U.PORTO
FACULDADE DE LETRAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

D 2013

CORROSÃO ATMOSFÉRICA DA PRATA_

MONITORIZAÇÃO E PERSPETIVAS DE CONSERVAÇÃO PREVENTIVA

PAULA CRISTINA MENINO DUARTE HOMEM
TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA
À FACULDADE DE LETRAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
MUSEOLOGIA

SOB ORIENTAÇÃO DE:
JOSÉ TINOCO CAVALHEIRO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS MATERIAIS, FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

INÊS TEODORA ELIAS DA FONSECA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA, FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DE LISBOA

PETER BRIMBLECOMBE
SCHOOL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES, UNIVERSITY OF EAST ANGLIA, NORWICH, UK

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS *v*

RESUMO E PALAVRAS-CHAVE *vi*

ABSTRACT AND KEYWORDS *vii*

RÉSUMÉ ET MOTS-CLÉS *viii*

SIGLAS *ix*

INTRODUÇÃO 1

PARTE I – A CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE ARTEFACTOS E COLEÇÕES EM LIGAS DE PRATA EM CONTEXTOS DE RESERVA E DE EXPOSIÇÃO. O FENÓMENO DE ESCURECIMENTO CONHECIDO POR TARNISHING

CAPÍTULO 1 – NOTAS INTRODUTÓRIAS SOBRE A PRATA

1.1 – A PRATA NA HISTÓRIA 9

1.1.1 – Ocorrência e produção mineira 9

1.2 – O ELEMENTO PRATA 16

1.2.1 - Propriedades 16

1.3 – LIGAS DE PRATA 17

1.3.1 – Campos de aplicação 17

1.3.2 – Os sistemas Ag-Au, Ag-Pd e Ag-Cu 18

1.3.3 – Valor e controlo 24

CAPÍTULO 2 – REATIVIDADE E ALTERAÇÃO DA PRATA E SUAS LIGAS

2.1 – RESISTÊNCIAS E VULNERABILIDADES 29

2.2 – ESCURECIMENTO. MECANISMOS DE ALTERAÇÃO CONDUCENTES AO FENÓMENO 36

2.2.1 – O fenómeno 36

2.2.2 – Corrosão atmosférica 40

2.2.3 – Atmosfera, prata e interações 41

2.2.3.1 – Oxigénio 45

2.2.3.2 – Água 46

2.2.3.3 – Peróxido de hidrogénio 52
2.2.3.4 – Dióxido de carbono 53
2.2.3.5 – Compostos de cianeto 54
2.2.3.6 – Compostos de azoto 55
2.2.3.7 – Compostos de cloro 59
2.2.3.8 – Compostos de enxofre 63
2.2.3.9 – Ozono e radiações eletromagnéticas 69
2.2.4 – Pratas escuras e produtos de corrosão 73
2.2.4.1 – Abundância, condições de formação e estabilidade 73
2.2.4.2 – Cinética do crescimento 78

PARTE II – O FENÓMENO DE ESCURECIMENTO DE ARTEFACTOS E COLEÇÕES EM LIGAS DE PRATA EM CONTEXTOS DE EXPOSIÇÃO EM ESPAÇOS CONFINADOS. CONTRIBUTOS PARA O SEU ESCLARECIMENTO

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA DE MONITORIZAÇÃO E ANÁLISE. PRINCÍPIOS ORIENTADORES. TÉCNICAS, FUNDAMENTOS E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO

3.1 – MONITORIZAÇÃO 83
3.1.1 – Amostradores passivos 85
3.2 – ANÁLISE 88
3.2.1 – Colorimetria *tristimulus* 90
3.2.1.1 – Fundamentos 90
3.2.1.2 – Condições de utilização 95
3.2.2 - Microscopia eletrónica de varrimento acoplada à microanálise por raios X (SEM-EDS) 97
3.2.2.1 – Fundamentos 97
3.2.2.2 – Condições de utilização 101
3.2.3 – Voltametria cíclica (CV) e unidirecional de varrimento linear (LSV) 101
3.2.3.1 – Fundamentos 101
3.2.3.2 – Condições de utilização 104
3.2.4 – Espetroscopia de fotoeletrões de raios X (XPS) 106
3.2.4.1 – Fundamentos 106
3.2.4.2 – Condições de utilização 110

CAPÍTULO 4 – ENSAIOS LABORATORIAIS

4.1 – OBJETIVOS 115

4.2 – MATERIAIS E MÉTODOS 115

4.2.1 – Amostras: natureza, preparação e reserva 115

4.2.2 – Produção de amostras de referência para ensaios de controlo positivo, em condições de reação acelerada 116

4.2.2.1 – Formação de filmes em atmosfera de cloreto de sódio 116

4.2.2.1.1 – Aparato instrumental e produção de atmosfera 116

4.2.2.1.2 – Condições de exposição 116

4.2.2.2 – Formação de filmes em atmosfera de sulfureto de hidrogénio 117

4.2.2.2.1 – Aparato instrumental e produção de atmosfera 117

4.2.2.2.2 – Condições de exposição 118

4.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 118

4.3.1 – Caraterísticas colorimétricas 118

4.3.2 – Micrografias e espetros EDS 121

4.3.2.1 – Contaminações de referência 125

4.3.2.2 – Reações das amostras à atmosfera de cloreto de sódio 129

4.3.2.3 – Reações das amostras à atmosfera de sulfureto de hidrogénio 135

4.3.3 – Voltamogramas cíclicos e unidirecionais catódicos 139

4.3.3.1 – CV e LSV catódico das amostras de controlo negativo 139

4.3.3.2 – LSV catódicos das amostras de controlo positivo 144

4.3.3.2.1 – Sujeitas a atmosfera de cloreto de sódio 144

4.3.3.2.2 – Sujeitas a atmosfera de sulfureto de hidrogénio 148

4.3.4 – Espetros XPS de regiões de interesse 150

4.3.4.1 – Das amostras de controlo negativo 150

4.3.4.2 – Das amostras de controlo positivo 155

4.3.4.2.1 – Sujeitas a atmosfera de cloreto de sódio 155

4.3.4.2.2 – Sujeitas a atmosfera de sulfureto de hidrogénio 161

4.4 – CONSIDERAÇÕES 166

CAPÍTULO 5 – ESTUDO DE CASO EM CONTEXTO DE EXPOSIÇÃO EM ESPAÇOS CONFINADOS, FORA/DENTRO DE VITRINA: CAPELA DO SANTÍSSIMO SACRAMENTO/VITRINA DA SALA DO TESOURO-MUSEU, AMBOS DA CATEDRAL DO PORTO

5.1 – O CONTEXTO DE ESTUDO 173

5.2 – OBJETIVOS 182

5.3 – PLANO DE AMOSTRAGEM E MONITORIZAÇÃO 183

5.4 – CONTEXTOS AMBIENTAIS. CARATERÍSTICAS E CONTRIBUIÇÕES 185

5.4.1 – Ambiente externo 186

5.4.1.1 – Clima urbano 186

5.4.1.2 – Qualidade do ar urbano 193

5.4.2 – Ambiente interno 207

5.4.2.1 – Condições termohigrométricas 209

5.4.2.2 – Qualidade do ar 214

5.5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 226

5.5.1 – Corrosão atmosférica dos amostradores metálicos 226

5.5.1.1 – Alterações colorimétricas 226

5.5.1.2 – Produtos de corrosão: nucleação, crescimento e morfologias. A influência da humidade relativa, gases e partículas 231

5.5.1.2.1 – Reações em função das variações sazonais 231

5.5.1.2.2 – Reações em função do tempo 267

5.6 – CONSIDERAÇÕES 296

CONSIDERAÇÕES FINAIS 301

REFERÊNCIAS 307

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores, Prof. Doutores José Tinoco Cavalheiro, Inês Teodora Elias da Fonseca e Peter Brimblecombe, pela confiança depositada, pelos preciosos ensinamentos científicos e por todo o incentivo e apoio proporcionados.

À Direcção Regional de Cultura do Norte, na pessoa da sua Diretora, Arqtª Paula Araújo da Silva, e à sua Direcção de Serviços de Bens Culturais, nas pessoas da Arqtª Ângela Melo e Dra. Adriana Amaral, e ao Cabido da Sé Catedral do Porto, na pessoa do Secretário da Mesa, Cónego Amadeu Ferreira da Silva, e equipa de trabalho, em especial para a Dra. Ana Calvão e para o Diogo Pinho, pelo acolhimento e apoio no decurso do estudo de caso.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, ao pessoal dos laboratórios e oficinas, em especial ao Sr. José Ramiro Soares, pelo acolhimento e apoio no decurso dos ensaios laboratoriais.

Ao Centro de Ciências Moleculares e Materiais (CCMM), da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, na pessoa do Prof. Doutor M. R. Nunes e da Prof. Doutora Sofia Capelo, também da Universidade de Évora, pelo apoio na preparação dos elétrodos de trabalho e nos ensaios de voltametria, respetivamente.

Ao Centro de Materiais da Universidade do Porto, na pessoa do seu Diretor, Doutor Carlos Sá, pela disponibilidade e apoio científico, na do Mestre Rui Rocha e Dra. Daniela Silva pelo apoio no exame e análise por SEM-EDS e na da Eng.ª Liliana Alves nas análises por XPS.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo apoio financeiro ao DEMM e ao CCMM, no âmbito do projeto PEst-OE/QUI/UI0536/2013.

Aos muitos e bons amigos, pelo carinho, incentivo e apoio constantes, e à família, por tudo…

RESUMO E PALAVRAS-CHAVE

A corrosão atmosférica da prata e suas ligas conduz ao seu escurecimento e constitui um problema, com especial interesse para o impacte no setor do património cultural.

Neste contexto, estudou-se o processo, com o objetivo de melhor o entender e perspetivando a sua prevenção. Considerou-se a prata pura (Ag 999‰) e a liga conhecida por prata portuguesa ou esterlina (Ag 925‰). Numa primeira fase, investigou-se o seu comportamento recorrendo a ensaios laboratoriais em atmosferas controladas de NaCl e de H_2S, permitindo testar a aplicação de diferentes técnicas de monitorização e análise, obter referenciais relativos a produtos de corrosão e estabelecer parâmetros para sua identificação, através de microscopia eletrónica de varrimento acoplada à microanálise por raios X, voltametria cíclica e de varrimento linear e espetroscopia de fotoeletrões de raios X. O recurso a câmara fotográfica digital como colorímetro *tristimulus* e ao programa Adobe Photoshop®, explorando o sistema CIELab, revelou-se simples e eficiente na monitorização das alterações colorimétricas.

