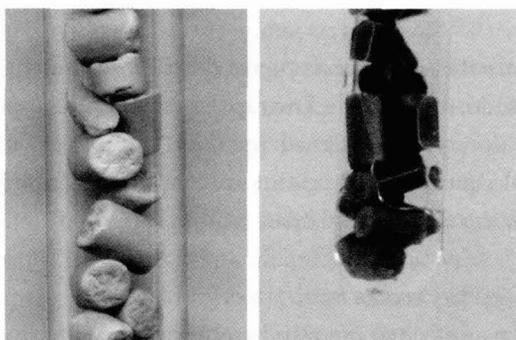


Fig. 3 Zeólito 13X na forma de granulado, NaX(P), no início da experiência de determinação da capacidade de saturação (à esquerda) e após 7 dias de exposição aos vapores saturados de ácido acético (à direita), vendo-se o líquido que entretanto surgiu na célula.

verificou-se que as amostras do zeólito mudaram de aspecto durante a experiência, o que não aconteceu com mais nenhum adsorvente. Após dois dias de exposição aos vapores de ácido acético, adquiriram uma cor mais escura e aspecto molhado e, no caso da amostra NaX(P), observou-se o aparecimento de líquido quer nos pontos de contacto do sólido com as paredes laterais de vidro quer no fundo da célula [Figura 3]. Este fenómeno é o resultado da remoção do sódio do zeólito pelo ácido acético e não se detectou no caso do zeólito γ devido à menor quantidade de iões sódio que este possui e às posições menos lábeis que os mesmos ocupam na estrutura cristalina.

Os resultados obtidos, portanto, permitem concluir que o zeólito 13x, na forma de pó ou de granulado, é o que tem maior capacidade de remoção dos vapores saturados de ácido acético, ainda que não esteja envolvido apenas um processo de adsorção física. Nas condições empregues, o carvão activado RB4 revelou-se como o segundo

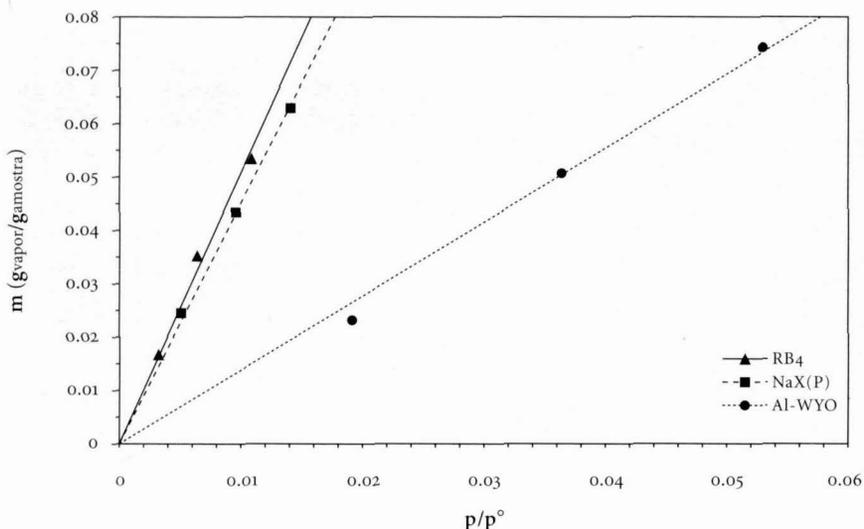


Fig. 4 Isotérmicas de adsorção.

material em termos de capacidade, embora a sua eficácia pouco difira da dos outros carvões activados e do zeólito γ . Contudo, não é possível extrapolar estas conclusões para concentrações inferiores de ácido acético, designadamente as que são mais comuns no interior de um museu, pelo que na fase seguinte se procedeu à obtenção de isotérmicas de adsorção para pressões relativas reduzidas.

ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO A PRESSÕES RELATIVAS REDUZIDAS

Na segunda fase do projecto pretendeu-se efectuar um estudo semelhante ao da fase anterior, mas a concentrações inferiores de ácido acético. No entanto, foi necessário modificar a montagem e os procedimentos. De qualquer forma, os adsorventes foram expostos a vapores de ácido acético com concentração variável (entre 200 e 3000 mg/m³) e, para alguns valores de concentração, procedeu-se à determinação das quantidades adsorvidas, a 25° C, utilizando um sensor de pressão. Limitações experimentais não permitiram fazer medidas a concentrações ainda mais reduzidas.

Como é habitual nos estudos deste tipo, os resultados obtidos são apresentados através de gráficos da quantidade adsorvida em função da concentração a que o adsorvente foi exposto, expressa pela pressão relativa do ácido acético, p/p° [Figura 4]. A linha que nestes gráficos une os vários pontos experimentais obtidos para um mesmo material — ou, mais correctamente, a linha que descreve a tendência definida por esses pontos — é designada por isotérmica. As isotérmicas podem ter diversas formas, mas a pressões relativas reduzidas, como acontece no presente caso, frequentemente têm a forma de rectas que se distinguem pelo seu declive, ou seja, a chamada

ADSORVENTE	k_H (gvapor/gamostra)
Al-WYO	1.06
CarbTech	3.79
NaX	1.50
NaX(P)	4.26
NaY	3.58
RB1	3.32
RB3	3.28
RB4	4.30
SG60	2.76

Quadro 2 Constante de Henry.



Fig. 5 A montagem experimental usada na terceira fase do estudo.

constante de Henry, tal como efectivamente se verifica. Quanto maior é a inclinação da isotérmica, ou seja, a constante de Henry, maior é a quantidade que um adsorvente consegue adsorver a uma certa pressão relativa, ou seja concentração. De acordo com estes resultados, o carvão activado RB4 e o zeólito 13x na forma de granulado, NaX(P), são, por esta ordem, os adsorventes mais eficazes na remoção do ácido acético [Figura 4 e Quadro 3]. Deve notar-se que nestas condições não foram detectados fenómenos de outra natureza, como os evidenciados pelo zeólito 13x, na primeira fase do estudo, a concentrações de ácido acético mais elevadas.

Os ensaios relatados até aqui envolveram sempre uma atmosfera constituída apenas por ácido acético e, assim, não consideram o efeito de outras substâncias que geralmente estão presentes na atmosfera que contacta com os objectos de chumbo. Por outro lado, apenas foi determinada a quantidade de ácido acético que um material pode adsorver, não sendo averiguado o efeito nos metais a proteger, nomeadamente no chumbo. Estes aspectos foram abordados de seguida através de um conjunto de testes que, além disso, foram efectuados com concentrações de ácido acético mais reduzidas, portanto mais próximas das que podem ocorrer num expositor.

TESTES IN VITRO

A terceira fase do estudo teve como principal objectivo determinar qual a protecção efectivamente proporcionada ao chumbo pelos adsorventes. Para dar resposta a esta questão, expuseram-se amostras de chumbo aos vapores de ácido acético no interior de frascos de vidro, fechados, à temperatura ambiente [Figura 5]. Os frascos tinham um volume total de cerca de 600 cm³ e no seu interior foram colocados 5 cm³ de uma solução aquosa de ácido acético a 2 %, a qual origina uma concentração de ácido acético na atmosfera dos frascos compreendida entre 98 e 222 mg/m³ (o intervalo