Estudou-se caso aplicado a espaços naturalmente ventilados, de exposição em ambiente não confinado/confinado em vitrina, ambos na Catedral do Porto. Usaram-se amostradores metálicos para mimetizar e investigar reações dos artefactos, em função de condições ambientais sazonais e de exposição anual. O processo revelou-se complexo, influenciado pelas condições termohigrométricas e pela qualidade do ar, tendendo a desacelerar com o tempo. Dele, sobressaem a presença e reações de partículas salinas, mormente cloretos e sulfatos. A Ag 925‰ manifestou-se mais reativa que a Ag 999‰. Detetaram-se óxidos e cloretos de prata e óxidos, hidróxidos, cloretos e hidroxicloretos de cobre. Sulfuretos de prata, só após exposição anual, maioritariamente na Ag 999‰ e em contextos não dominados por cloretos, mas por partículas de sulfatos, em especial de amónio.

PALAVRAS-CHAVE: Prata Ag 999‰ e liga Ag 925‰; Escurecimento; Amostradores metálicos; Colorimetria, SEM-EDS, LSV, XPS; Ag_2O, Ag_2O_2, AgCl e Ag_2S; Partículas.

ABSTRACT AND KEYWORDS

The atmospheric corrosion of silver and its alloys leads to its tarnishing and is a problem, with particular interest for the impact in the cultural heritage sector.

In this context, the process was studied, aiming its better understanding and envisaging its prevention. Pure silver (Ag 999‰) and the alloy known as Portuguese or Sterling silver (Ag 925‰) were considered. In a first stage, its behavior was investigated by means of laboratory essays with controlled atmospheres of NaCl and H_2S, allowing to test the application of different monitoring and analysis techniques, to obtain referential concerning corrosion products and setting parameters for their identification by scanning electron microscopy coupled with X-ray microanalysis, cyclic and linear sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy. The use of a digital still camera as a *tristimulus* colorimeter and Adobe Photoshop® software, exploring the CIELab system, proved to be simple and efficient in monitoring colorimetric alterations.

A case has been studied, applied to naturally ventilated exhibition spaces, not confined/confined to showcase, both in Porto Cathedral. Metal samplers were used to mimic and investigate reactions of artifacts, in function to seasonal environmental conditions and annual exposure. The process proved to be complex, influenced by thermohygrometric conditions and air quality, tending to slow down with time. From it, the presence and reactions of salt particles, mainly chlorides and sulphates, stand out. The Ag 925‰ is more reactive than Ag 999‰. The corrosion products detected were silver oxides and chlorides and copper oxides, hydroxides, chlorides and hydroxichlorides. Silver sulphides were detected only after one year exposure, mainly in the Ag 999‰ and in contexts not dominated by chlorides, but by particles of sulphates, especially ammonium.

KEYWORDS: Silver Ag 999‰ and alloy Ag 925‰; Tarnishing; Metal samplers; Colorimetry, SEM-EDS, LSV, XPS; Ag_2O, Ag_2O_2, AgCl e Ag_2S; Particles.

RÉSUMÉ ET MOTS-CLÉS

La corrosion atmosphérique de l'argent et ses alliages entraîne leur brunissement et c'est un problème, avec intérêt particulier à l'impact sur le secteur du patrimoine culturel. Dans ce contexte, le processus a été étudié, afin de mieux le comprendre et envisageant sa prévention. L'argent pur (Ag 999‰) et l'alliage connue sous le nom d'argent portugaise ou sterling (Ag 925‰) ont été considérées. Dans une première étape, leur comportement a été étudié a partir des essais en laboratoire en utilisant des atmosphères contrôlées de NaCl et H_2S, ce qui a permis de tester l'application de différentes techniques de monitorisation et d'analyse, de obtenir référentiels concernant les produits de corrosion et le paramétrage de leur identification par microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse aux rayons X, voltamétrie cyclique et de balayage linéaire et par spectroscopie photoélectronique X. L'utilisation d'un appareil photo numérique comme un colorimètre *tristimulus* et le logiciel Adobe Photoshop®, en explorant le système CIELab, s'est avéré être simple et efficace dans la monitorisation des altérations colorimétriques.

Un cas a été étudié, appliqué à des espaces ventilés naturellement, de exposition pas confinée/confinée a une vitrine, le deux à la cathédrale de Porto. Des échantillonneurs métalliques ont été utilisés pour mimer et étudier les réactions d'artefacts, en fonction des conditions environnementales saisonnières et d'exposition annuelle. Le processus s'est avéré complexe, influencé par les conditions thermo-hygrométriques et la qualité de l'air, et tend à ralentir avec le temps. La présence et les réactions des particules salines, principalement des chlorures et sulfates, sont en évidence. L'Ag 925‰ se manifeste plus réactive que l'Ag 999‰. Ont été détectés des oxydes et chlorures d'argent et des oxydes, hydroxydes, chlorures et hydroxychlorures de cuivre. Des sulfures d'argent, seulement après un an d'exposition, principalement sur l'Ag 999‰ et dans les contexts dominés pas par des chlorures mais par des particules de sulfates, en particulier d'ammonium.

MOTS-CLÉS: Argent Ag 999‰ et alliage Ag 925‰; Brunissement; Échantillonneurs métalliques; Colorimétrie, SEM-EDS, LSV, XPS; Ag_2O, Ag_2O_2, AgCl e Ag_2S; Particules.

SIGLAS

AMP – Área Metropolitana do Porto

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry [Agência de Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças]

BSE – Backscattered electrons [eletrões retrodifundidos]

CAE – Constant analyser energy [energia de análise constante]

CCMM – Centro de Ciências Moleculares e Materiais

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

CIE – Commission Internationale de l'Eclairage [Comissão Internacional de Iluminação]

CV – Cyclic voltammetry [voltametria cíclica]

DCTP – Departamento de Ciências e Técnicas do Património

DEMM – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DQB – Departamento de Química e Bioquímica

DRCN – Direcção Regional de Cultura do Norte

DSBC – Direcção de Serviços de Bens Culturais

DSC – Digital still camera [câmara fotográfica digital]

E – Este

EDS – Energy dispersive spectrometry [espetrometria de dispersão de energias]

EFTA – European Free Trade Association [Associação Europeia de Livre Comércio]

EMA – Estação meteorológica automática

ENH – Elétrodo normal de hidrogénio

ER – Elétrodo de referência

ES – Elétrodo secundário

ESEM – Environmental scanning electron microscope [microscópio eletrónico de varrimento ambiental]

ET – Elétrodo de trabalho

FACT – Facility for the analysis of chemical thermodynamics [facilidade para a análise da termodinâmica química]

FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia

FCUL – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FLUP – Faculdade de Letras da Universidade do Porto

FWHM – Full width at half maximum [largura à meia altura]

GPES – General purpose electrochemical system [sistema eletroquímico de uso geral]

HR – Humidade relativa

HV – High vacuum [alto-vácuo]

IACS – International annealed copper standard [padrão internacional de cobre recozido]

IIC – International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works [Instituto Internacional para a Conservação de Obras Históricas e Artísticas]

IMFP – Inelastic mean free path [livre percurso médio inelástico]

INE – Instituto Nacional de Estatística

IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera

ISO – International Organisation for Standardisation [Organização Internacional de Normalização]

IV – Radiação infravermelha

LAS – Laboratório de Análises de Superfícies

LMEV – Laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento

LOAED – Lowest observed adverse effect dose [dose mínima com efeitos adversos observáveis]

LOAEL – Lowest observed adverse effect level [nível mínimo com efeitos adversos observáveis]

LSV – Linear sweep voltammetry [voltametria de varrimento linear]

LV – Low vacuum [baixo-vácuo]

LVSEM – Low vacuum scanning electron microscope [microscópio eletrónico de varrimento de baixo-vácuo]

MDF – Medium-density fiberboard [placa de fibras de madeiras de média densidade]

N – Norte

NO – Noroeste

NOAEL – No observed adverse effect level [nível sem efeitos adversos observáveis]

O – Oeste

OCP – Open circuit potencial [potencial em circuito aberto]

PAH – Polycyclic aromatic hydrocarbons [hidrocarbonetos aromáticos policíclicos]

PDSI – Palmer drought severity index [índice de severidade de seca de Palmer]

PIGE – Paraffin impregnated graphite electrode [elétrodo de grafite impregnado de parafina]

RMQA-RN – Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte

S – Sul

SCE – Saturated calomel electrode [elétrodo saturado de calomelano]

SE – Secondary electrons [eletrões secundários]

SEM – Scanning electron microscopy [microscopia eletrónica de varrimento]

SHE – Standard hydrogen electrode [elétrodo padrão de hidrogénio]

SIORMINP – Sistema de informação de ocorrências e recursos minerais portugueses

SME – Saturated mercury | mercurous sulfate electrode [elétrodo de mercúrio | sulfato de mercúrio]

T – Temperatura

UHV – Ultra-high vacuum [ultra-alto-vácuo]

UNESCO – United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization [Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura]

UV – Radiação ultravioleta

VOC – Volatile organic compounds [compostos orgânicos voláteis]

WDS – Wavelength dispersive spectroscopy [espetroscopia de dispersão de comprimentos de onda]

XPS/ESCA – X-ray photoelectron spectroscopy/electron spectroscopy for chemical analysis [espetroscopia de fotoeletrões de raios X]

XR – X-rays [radiação X]

XRMA/EPMA – X-ray microanalysis/electron probe microanalysis [microanálise por raios X]

De coloração branca e brilhante, a prata é um metal universalmente considerado belo. Essa particularidade de caráter estético advém-lhe de propriedades físicas, químicas e mecânicas tais que lhe têm, milenarmente, conferido um grande valor e ecletismo em termos de aplicação. É desejada por múltiplos setores da sociedade, cada vez mais pelo da eletrónica. Todos eles sabendo que, quando exposta ao ar, tende a alterar-se, escurecendo e conduzindo a falhas de funcionamento. Todos eles desenvolvendo investigação no sentido de dela retirar o melhor usufruto, em si mesma e sob diferentes formas, ou em associação com outros materiais, mais comummente metais, formando ligas. Quando acolhida no setor cultural, em ambientes de interior com obrigações de preservação, espera-se que a sua alteração não ocorra. No entanto, embora tendencialmente mais lento no ritmo, mas nem sempre, e menor em escala, o processo de escurecimento em ambientes de interior continua a ocorrer.

O processo em causa enquadra-se no universo da corrosão atmosférica. Complexo e abrangente, tende a congregar contributos de múltiplas especialidades, no sentido de se obterem perspetivas que permitam um melhor entendimento quanto ao modo como ocorre e como pode ser prevenido ou minimizado.

Este projeto académico, em formato de tese, pretende ser um desses contributos. Visa a produção de informação experimental aplicada a estudo de caso da realidade nacional, mas extrapolável a enquadramentos similares, recorrendo a técnicas variadas e desenvolvendo a sua aplicação ao contexto, de modo a proporcionar, aos profissionais dedicados ao setor, ferramentas úteis e facilitadoras da tarefa de gestão de risco e de delineação de política de conservação preventiva.

O documento está organizado, essencialmente, em duas partes e cinco capítulos, numa estrutura que reflete aspetos teóricos, técnicos e de gestão dos resultados experimentais.

Havendo necessidade de procurar fundamentos em múltiplas áreas, procurou-se inserir informação potencialmente útil aos eventuais leitores de diversos quadrantes, no sentido de proporcionar ferramentas para maior fluidez na leitura.

Na primeira parte, que integra os capítulos 1 e 2, apresenta-se e debate-se o problema relacionado com a corrosão atmosférica da prata e suas ligas, conducente ao escurecimento de artefactos e coleções, quer em contexto de reserva quer de exposição. No capítulo 1, introduzem-se algumas notas relativas à prata, à sua ocorrência e produção mineira, recuando no tempo e salientando recursos naturais nacionais inaproveitados. Apresentam-se as suas propriedades e campos de aplicação, como elemento ou em ligas e, destas, destacando os sistemas que produz com o ouro, o paládio e com o cobre. Dá-se maior relevo ao sistema com o cobre por ser o mais, histórica e amplamente, usado e, em especial, à liga em que o cobre entra na composição com uma participação de 75 milésimas; a Ag 925‰, conhecida por prata portuguesa ou esterlina. O capítulo 2 reflete questões e conceitos teóricos relacionados com a alteração e reatividade da prata e suas ligas e discute ferramentas de auxílio à previsão de comportamentos de corrosão, imunidade ou passivação em diferentes meios. Foca-se na problemática do escurecimento, retroperspetivando-a em termos de registo e setores de sua ocorrência, apresentando formas de manifestação e discutindo a categorização do tipo de corrosão. Introduz noções da química da corrosão atmosférica, relacionando-a com a presença e propriedades da água, e o modelo conceptual explicativo de Graedel; o GILDES. Apresenta, de forma sistematizada, os resultados de extensa revisão bibliográfica relativa aos contributos de especialistas de vários quadrantes disciplinares para o esclarecimento do fenómeno, abrangendo aspetos, tanto do ponto de vista fundamental como aplicado, relacionados com diferentes agentes, suas interações com a prata e respetivas consequências. Deles, sobressai o grande investimento no estudo da prata em si mesma, mas não das suas ligas, e a controvérsia quanto aos principais agentes e produtos de alteração, tendendo para favorecer os compostos de enxofre no seu estado reduzido e os sulfuretos de prata.

A segunda parte, da qual constam os capítulos 3, 4 e 5, é dedicada à componente experimental do contributo, enquadrando não só a prata pura, Ag 999‰, como a prata em liga com o cobre mais abundante em suportes ao património histórico/artístico; a Ag 925‰,

tão carente de investigação. O capítulo 3 apresenta a metodologia de monitorização e análise, discutindo os princípios que nortearam a sua definição e apresentando os recursos selecionados para sua implementação, nomeadamente os amostradores passivos e as técnicas analíticas, quer em termos de princípios fundamentais de funcionamento e potencialidades/limitações quer de procedimentos e condições específicas de aplicação, concretamente da colorimetria *tristimulus*, microscopia eletrónica de varrimento acoplada à microanálise por raios X, voltametria cíclica e de varrimento linear e da espetroscopia de fotoeletrões de raios X. No capítulo 4, descrevem-se os contextos em que se desenvolveram ensaios laboratoriais em atmosferas artificiais controladas e de reação acelerada, para apoio ao estudo de caso. Apresentam-se e discutem-se os referenciais obtidos relativos à nucleação e crescimento de produtos de alteração e morfologia das superfícies. É no capítulo 5 que se concentram as informações relativas ao estudo de caso aplicado a espaços naturais de exposição de artefactos em ligas de prata, em ambiente não confinado/confinado em vitrina. Apresenta-se o seu contexto geral, a Catedral do Porto, e específico, a Capela do Santíssimo Sacramento da Eucaristia, com o seu famoso retábulo em prata, e a principal vitrina da sala do Tesouro-Museu. Fundamenta-se a sua seleção. Carateriza-se o enquadramento territorial da catedral e o seu envelope atmosférico, em termos climáticos e de qualidade. Estima-se a sua influência nos ambientes de interior e discutem-se outros contributos, como os materiais de construção/decoração dos espaços e a presença de quem os frequenta, explorando criticamente ferramenta gratuita desenvolvida em seio de projeto europeu para servir os profissionais do setor; o IMPACT. Traçado o plano de monitorização assumido, é apresentada e discutida uma seleção de resultados obtidos a partir da estratégia multianalítica implementada. São resultados comparados com os referenciais obtidos prévia e laboratorialmente e entre si, no sentido de compreender e demonstrar as reações mimetizadas dos artefactos em função quer de condições ambientais sazonais quer de uma exposição mais prolongada, acumulando os efeitos dos vários ciclos das estações de um ano. Visam, ainda, constituir-se como orientadores, facilitando a identificação das espécies em estudos com enquadramentos similares e com recurso às mesmas técnicas.

No final e à luz dos resultados globalmente obtidos ao longo do projeto, são apresentadas algumas considerações que sugerem perspetivas futuras de investigação sobre a temática.

PARTE I

A CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE ARTEFACTOS E COLEÇÕES EM LIGAS DE PRATA EM CONTEXTOS DE RESERVA E DE EXPOSIÇÃO.
O FENÓMENO DE ESCURECIMENTO CONHECIDO POR TARNISHING.

1 NOTAS INTRODUTÓRIAS SOBRE A PRATA

1.1 A prata na História

1.2 O elemento prata

1.3 Ligas de prata

CAPÍTULO 1 – NOTAS INTRODUTÓRIAS SOBRE A PRATA

1.1 – A prata na História

1.1.1 – Ocorrência e produção mineira

Evidências arqueológicas revelam uma utilização milenar da prata. Terá sido descoberta após o ouro e o cobre, há cerca de 5000 anos. O ouro, ocorrendo maioritariamente na sua forma metálica, terá sido naturalmente o primeiro a ser identificado e reconhecido pela cor. O cobre, apesar de oxidado, terá sido igualmente notado e usado. A prata, no entanto, não seria tão facilmente reconhecida pelo homem pré-histórico uma vez que, embora possa ser encontrada na sua forma metálica, ocorre normalmente associada a outros metais, na forma de minério. O minério mais explorado era a galena argentífera, um sulfureto de chumbo em que a prata está presente como impureza, em cerca de 1%, e de onde era e continua a ser facilmente extraída; primeiro, por ustulação do sulfureto a óxido, depois por redução com carbono a uma liga de chumbo:prata e, por fim, por copelação (FORBES, 1964: 193; COTTRELL, 1993: 152). No fundo da copela ficava então um botão de prata mais ou menos pura, branca e brilhante, propriedades que lhe valeram a associação à lua e o símbolo do crescente lunar. *Luna* foi, aliás, o seu primeiro nome latino. Só mais tarde, e a partir de uma raiz indo-europeia, que significa exatamente branca e brilhante, os romanos lhe chamaram *Argentum* (MCDONALD, 1982: 2), de onde lhe advém o símbolo químico de Ag.

A prata pode ser encontrada em pequenas quantidades, no seu estado metálico ou em associação a outros metais como o ouro, o cobre, o chumbo e o zinco, em quase todos os países do mundo. Até a água do mar possui uma concentração estimada em 80-280 ppt; significativa, mas demasiado pequena para ter valor económico recorrendo aos métodos de extração conhecidos (WILCOX, 1982: 16). Pode ainda ocorrer como sulfureto, arsenieto, antimoneto, telureto, bismuteto, haleto e vários sulfossais. Conhecem-se, pelo menos, cerca de 60 minerais de prata não sendo, no entanto, todos explorados economicamente. Para tais fins, as suas principais fontes encontram-se identificadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Prata e principais minérios com importância económica.

	Substância	Fórmula	Cristal (BETTS, 1997)	Sistema cristalino
	Prata nativa	Ag		Cúbico
De chumbo	Galena argentífera	(Pb, Ag)S		Cúbico
De prata	Acantite, pseudomorfo de argentite*	α-Ag_2S		Monoclínico
	Proustite	Ag_3AsS_3		Triclínico
	Pirargirite	Ag_3SbS_3		Triclínico
	Polibasite	Ag_9SbS_6		Monoclínico
	Stefanite	Ag_5SbS_4		Rômbico
	Cerargirite ou cloroargirite	AgCl		Cúbico

* Argentite, β-Ag_2S, é estável acima dos 175 °C, aproximadamente, e cristaliza no sistema cúbico. Abaixo dessa temperatura, todas as amostras de argentite se convertem em acantite (THOMPSON, 1973: 87; SCHMALZRIED, 1981).