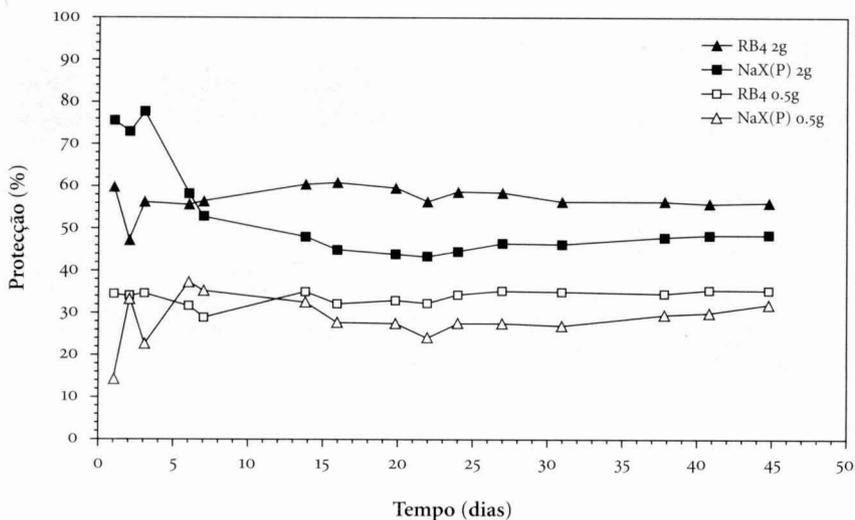


Fig. 6 Protecção proporcionada ao chumbo pelos adsorventes na 1.ª série de testes, em que se pretendeu comparar a eficácia dos dois adsorventes.

deve-se à incerteza associada às constantes usadas nos cálculos). Os ensaios foram realizados em três séries de 10 frascos cada e em cada série foram colocados adsorventes em oito dos frascos, ficando os outros dois, que serviram para comparação, sem qualquer adsorvente. Em cada série, desta forma, foram criadas cinco condições diferentes, já que cada uma foi testada em duplicado. Apenas foram utilizados os dois adsorventes que nas fases anteriores se revelaram mais eficazes – o carvão activado RB4 e o zeólito 13x na forma de granulado, NaX(P). Ao longo das experiências, foram pesadas as amostras de chumbo e as amostras dos adsorventes, tendo-se comparado a alteração do chumbo na presença dos adsorventes com a alteração que, na mesma série, ocorreu na sua ausência. Deve salientar-se que a atmosfera a que estiveram expostas as amostras de chumbo, ao contrário do que aconteceu nas determinações efectuadas nas fases anteriores, não continha apenas ácido acético. Continha também todos os compostos habitualmente presentes na atmosfera.

A protecção proporcionada ao chumbo pelos adsorventes foi calculada através do parâmetro

$$Protecção = \left(1 - \frac{\Delta m_{pb}}{\Delta m_{pb}^0} \right) \times 100$$

em que Δm_{pb} representa o valor médio da percentagem do aumento de massa das amostras de chumbo na presença de adsorvente e Δm_{pb}^0 é o equivalente valor na ausência de adsorventes. Um valor de 0 % significa que o adsorvente não proporciona qualquer protecção ao chumbo enquanto um valor de 100 % implica que não há qualquer alteração do chumbo.

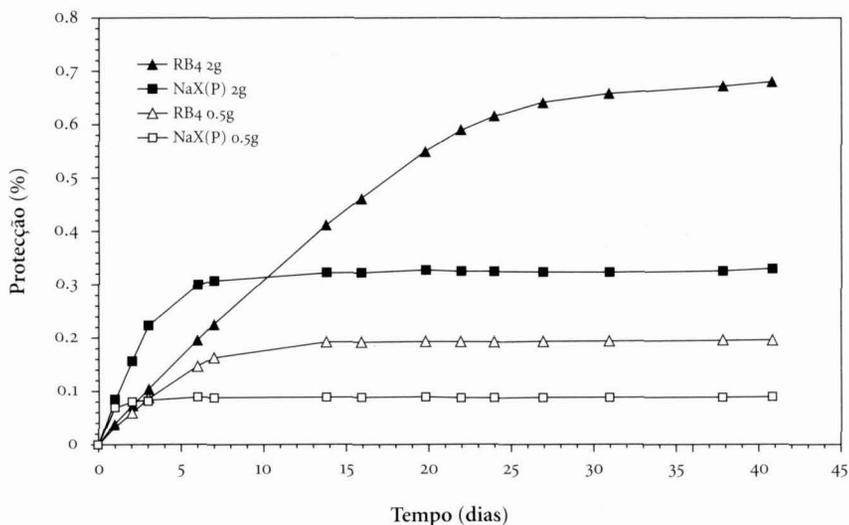


Fig. 7 Aumento da massa dos adsorventes na 1.ª série de testes.