Foi na Anatólia (atual Turquia) que a prata começou a ser extraída de minas, o que terá acontecido entre 4000–3000 a.C. (KILLICK, 2001: 483) e contribuído significativamente para o florescimento das civilizações do Próximo Oriente durante a Antiguidade. Mais tarde, cerca de 1200 a.C., o centro de produção mineira transferiu-se para a Grécia, para as minas de prata e chumbo de *Laurium* (Conophagos em HENDERSON, 2000: 239), perto de Atenas, até que estas foram ultrapassadas pelas minas da Hispania. Há evidências arqueológicas da exploração mineira do cobre, estanho, ouro e prata destas minas desde o 3º milénio a.C., mas sem grande intensidade. Esta, só aumentou significativamente cerca do séc. VIII a.C.. A partir desta altura, os textos clássicos gregos e latinos fazem referências à existência do reino de Tartessos no sudoeste da Península Ibérica, de limites imprecisos e bastante rico em cobre, estanho e prata. Em 211 a.C., Roma adotou e integrou formalmente o denário de prata (cerca de 4.5 g de prata pura) no seu sistema monetário (CRAWFORD, 1974: 29), o que elevou a sua importância política junto dos romanos e aguçou a sua sede pelo metal e as guerras pela sua posse. Foi a conquista de Nova Cartago (atual Cartagena) no sudeste da península, em 209 a.C., que permitiu que viessem a controlar a zona mineira de Sierra Morena e que explorassem intensamente os seus recursos em galena argentífera. O número de minas a operar era avultado. Domergue (1990: 195) refere-se a 44 na Sierra Morena, das quais se destacam, por exemplo, as de Los Eneros, El Piconcillo e Las Morras, e 9 mais a sudeste, com realce para as de Nova Cartago. Estas, de acordo com Políbio (em DOMERGUE, 1990: 195) que as terá visitado em 151 a.C., constituíam uma zona mineira com mais de 70 km de perímetro, onde trabalhavam 40000 pessoas e de onde o Estado romano obtinha uma receita diária de 25000 dracmas, o que corresponderia a 90 kg considerando que um dracma equivalia a 3.6 g de prata, de acordo com Morgado (1999). Mas é com o Império, nos séc. I e II, que se dá o apogeu da exploração mineira em toda a península. A necessidade de ouro e prata para pagar às legiões e cobrir o défice comercial crónico, que se agravou no séc. II, fez com que se intensificasse ainda mais a procura de metais. A maior cobiça centrava-se nas minas mais ricas em ouro do noroeste (como é o caso de Jales e Três Minas, em Trás-os-Montes, onde a prata era explorada em associação) e Astúrias e, talvez por isso, os autores clássicos tenham dado menos importância às explorações mineiras existentes na Faixa Piritosa Ibérica, cujos núcleos mineiros considerados mais importantes são os de Rio Tinto (Huelva, Espanha), S. Domingos (Mértola), Aljustrel e Serra da Caveira (Grândola). Tal

produção sofreu um decréscimo ao longo dos tempos e, após a invasão da Península Ibérica pelos árabes, em 711, mudou-se para países da Europa central (principalmente para a Alemanha) e de leste, tendo a descoberta de grande parte das minas de prata acontecido entre 750 e 1200. Apesar de, no período subsequente, ter ocorrido um incremento do número de minas e um desenvolvimento considerável do ponto de vista da produção e da tecnologia, nada se compara à importância da descoberta do Novo Mundo, em 1492, pelos espanhóis. Entre 1500 e 1800, a produção mineira da Bolívia, do Peru e do México eclipsou tudo o resto e passou a ser responsável por mais de 85% da produção e comércio mundiais. Só mais tarde, nos finais do séc. XIX, é que outros países começaram a contribuir de forma mais significativa, nomeadamente os Estados Unidos da América, com a descoberta do filão de Comstock no Nevada e a Austrália. A exploração de novas regiões do globo, como o Canadá, África e Japão, acompanhada de importantes inovações tecnológicas, conduziu a um grande incremento da produção mundial, tendo-se registado um aumento de 50% apenas em vinte anos, de 1900 a 1920, e uma produção anual de 190 milhões de onças troy* (*Silver production s.d.*).

No que diz respeito à Europa, estudos relativos aos finais do séc. XX, concretamente ao ano de 1997 (LANZANO *et al.*, 2006), revelam que os países com importância no ciclo da prata são a Alemanha, Áustria, Bélgica, Bulgária, Espanha, Finlândia, França, Grécia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Noruega, Países Baixos, Portugal, Reino Unido, Roménia e Suécia. Apesar do grande número de países envolvidos, a Europa apresenta um baixo nível de produção mineira, contando maioritariamente com a reciclagem de sucata e com a importação de prata. A consulta da Tabela 1.2, onde estão elencados os vinte países com maior produção mineira em 2010, de acordo com os dados do *World Silver Survey 2011* (SI & GFMS, 2011), permitirá confirmar que os principais produtores mineiros são os países da América do Norte (México, Estados Unidos da América e Canadá) e do Sul (Peru, Bolívia, Chile e Argentina), responsáveis por cerca de 55% da produção mundial, calculada em 735.9 milhões de onças troy em 2010. A restante percentagem é da responsabilidade de alguns países europeus

* Unidade de medida de massa para metais preciosos, com origem na Idade Média em Troyes, França. A onça troy é a única medida do sistema de ponderação troy que ainda hoje é usada na fixação de preços de metais como ouro, platina e prata. Uma onça troy equivale a 31.1034768 g (32.1507 onças troy = 1 kg) (ROBERTSON, 1992).

(com a Rússia e a Suécia em destaque), da Austrália, do Japão, da República da África do Sul, da República do Congo e da Zâmbia. A mesma fonte revela que a produção mundial mineira é fundamentalmente de prata como sub-produto e não como produto primário.

Tabela 1.2 – Vinte principais produtores mundiais mineiros de prata em 2010.

País	Produção (milhões de onças)	País	Produção (milhões de onças)
1. México	128.6	11. Canadá	18
2. Peru	116.1	12. Cazaquistão	17.6
3. China	99.2	13. Turquia	12.3
4. Austrália	59.9	14. Marrocos	9.7
5. Chile	41.0	15. Índia	9.7
6. Bolívia	41.0	16. Suécia	9.2
7. E.U.A.	38.6	17. Indonésia	6.9
8. Polónia	37.7	18. Guatemala	6.3
9. Rússia	36.8	19. Irão	3.4
10. Argentina	20.6	20. África do Sul	2.8

Fonte: SI & GFMS, 2011.

As referências à recente produção mineira de prata em Portugal escasseiam, mas é possível saber por Brooks (2011) que produziu 24 toneladas em 2005, 20 em 2006, 24 em 2007 e em 2008. Fruto do encerramento da exploração mineira na Europa a partir da década de oitenta do séc. XX, Portugal suspendeu a produção das minas nacionais, com exceção das de Neves Corvo e da Panasqueira. Planeia agora revitalizar o setor, lançando no mercado internacional três concessões para prospeção de minério na Faixa Piritosa, "onde se concentram os mais importantes jazigos nacionais de minério de cobre, zinco, chumbo, mas também de ouro e prata" (FRANCISCO & SOARES, 2011). Apesar dessa concentração, os dados inseridos no Sistema de Informação de Ocorrências e Recursos Minerais Portugueses (SIORMINP) (LNEG, 2010) permitem saber da existência de 57 registos de ocorrências relativas à prata no território nacional, compilados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Ocorrências e reservas minerais de prata em Portugal.

Ocorrência	Distrito	Concelho	Categoria
Almalho	Aveiro	Albergaria-a-Velha	Mineral
Alto das Vinhas /Quintela de Lampaças	Bragança	Bragança	Mineral
Argozelo	Bragança	Vimioso	Recurso mineral viável
Cabeço do Seixo/ Selvagem ou Samil	Bragança	Bragança	Mineral
Cabeço Figueiro	Bragança	Mirandela	Recurso mineral indicado
Campo Mineiro de Jales (Campo e Desvio)	Vila Real	Vila Pouca de Aguiar	Recurso mineral medido
Campo Mineiro de Vale das Gatas	Vila Real	Sabrosa	Recurso mineral indicado
Castelo (Lombo da Veiga)	Bragança	Vila Flor	Mineral
Castromil	Porto	Paredes	Reserva mineral provada
Courela da Água de Banhos	Portalegre	Elvas	MIneral
Deveza de Cima	Bragança	Bragança	Mineral
Estação	Beja	Aljustrel	Recurso mineral indicado
Faixa Auro-argentífera da Escádia Grande	Coimbra	Góis	Mineral
Faixa Auro-argentífera da Fonte Limpa-Vieiro	Coimbra	Góis	Mineral
Feitais	Beja	Aljustrel	Reserva mineral provável
Gralheira (1)	Vila Real	Vila Pouca de Aguiar	Recurso mineral pré-viável
Jariça / Lomba Grande	Bragança	Vinhais	Mineral
Latadas (S. Salvador- Vila Verde)	Bragança	Mirandela	Recurso mineral indicado
Lombo da Veiga e Ribeira de Freixeda (5)	Bragança	Vila Flor	Mineral
Malhadas (1)	Bragança	Mirandela	Mineral
Malhadas (3)	Bragança	Mirandela	Mineral
Malhadas (4)	Bragança	Mirandela	Mineral
Malhadas e Ribeira da Freixeda (4)	Bragança	Mirandela	Mineral
Mina da Freixeda	Bragança	Mirandela	Recurso mineral indicado
Mina do Torgal	Beja	Odemira	Recurso mineral medido

Minas da Estivada	Porto	Penafiel	Recurso mineral medido
Miradeses	Bragança	Mirandela	Mineral
Moínho	Beja	Aljustrel	Reserva mineral provável
Moinho do Videira	Bragança	Mirandela	Mineral
Monte Figueira	Bragança	Mirandela	Mineral
Monte Figueiro (6)	Bragança	Mirandela	Mineral
Mouros	Bragança	Mirandela	Mineral
Pedra Luz (1)	Bragança	Mirandela	Mineral
Pedra Luz (2)	Bragança	Vila Flor	Mineral
Poço Redondo	Santarém	Tomar	Mineral
Quinta da Terrincha	Bragança	Torre de Moncorvo	Mineral
Rego de Água	Viseu	Santa Comba Dão	Mineral não económica
Relva	Bragança	Mirandela	Mineral
Revel	Vila Real	Vila Pouca de Aguiar	Mineral
Ribeira da Freixeda	Bragança	Mirandela	Mineral
Ribeira da Freixeda (2)	Bragança	Mirandela	Mineral
Ribeira da Freixeda (3)	Bragança	Mirandela	Mineral
Ribeira da Freixeda (6)	Bragança	Mirandela	Mineral
Salgueiros	Vila Real	Vila Pouca de Aguiar	Mineral
Seixual	Bragança	Vila Flor	Mineral
Serra de Arga (Cavalinho e Cova dos Mouros)	Viana do Castelo	Ponte de Lima	Recurso mineral indicado
Serra de Montalto e Terramonte	Aveiro	Castelo de Paiva	Mineral
Serrinha	Bragança	Mogadouro	Recurso mineral inferido
Tabuleiros	Évora	Montemor-o-Novo	Mineral
Tombeirais	Bragança	Vila Flor	Mineral
Três Minas (Lagos da Ribeirinha)	Vila Real	Vila Pouca de Aguiar	Recurso mineral inferido
Vale das Gatas, Mina A / Codeceira	Vila Real	Sabrosa	Recurso mineral viável
Vale das Vinhas	Bragança	Mirandela	Mineral
Vale do Cancelo	Bragança	Bragança	Mineral
Vale do Seixo (2)	Bragança	Mirandela	Recurso mineral indicado
Vilas Boas	Bragança	Vila Flor	Mineral
Zóio	Bragança	Bragança	Mineral

Fonte: LNEG, 2010.