Na 1.ª série de testes pretendeu-se comparar a eficácia dos dois adsorventes, tendo-se usado para o efeito 0.5 e 2 g de adsorvente. Os resultados obtidos, representados graficamente na **Figura 6**, em primeiro lugar, mostram que a protecção do chumbo é significativa e não é claramente influenciada pelo adsorvente. Com efeito, sucede que nos primeiros dias o zeólito é mais eficaz do que o carvão activado, mas nos ensaios realizados com 2 g a situação inverteu-se ao fim de algum tempo. Os melhores resultados obtidos no início com o zeólito devem estar relacionados com o facto de o processo de adsorção ser mais rápido neste caso, como é testemunhado pelo maior declive observado no gráfico da **Figura 7**. Por isso este também é o adsorvente que mais rapidamente fica saturado — o que na **Figura 7** se traduz no aparecimento de um patamar — e, assim, mais rapidamente deixa de activamente proteger o chumbo. A inversão da situação verificada nos ensaios efectuados com 2 g de adsorvente deverá estar relacionada, precisamente, com a maior duração da acção directa no caso do carvão activado.

De qualquer forma, verifica-se que a protecção se mantém muito depois de os adsorventes estarem saturados, o que se pode explicar considerando que a sua presença tem efeitos directos no processo de alteração do chumbo levando a uma maior formação de produtos de alteração com propriedades passivantes do que aquela que ocorre na ausência dos adsorventes.

Na 2.ª série de testes pretendeu-se averiguar a possibilidade de reutilizar os adsorventes. De uma forma geral, nas três séries de testes efectuados nesta terceira parte do estudo foram usados os adsorventes tal como chegaram do fornecedor, sem

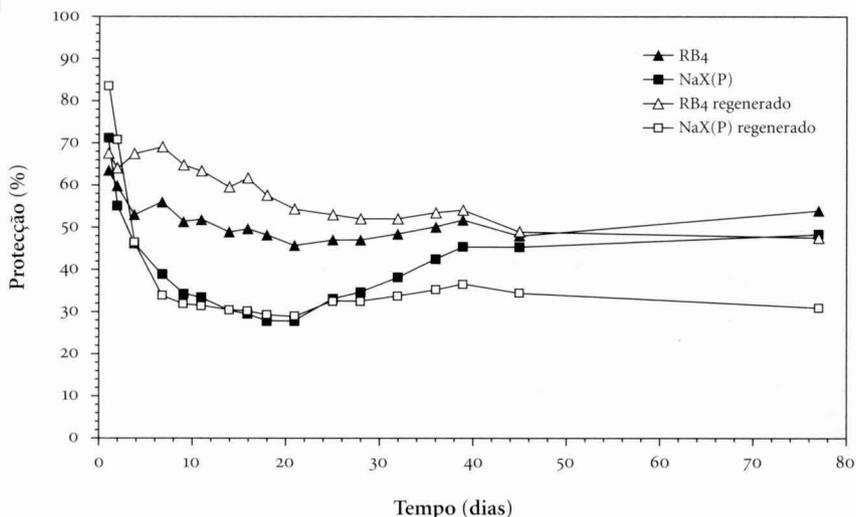


Fig. 8 Protecção proporcionada ao chumbo pelos adsorventes na 2.ª série de testes, em que se pretendeu comparar a eficácia dos adsorventes antes e após regeneração.

qualquer tratamento. Nesta série, porém, usaram-se também os adsorventes da série anterior após regeneração por aquecimento num banho de areia a 120° C durante 24 horas. As condições foram escolhidas de modo a poderem ser facilmente empregues em qualquer museu, independentemente das suas condições.