Nestas ocorrências, a prata aparece sempre em associação, respetivamente e por ordem decrescente de frequência, com o ouro (em especial na região de Trás-os-Montes), o chumbo, o tungsténio, o zinco, o cobre, o estanho e a pirite (no Alentejo, em Aljustrel).

1.2 - O elemento prata

1.2.1 - Propriedades

Apesar das propriedades químicas, físicas e mecânicas da prata, compiladas na Tabela 1.4, lhe terem conferido uma grande importância económica milenar, foram as guerras da 1ª metade do séc. XX que promoveram a sua exploração mais abrangente.

Tabela 1.4 – Propriedades selecionadas da prata.

	Propriedades	Prata
Químicas	Número atómico	47
	Massa atómica	107.868
	Configuração eletrónica, Kr	$4d^{10}5s^{1}$
	Arranjo atómico	2:8:18:18:1
	Estrutura cristalográfica a 25 °C	Cúbica de faces centradas
	Valência química	1,2,3
	Potencial de elétrodo padrão a 25 °C, V	+0.7978
Físicas	Densidade a 20 °C, g/cm^3	10.49
	Dureza, Mohs	3.25
	Ponto de fusão, °C	961.93
	Ponto de ebulição, °C	2210
	Condutividade elétrica IACS [International Annealed Copper Standard, em que a condutividade padrão do cobre é de 100] a 20 °C, %	108.4
	Condutividade térmica a 20 °C, W/m· K	428
	Refletância, %	95
Mecânicas	Módulo Young ou de elasticidade, 20 °C, estático, GPa	74
	Resistência à tração, para fio de 5 mm de diâmetro, recozido a 565 °C , Mpa	125

Fonte: Butts (1982a: 123 e 1982b: 104), Weglein (1982: 138), Carapella, Corrigan & Wityak (1992), Murray (1992), Robertson (1992) e Voort (2004).

A prata ultrapassa todos os outros metais nalgumas propriedades cruciais. Fica em primeiro lugar em termos de condutividade, quer elétrica quer térmica, e possui a mais elevada refletância, nos limites do espetro visível. Por isso, é considerada o metal mais branco de todos, atributo muito importante que torna a sua aparência tão apreciada. No entanto, Robertson (1992) ressalva que, se o olho humano fosse sensível a uma região com comprimento de onda ligeiramente menor, a prata seria percecionada com cor. À luz transmitida, os seus filmes são azuis ou verdes, quando finos, e de amarelos a castanhos, quando mais espessos (RENNER *et al.,* 2005).

Tal como o ouro e o cobre, a prata cristaliza numa estrutura cúbica de faces centradas, em que cada átomo do metal está rodeado por 12 vizinhos e este elevado grau de simetria resulta numa estrutura com muitos planos de deslizamento; motivo para a sua boa conformabilidade mecânica. No que diz respeito à ductilidade e maleabilidade, é apenas ultrapassada pelo ouro. Os 18 eletrões no 4º nível indicam uma estabilidade química elevada e resistência a ambientes corrosivos.

Quando em fusão, absorve um grande volume de oxigénio, que liberta durante o arrefecimento e solidificação, com borbulhamento à superfície. A 1000 °C , 1 cm^3 de prata líquida dissolve um máximo de cerca de 20 cm^3 de oxigénio, correspondendo à composição estequiométrica do $AgO_{0.01}$ (BRUMBY *et al.,* 2008). Quando sólida, o oxigénio difunde mais livremente através da prata do que através de qualquer outro metal (CHASTON, 1982: 304).

1.3 – Ligas de prata

1.3.1 – Campos de aplicação

A aparência, ductilidade e resistência à corrosão da prata inspiraram desde sempre o seu uso na joalharia, na cunhagem de moeda e medalhas e nas artes decorativas, mas a sua excelente condutividade e refletância, capacidade para suportar variações extremas de temperatura e sensibilidade de alguns dos seus compostos à luz tornaram-na muito útil, mesmo insubstituível, em inúmeras aplicações no campo da indústria, da arte e da ciência. Como exemplo, pode referir-se a sua aplicação: (i) em múltiplos dispositivos elétricos e eletrónicos; (ii) em fotografia; (iii) como revestimento refletor e protetor, em talheres,

joalharia metálica e em plástico, espelhos (alguns para equipamentos de elevada precisão tais como telescópios) e contentores alimentares; (iv) na galvanoplastia; (v) em soldas e ligas para brazagem; (vi) em painéis fotovoltaicos; (vii) como catalisador, na indústria automóvel e química; (viii) como supercondutor de alta temperatura; (ix) na medicina. A solubilidade da prata metálica na água é muito baixa, mas é a suficiente para produzir um efeito oligodinâmico; bactericida (THOMPSON, 1973: 80; BRUMBY *et al.,* 2008). Assim, são historicamente conhecidas as suas aplicações no tratamento de feridas, pelo menos desde o séc. VIII (WADHERA & FUNG, 2005), purificação de água, tratamento de madeiras, incorporada em telemóveis e em tecidos para vestuário, em amálgama com o mercúrio ao serviço da medicina dentária. O universo de aplicações onde a prata participa como produto final ou como componente de produtos feitos de diversos materiais é, pois, muito vasto.

Na Tabela 1.5 encontra-se o consumo mundial de prata para os anos de 2009 e 2010, de acordo com os campos de aplicação agrupados pelo The Silver Institute e pela Gold Fields Mineral Services, Ltd (SI & GFMS, 2011).

Tabela 1.5 – Campos de aplicação da prata e respetivo consumo mundial em 2009 e 2010 (em milhões de onças).

Campos de aplicação	2009	2010
Indústria	403.8	487.4
Fotografia	79.3	72.7
Joalharia	158.9	167.0
Talheres	58.2	50.3
Moedas e medalhas	79.0	101.3
Total	**779.2**	**878.8**

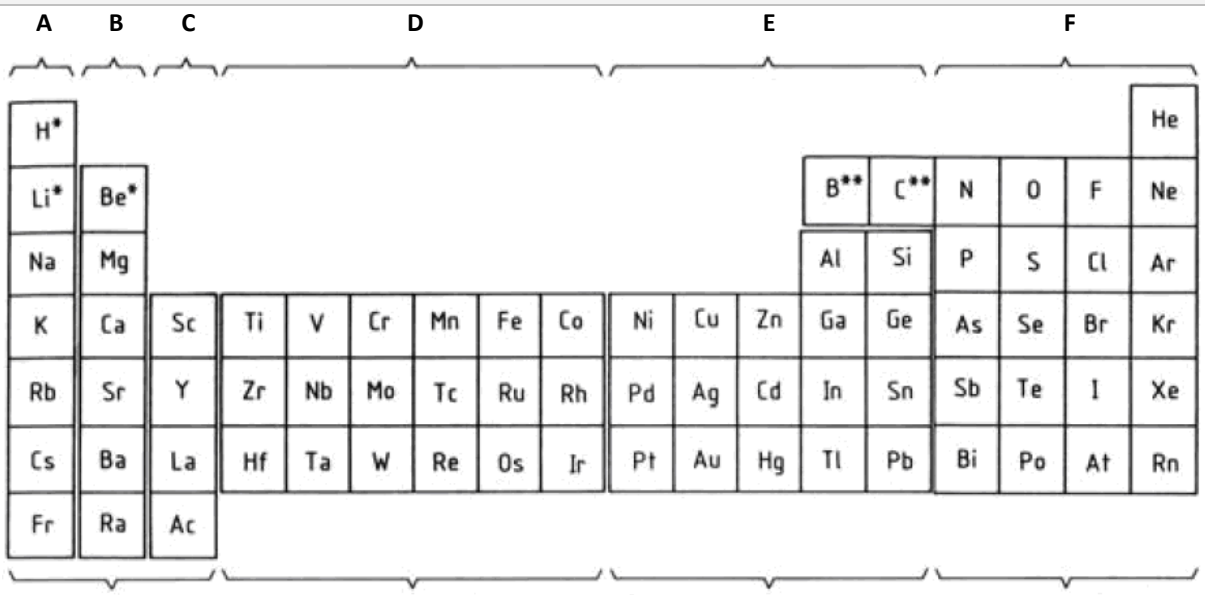
Fonte: SI & GFMS, 2011.

1.3.2 – Os sistemas Ag-Au, Ag-Pd e Ag-Cu

Em múltiplos contextos, a prata é usada pura (prata fina) e é um padrão. O termo "fina" relaciona-se com o toque da prata, que indica o número de partes de prata pura em 1000 partes de uma liga, em peso (Decreto-Lei 56/82). Uma prata com um toque de 999‰ é uma prata fina. No entanto e para a esmagadora maioria das aplicações, é desejável e/ou

necessário que a prata seja ligada a um ou mais metais, de modo a serem otimizadas as suas propriedades metalúrgicas e químicas. As ligas binárias de prata podem ser divididas por áreas da tabela periódica, de acordo com o seu comportamento de liga, indicadas na Fig. 1.1.

ÁREAS



A	B	C	D	E	F
Boa miscibilidade no estado líquido e sólido; compostos intermetálicos.			Fraca miscibilidade no estado líquido e sólido.	Diagramas de fases complexos; ligas industrialmente importantes.	Nenhum tipo de diagrama de fases consistente.

***Exceções** ****Pertence à Área F**

Fig. 1.1 – Agrupamento das ligas binárias de prata na tabela periódica, de acordo e a partir de McDonald, Price & Sistare (1982: 237) e de Brumby *et al.* (2008).

A maioria das ligas comercialmente úteis é, com algumas exceções, uma combinação de prata com um ou mais dos 14 metais localizados numa área da tabela periódica delimitada pelos períodos 3 e 6 e os grupos 10 e 14; a Área E da Fig. 1.1. Os metais de liga mais importantes são: (i) dentro dessa área, o cádmio, o cobre, o ouro, o índio, o chumbo, o mercúrio, o paládio, a platina, o estanho e o zinco; e (ii) fora da área, o lítio, o magnésio e o manganês. De menor importância, são: (i) dentro dessa área, o alumínio, o germânio, o níquel e o silício; e (ii) fora da área, o berílio e o titânio.

As ligas ternárias com significado comercial baseiam-se em adições aos sistemas binários prata-ouro, prata-paládio e prata-cobre e em várias combinações de prata com cádmio, índio, mercúrio, tório, estanho e zinco.

A Fig. 1.2 apresenta o diagrama de fases, ou de equilíbrio, do sistema prata-ouro. Trata-se de um tipo de diagrama simples, em que se verifica a miscibilidade completa dos componentes da liga no estado líquido e no estado sólido, para todas as composições (MCDONALD, PRICE & SISTARE, 1982: 241; SCOTT, 1991: 11; COTTRELL, 1993: 332).

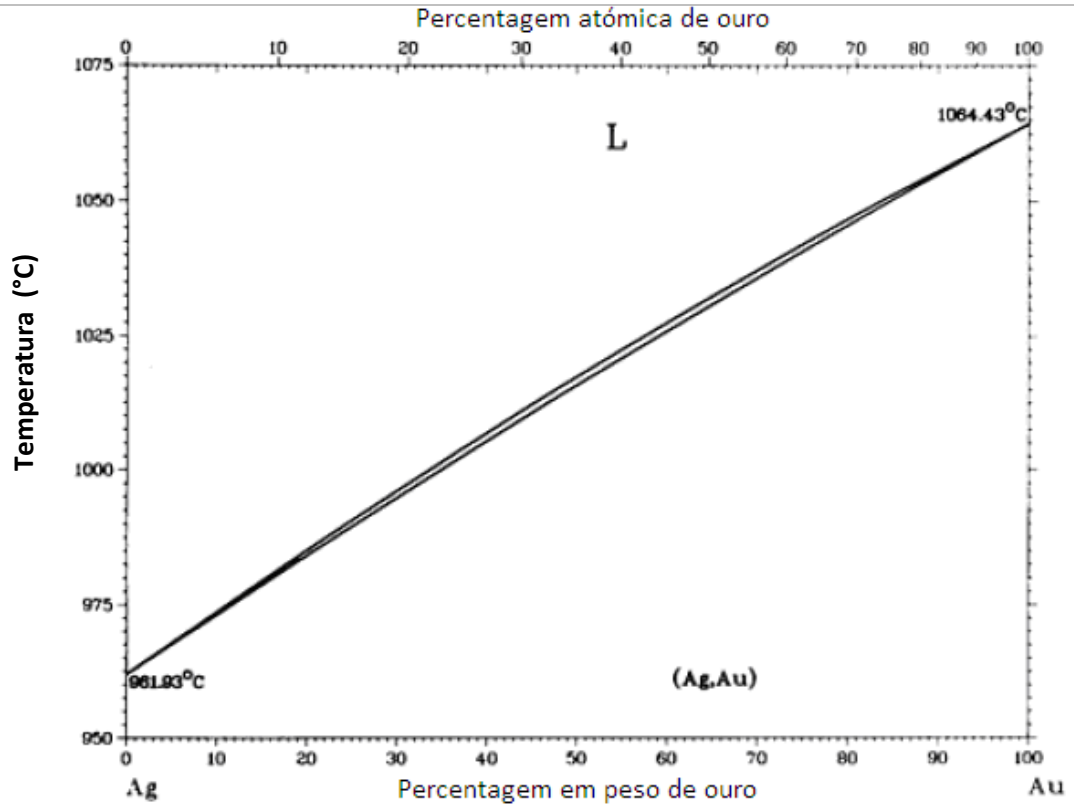


Fig. 1.2 – Diagrama de fases do sistema prata-ouro (adaptado de OKAMOTO & MASSALSKI, 1992: 230).

A prata e o ouro são completamente solúveis um no outro, formando uma solução sólida contínua. As suas ligas são usadas como contactos elétricos, mas têm pouco interesse como materiais de construção, dada a sua baixa dureza. Por isso, é normal que lhes seja adicionado um terceiro metal, como o cobre ou a platina. Os campos de aplicação mais importantes da prata em liga com o ouro são a partir do sistema ternário ouro-prata-cobre:

(i) na joalharia, na produção de ouro verde, amarelo e vermelho; e (ii) na medicina dentária, em ligas adicionadas ainda de platina e/ou paládio.

O diagrama de fases do sistema prata-paládio reproduz-se na Fig. 1.3 e é outro exemplo de um diagrama simples de miscibilidade completa, evidenciando apenas uma fase sólida em todas as temperaturas, até ao *solidus*. A prata forma este tipo de diagrama exatamente apenas com o ouro e com o paládio. Este sistema é a base de muitas ligas para brazagem.

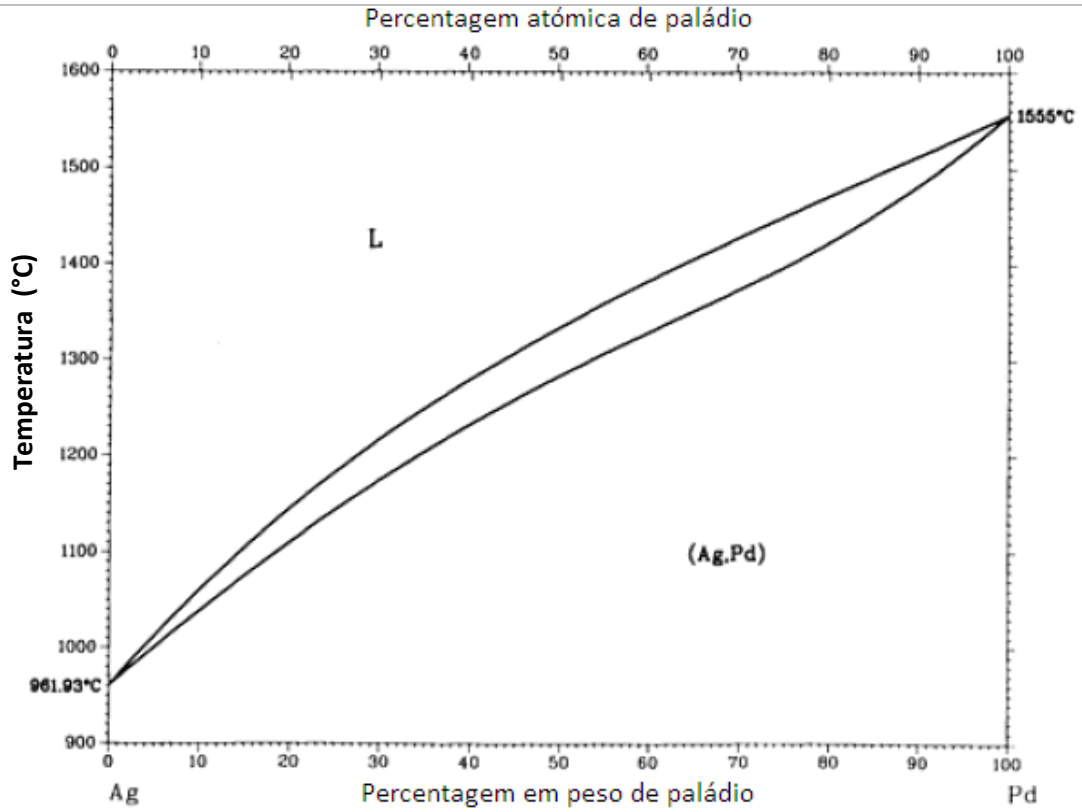


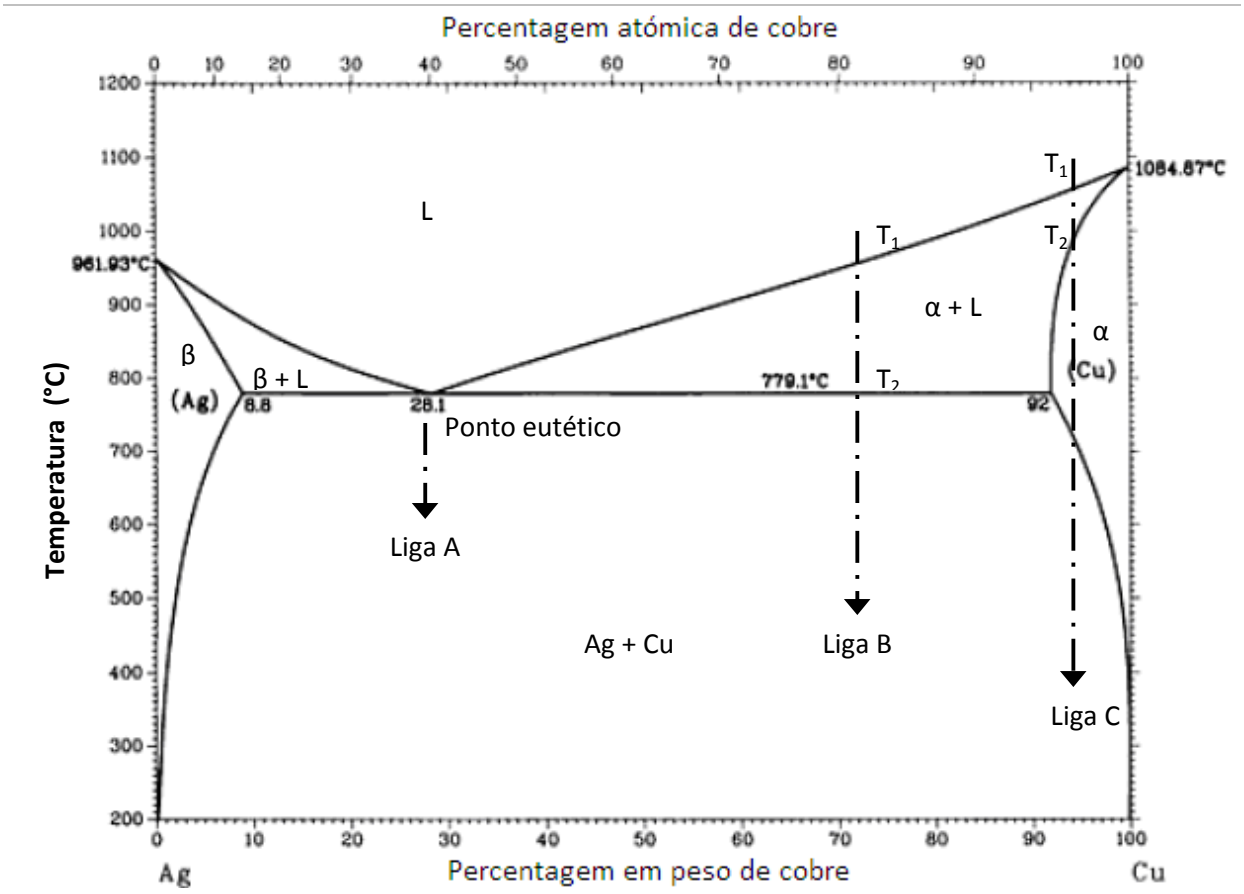
Fig. 1.3 – Diagrama de fases do sistema prata-paládio (adaptado de KARAKAYA & THOMPSON, 1992: 259).