Os resultados obtidos, apresentados na **Figura 8**, mostram que o carvão activado regenerado não é menos eficiente do que o adsorvente usado pela primeira vez. No caso do zeólito também se verifica isso durante algum tempo, mas a partir de determinado momento o desempenho do material reciclado começa a degradar-se sistematicamente. Esta situação está relacionada com o facto de os compostos adsorvidos serem mais dificilmente removidos do zeólito do que do carvão, como se verificou por análise térmica, e, conseqüentemente, ser menos eficaz a regeneração do zeólito nas condições moderadas empregues. No caso do carvão activado, a regeneração é quase total. Estes resultados apontam claramente para a vantagem do uso do carvão activado RB4, vantagem esta que se deve acentuar para um maior número de ciclos de utilização.

Na 3.ª e última série de testes pretendeu-se averiguar o efeito da quantidade de adsorvente e obter informação que permita o cálculo da quantidade a usar numa determinada situação. Nestes testes usou-se apenas o carvão activado RB4. Em traços gerais, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado: quanto maior é a quantidade de adsorvente, maior é a protecção [**Figura 9**]. No final da experiência, a protecção obtida com 2 ou 3 g de RB4 é muito semelhante (cerca de 70 %) enquanto com 1 ou 0.2 g é significativamente inferior. Considerando-se também a economia

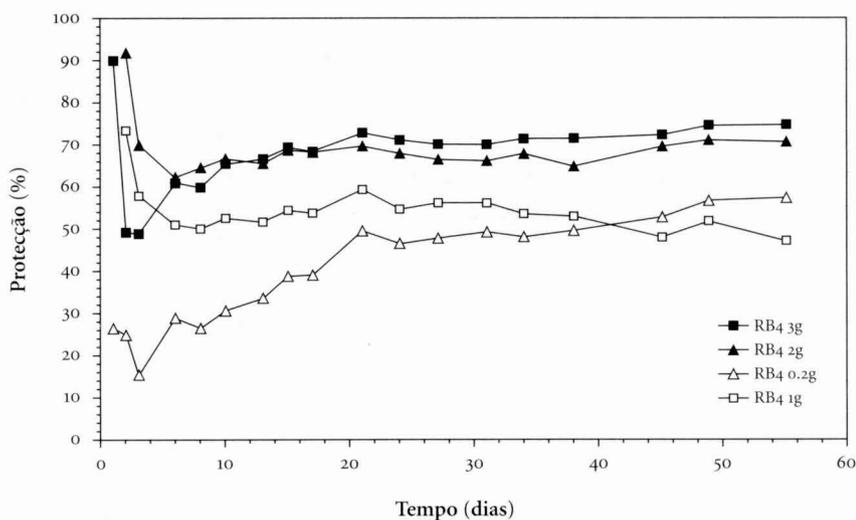


Fig. 9 Protecção proporcionada ao chumbo pelo carvão activado RB4 na 3.ª série de testes, em que se pretendeu averiguar o efeito da quantidade de adsorvente.

de material e a minimização quer do espaço ocupado pelo adsorvente quer da sua visibilidade (o que pode ser importante num museu), parece que 2 g de carvão activado RB4 corresponde à quantidade mais vantajosa nestas condições. Se pudermos generalizar estes resultados, isto significa que num museu deve ser usado 3.3 kg de adsorvente por m³ do volume do expositor.

CONCLUSÃO

O carvão activado RB4 parece ser o mais eficaz dos adsorventes testados, sucedendo que uma quantidade de correspondente a 3.3 kg/m³ diminuiu a alteração do chumbo em cerca de 70 %, mantendo-se esse efeito ao fim de dois meses. Embora nalguns ensaios a atmosfera fosse constituída apenas por ácido acético, a referida protecção foi conseguida na presença de outras substâncias, nomeadamente vapor de água. Acresce ainda que este material tem a vantagem de ser muito mais económico do que outros que também tiveram um bom desempenho nalguns ensaios, como o zeólito 13X, e facilmente pode ser regenerado com bom rendimento.

Deve notar-se, no entanto, que os testes foram realizados com concentrações de ácido acético significativamente superiores às que têm sido detectadas em expositores de museus. Por isso, justifica-se a continuação dos testes *in vitro* com concentrações de ácido acético mais reduzidas embora dificilmente possam ser efectuados à temperatura ambiente e, portanto, também envolvam condições diferentes das que se encontram no interior dos museus.