O sistema binário mais importante é o prata-cobre. O seu diagrama de fases, representado na Fig. 1.4, é exemplo típico de um diagrama eutético; o mais comum nos casos de miscibilidade parcial, em que os componentes da liga, apesar de completamente miscíveis no estado líquido, são apenas parcialmente solúveis um no outro no estado sólido. O cobre é o único metal com o qual a prata forma um eutético simples entre duas soluções (fases) sólidas terminais bem definidas, cada uma tendo propriedades muito similares: uma rica em

cobre (fase α) e outra rica em prata (fase β). É este facto que permite que as ligas úteis se possam formar em toda a gama de composições e que faz eleger o sistema prata-cobre como o mais importante de todos os sistemas binários.

A leitura e interpretação do diagrama de fases do sistema (Fig. 1.4) permite concluir que a solubilidade da prata no cobre e do cobre na prata diminui com a diminuição da temperatura e há uma temperatura à qual o líquido fundido pode passar diretamente a sólido; o ponto eutético (MCDONALD, PRICE & SISTARE, 1982: 250; SCOTT, 1991: 12; COTTRELL, 1993: 337). À temperatura eutética (779.1 °C), 8.0% do peso (4.9% atómica) da prata dissolve-se no cobre e 8.8% do peso (14.1% atómica) de cobre dissolve-se na prata, resultando numa composição de 71.9% (60.1% atómica) de prata e 28.1% (39.9% atómica) de cobre (SUBRAMANIAN & PEREPEZKO, 1992: 238; BRUMBY *et al.*, 2008). A esta temperatura e composição específicas, o líquido fundido passa a sólido, que possui duas fases estruturalmente organizadas em finas lamelas da fase α e da fase β dispostas alternadamente, intercaladas umas nas outras (Fig. 1.4 Liga A). Esta liga eutética é extensamente usada na indústria, fundamentalmente como liga para brazagem, e é a base da grande família de ligas de prata-cobre-zinco e prata-cobre-zinco-cádmio.

A composição e temperatura de solidificação das ligas condicionam as suas microestruturas e Scott (1991: 12) dá exemplos disso, explorando o facto de existir uma vasta área onde a fase β coexiste com o líquido e a fase α coexiste com o líquido. Assim e imaginando uma liga com a composição da Liga B (Fig. 1.4), o seu arrefecimento (passando pela T_1 e pela T_2) originaria transições e uma estrutura sólida final que consistiria em α + (α + β). O facto de possuir maior quantidade de cobre do que a liga eutética (Liga A) associado ao período de tempo necessário para completar a passagem de líquido a sólido promove a solidificação em primeiro lugar do cobre em excesso, na forma de α primária, e, só mais tarde, atingidos os 779.1 °C (T_2), ocorre a solidificação eutética. Assim, a fase α original estaria presente ou como dendrites de α primária (Fig. 1.4 Liga B **a**) ou como grãos de solução sólida de α (Fig. 1.4 Liga B **b**). Em torno de α e na forma de uma mistura fina disposta intercaladamente, haveria a composição eutética: α + β.



Liga A **Liga B** **Liga C**

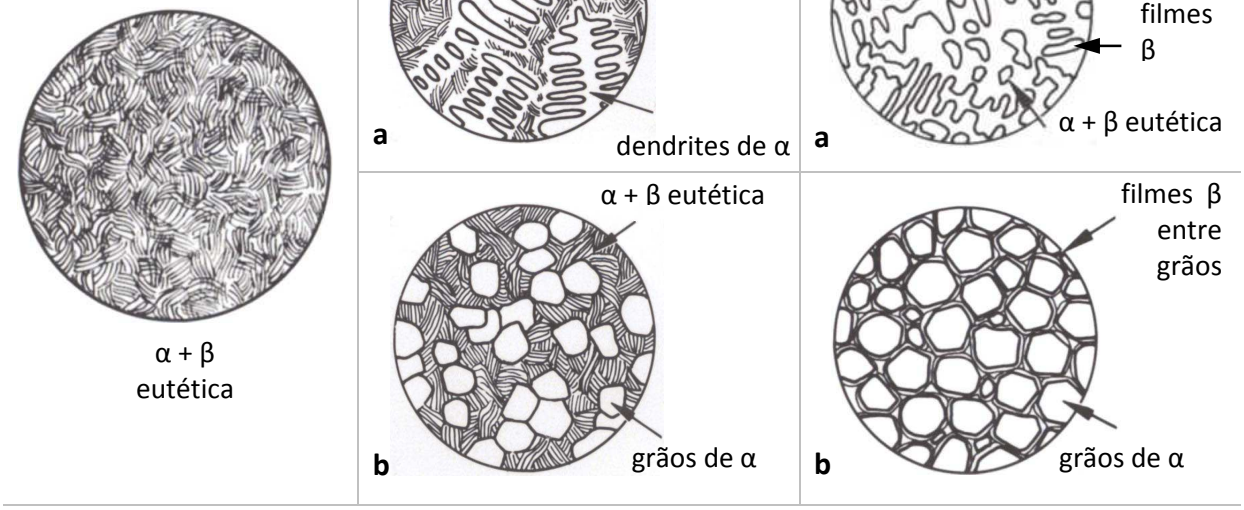


Fig. 1.4 – Diagrama de fases do sistema Ag-Cu (adaptado de SUBRAMANIAN & PEREPEZKO, 1992: 238) e representação esquemática de microestrutura de três tipos de liga, dependendo da sua composição e da temperatura de solidificação (a partir de SCOTT, 1991: 12).

A taxa de arrefecimento condiciona a forma em que a fase α original se apresenta: como dendrites ou como grãos hexagonais. Uma liga com a composição da Liga C possuiria uma microestrutura diferente, com dendrites de α com uma franja de β (Fig. 1.4 Liga C **a**) ou com grãos de α rodeados por um filme fino de β (Fig. 1.4 Liga C **b**).

Portanto, verifica-se que, à medida que uma liga se aproxima das áreas terminais α ou β, a possibilidade de formação da composição eutética é menor e a fase em menor proporção é progressivamente mais limitada a pequenas posições entre as dendrites ou entre os grãos da fase predominante. Na prática, tanto as ligas de prata históricas mais antigas e extensamente usadas como a maioria das atuais ligas industriais se baseiam no sistema prata-cobre e se situam no lado rico em prata da composição eutética.

1.3.3 – Valor e controlo

A utilização milenar deste tipo de ligas em artefactos de prestígio e na cunhagem de moeda acarretou desde essa altura a necessidade de controlo oficial do seu valor. Em Portugal e durante a Idade Média, essa tarefa passou a ser da responsabilidade das instituições religiosas e das Corporações, como a dos Ourives, que verificava esse valor e procedia à marcação dos respetivos contrastes. D. Afonso III, na 2ª metade do séc. XIII, e D. Afonso V, com as suas Ordenações de 1460, fixaram o toque da prata em 11, 10 e 9 dinheiros, que correspondiam a 11/12, 10/12 e 9/12 de prata fina na liga. Mais tarde, D. Luís, através da sua Carta de Lei de 27 de julho de 1882, cria as Repartições de Contrastaria de Lisboa e do Porto, subordinadas à Casa da Moeda e Papel Selado e extingue os contrastes municipais. Em 1886, uniformiza os toques por todo o País, substituindo os números antigos e fazendo a sua equivalência aos toques 916‰, 833‰ e 750‰ (INCM, 2007).

A liga de prata-cobre mais famosa é seguramente a conhecida por prata esterlina, com toque de 925‰. Esta designação teve origem em Inglaterra quando Henrique II, em 1158, mandou fazer o primeiro ensaio oficial a uns afinadores de Easterling, região da Alemanha, e o resultado foi tão bom que a liga adquiriu estatuto legal em 1275, com Eduardo I, e passou a ser usada também como moeda padrão (THOMPSON, 1973: 91). Como padrão, a moeda viu o seu teor de prata ser reduzido até que, em 1946, deixou mesmo de ter prata.

Atualmente, é de cupro-níquel. Portugal foi mais precoce no abandono da prata na cunhagem de moeda; em 1747, fruto das quantidades de ouro que vinham do Brasil, assumiu o ouro como único padrão monetário (MCDONALD, 1982: 14).

As qualidades da prata esterlina valeram-lhe elevada reputação internacional, muito especialmente no fabrico de jóias e artefactos de servir à mesa; a quantidade de cobre na liga concede-lhe a dureza adequada sem perturbar a refletância da prata. Por isso e pela necessidade sentida de proteger os consumidores quanto ao seu valor e de facilitar, regulando, o comércio internacional, a 15 de novembro de 1972, os países da European Free Trade Association (EFTA) de então (Áustria, Finlândia, Noruega, Portugal, Suécia, Suiça e Reino Unido) redigiram, assinaram e ratificaram a Convenção Sobre o Contrôle e Marcação de Artefactos de Metais Preciosos. Dela se destaca o estabelecimento da classificação das ligas de prata nos seguintes toques: 925‰, 830‰ e 800‰, com uma tolerância para menos de 1‰ para todos eles. Estabelecem-se, ainda, os toques mínimos para soldas: 650‰ para os artefactos de prata de 925‰ e 550‰ para os artefactos de 830‰ e 800‰ (Decreto-Lei 391/79; Decreto-Lei 56/82).