Por outro lado, deve sublinhar-se que estes adsorventes, nomeadamente o carvão

ativado RB4, não adsorvem selectivamente o ácido acético e o chumbo não é o único material que pode beneficiar da diminuição da concentração dos poluentes atmosféricos. Portanto, os materiais adsorventes protegem quer o chumbo quer outros materiais da acção dos vapores de ácido acético e de outras substâncias, nomeadamente outros ácidos orgânicos. Sem mais dados, no entanto, nada é possível dizer acerca da eficácia da protecção proporcionada nessas outras situações.

AGRADECIMENTOS

AJC agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia a bolsa que permitiu a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. (1997), *Physical Chemistry of Surfaces*, 6.^a ed., New York: Wiley-Interscience.
- BERNDT, H. (1990), "Measuring the rate of atmospheric corrosion in microclimates", *Journal of the American Institute for Conservation*, 29 (2), pp. 207–220.
- BROKERHOF, A. W. (2002), "Application of sorbents to protect calcareous materials against acetic acid vapours", in J. A. Mosk, N. H. Tennent (ed.), *Contributions to conservation: research in conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN)*, London: James & James (Science Publishers) Ltd.
- CARVALHO, M. B.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P. (1996), "Characterisation of clays and aluminium pillared clays by adsorption of probe molecules", *Microporous Materials*, 6 (2), pp. 65–77.
- CRONYN, J. M. (1990), *The Elements of Archaeological Conservation*, London: Routledge.
- CRUZ, A. J.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. (2002), "Estudo da capacidade de materiais para adsorver vapores de ácido acético com vista à prevenção da alteração dos objectos de chumbo conservados em museus", in *XXVII Reunión Ibérica de Adsorción*, Léon.
- CRUZ, A. J.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. (2004), "Studies on the adsorption of acetic acid by activated carbons, zeolites and other adsorbent materials related with the preventive conservation of lead objects in museums showcases", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49 (3), pp. 725–731.
- CRUZ, A. J.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. (submetido), "Removal of acetic acid vapours from museums showcases by adsorbent materials".
- DUPONT, A. L.; TÊTREAU, J. (2000), "Cellulose degradation in an acetic acid environment", *Studies in Conservation*, 45 (3), pp. 201–210.
- GLASTRUP, J. (2004), "Letters to the Editors", *Studies in Conservation*, 49 (3), pp. 215–216.
- GROSJEAN, D.; PARMAR, S. S. (1991), "Removal of air pollutant mixtures from museum display cases", *Studies in Conservation*, 36 (3), pp. 129–141.
- HOLLINGER, W. K., JR. (1994), "Microchamber papers used as a preventive conservation material", in *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research. Preprints of the Contributions to the Ottawa Congress, 12–16 September 1994*, London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- KONTOZOVA, V.; DEUTSCH, F.; GODOI, R.; GODOI, A. F.; P., J.; VAN GRIEKEN, R. (2002), "Characterisation of air pollutants in museum showcases", in R. Van Grieken, K. Janssens, L. Van 't dack, G. Meersman (ed.), *Proceedings of Art 2002 – the 7th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Antwerp: University of Antwerp.
- LARSEN, A.; FROST, L.; FUNCH, L. W. (2000), *Emission of Volatile Organic Compounds from Wood and Wood-based Materials*, København: Miljøstyrelsen.
- LIGTERINK, F. J. (2002), "Notes on the use of acid absorbents in storage of cellulose acetate-based mate-

- rials: competitive absorption of water and acetic acid on zeolite 4A”, in J. A. Mosk, N. H. Tennent (ed.), *Contributions to Conservation: Research in Conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN)*, London: James & James (Science Publishers) Ltd.
- PARMAR, S. S.; GROSJEAN, D. (1991), “Sorberent removal of air pollutants from museum display cases”, *Environment International*, 17, pp. 39–50.
- PIRES, J.; CARVALHO, M. B.; CARVALHO, A. P. (1997), “Aluminum-pillared clays: Decomposition of the intercalating species and textural properties”, *Zeolites*, 19 (2–3), pp. 107–113.
- PIRES, J.; PINTO, M.; CARVALHO, A.; CARVALHO, M. B. (2003), “Adsorption of acetone, methyl ethyl ketone, 1,1,1-trichloroethane, and trichloroethylene in granular activated carbons”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48 (2), pp. 416–420.
- RAYCHAUDHURI, M. R.; BRIMBLECOMBE, P. (2000), “Formaldehyde oxidation and lead corrosion”, *Studies in Conservation*, 45 (4), pp. 226–232.
- TÉTREAULT, J. (1992), “Matériaux de construction, matériaux de destruction”, in *La Conservation Préventive: Colloque sur la Conservation Restauration des Biens Culturels*, Paris, 8, 9, 10 octobre 1992, Paris: Association des Restaurateurs d’Art et d’Archéologie de Formation Universitaire.
- TÉTREAULT, J. (1993), “Guidelines for selecting materials for exhibit, storage and transportation”, http://www.cci-icc.gc.ca/document-manager/view-document_e.cfm?Document_ID=82.
- TÉTREAULT, J. (1994), “Display materials: the good, the bad and the ugly”, in J. Sage (ed.), *Exhibitions and Conservation*, Edinburg: The Scottish Society for Conservation & Restoration.
- TÉTREAULT, J.; STAMATOPOULOU, E. (1997), “Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures”, *Studies in Conservation*, 42 (3), pp. 141–156.
- TÉTREAULT, J.; STROIS, J.; STAMATOPOULOU, E. (1998), “Studies of lead corrosion in acetic acid environments”, *Studies in Conservation*, 43 (1), pp. 17–32.
- TÉTREAULT, J. (2001), “Guidelines for selecting and using coatings = Lignes directrices pour la sélection et l’utilisation de revêtements”, *CCI newsletter = Bulletin de l’ICC* (28), pp. 5–9.
- TÉTREAULT, J.; CANO, E.; VAN BOMMEL, M.; SCOTT, D. A.; DENNIS, M.; BARTHÉS-LABROUSSE, M.-G.; MINEL, L.; ROBBIOLO, L. (2003), “Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapors”, *Studies in Conservation*, 48 (4), pp. 237–250.
- TÉTREAULT, J. (2004), “Letters to the Editors”, *Studies in Conservation*, 49 (3), p. 216.
- THICKETT, D.; BRADLEY, S.; LEE, L. (1998), “Assessment of the risks to metal artifacts posed by volatile carbonyl pollutants”, in W. Mourey, L. Robbiola (ed.), *Metal 98. Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, London: James & James (Science Publishers) Ltd.
- YANG, R. T. (2003), *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Hoboken: Wiley-Interscience.

NOTA BIOGRÁFICA

António João Cruz licenciou-se em Química (1986) e doutorou-se em Química – Química Analítica (1993) pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Tem desenvolvido actividade relacionada com a aplicação dos métodos químicos e físicos à Arqueologia e ao estudo das obras de arte, tendo colaborado com o Instituto José de Figueiredo (1992–1997), o Instituto Português do Património Arquitectónico, nomeadamente através do Curso de Especialização em Conservação de Pintura Mural (1999–2001) a cuja comissão de coordenação pertenceu, e a Rede Portuguesa de Museus, através da leccionação nos cursos de Introdução às Práticas de Conservação Preventiva (2001–2003).

Leccionou na Escola Superior de Conservação e Restauro (1995–1999) e no Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (1999–2001).

Em 2002 esteve envolvido na criação, no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, de um Curso de especialização em Química Aplicada ao Património Cultural, mais tarde transformado em Curso de Mestrado, integrando as respectivas comissões de coordenação. Desde 2002 vem desenvolvendo um estudo acerca da capacidade de materiais para adsorver gases e vapores oxidantes de metais expostos em museus.