2 REATIVIDADE E ALTERAÇÃO DA PRATA E SUAS LIGAS

2.1 Resistências e vulnerabilidades

2.2 Escurecimento. Mecanismos de alteração conducentes ao fenómeno

CAPÍTULO 2 – REATIVIDADE E ALTERAÇÃO DA PRATA E SUAS LIGAS

2.1 – Resistências e vulnerabilidades

A prata e os metais com os quais forma os principais sistemas de ligas binárias (o ouro, o paládio e o cobre), são considerados metais nobres exatamente pela resistência que demonstram à corrosão. A sua nobreza, específica e diferenciada, pode ser deduzida a partir da Fig. 2.1, onde estão representados os seus diagramas de equilíbrio termodinâmico (E-pH), em água pura, a 25 °C, a uma concentração de metal de 10^{-6} at-g/L e a uma pressão de 10^{-6} atm.

Desenvolvidos por Pourbaix, os diagramas de equilíbrio E-pH chamam a atenção para a importância combinada do potencial redox e do pH, distinguindo teoricamente condições de estabilidade: (i) do metal, onde a corrosão não pode ocorrer por razões termodinâmicas (região de imunidade); (ii) de espécies iónicas dissolvidas ou gasosas (região de corrosão); e (iii) de óxidos ou outros compostos sólidos (região de passivação). Pourbaix (1987: 142) esclarece que a passivação não implica ausência de corrosão, mas que assume que, nessa região, o metal tende a cobrir-se de produto(s) de corrosão que o protege(m) do contacto com a solução, ao formar uma barreira, mais ou menos perfeita. Assim, a partir dos diagramas de equilíbrio E-pH da Fig. 2.1, é possível deduzir que:

- O ouro possui uma extensa região de imunidade, abarcando a linha ⓐ, que indica o equilíbrio H^+/H_2 à pressão atmosférica, e estendendo-se acima da linha ⓑ, que indica o equilíbrio H_2O/O_2 à pressão atmosférica. Portanto, é termodinamicamente estável em ambos os potenciais, resistindo perfeitamente à água pura. No entanto, apresenta-se vulnerável a um potencial de elétrodo elevado e na presença de uma ação muito oxidante, com probabilidade de corrosão;

- O paládio possui uma região de imunidade mais reduzida que o ouro, a prata e o cobre,

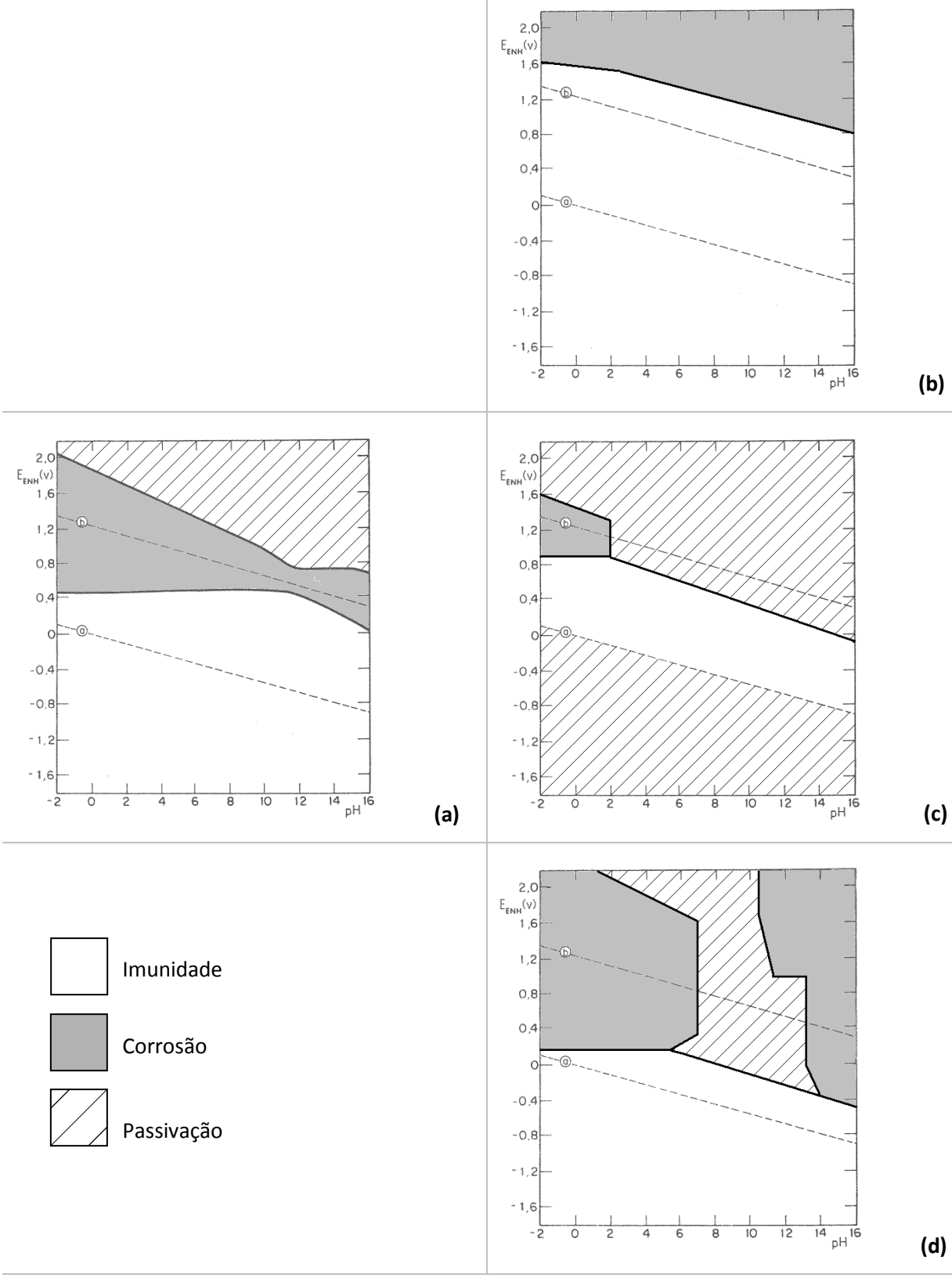


Fig. 2.1 – Regiões teóricas de imunidade, corrosão e passivação da prata **(a)**, ouro **(b)**, paládio **(c)** e cobre **(d)** em meio aquoso, na ausência de agentes complexantes e a 25 °C [diagramas construídos a partir de Pourbaix (1987: 160) e Verink Jr. (2011: 93)].

mas, em contrapartida, a sua região de passivação é muito extensa. A região de corrosão é muito reduzida, manifestando vulnerabilidade a contextos oxidantes e ácidos;

- A prata possui uma região de imunidade menor que a do ouro mas, ainda assim, muito extensa. A sua boa resistência à corrosão assenta essencialmente na sua nobreza química e não tanto na sua capacidade de formar um filme protetor; a sua passivação demonstra ser difícil, por necessitar de um oxidante forte. Manifesta resistência à corrosão quando sujeita a soluções isentas de substâncias oxidantes e de substâncias complexantes. A sua resistência resulta particularmente útil em soluções muito alcalinas;

- O cobre é, dos quatro e pela extensão das suas zonas de corrosão, o que apresenta maior vulnerabilidade. É corroído por soluções ácidas ou alcalinas que contenham oxidantes, mas pode ser passivado a um pH entre 7 e 11. Pode ainda ser colocado na sua região de imunidade com uma diminuição de potencial de elétrodo, protegendo-o catodicamente.

Pourbaix (1987: 158) considera que a extensão da região de imunidade dos metais determina a sua nobreza termodinâmica, mas que, na prática, a sua nobreza resulta da extensão do conjunto das regiões de imunidade e de passivação, assumindo-se que os filmes que se formam são perfeitamente protetores. Na Tabela 2.1 está indicada a sua classificação para a nobreza do ouro, paládio, prata e cobre, num universo de 43 elementos e tendo a nobreza prática sido determinada considerando apenas os pH compreendidos entre 4 e 10, pelo facto de Pourbaix assumir serem exatamente os mais comuns na realidade prática. Na mesma tabela, estão igualmente indicados os potenciais de equilíbrio padrão, a 25 °C e relativos ao elétrodo normal de hidrogénio (ENH).

Constata-se que a classificação por nobreza termodinâmica é muito semelhante à classificação clássica estabelecida com base no potencial de elétrodo. Apesar das diferenças verificadas em relação à nobreza prática, o que importa ressalvar é que os quatro metais em causa oferecem boa resistência à corrosão, o que suporta a histórica (com exceção do paládio) e extensa aplicação das suas ligas, bem como o seu valor e importância nos campos da arte, ciência e economia mundiais.

Tabela 2.1 – Potencial de elétrodo padrão e classificação em termos de nobreza do ouro, paládio, prata e cobre.

Metal	Reação	Potencial de elétrodo padrão* a 25 °C (V *vs* ENH)	Nobreza** (universo de 43 elementos)	
			Termodinâmica (imunidade)	Prática (imunidade e passivação) pH = 4-10
Au	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	1.498	1º	4º
Pd	$Pd \rightarrow Pd^{2+} + 2e^-$	0.987	6º	8º
Ag	$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^-$	0.798	8º	14º
Cu	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	0.337	13º	16º

Fonte: * Murray (1992), Natalie (1997) e Chatterjee, Bose & Roy (2001: 19) ** Pourbaix (1987: 162).

Apesar da incontestável utilidade dos diagramas simples (de tipo metal-H-O) de Pourbaix, são-lhes, no entanto, conhecidas algumas limitações, pelo que devem ser interpretados com precaução e revistos/atualizados à luz da investigação desenvolvida. A mais importante é que representam condições de equilíbrio e, portanto, não podem ser usados para prever velocidades de corrosão. Para além disso, a assunção que os produtos de corrosão conduzem à passivação pode não ser sempre verdade. O próprio Pourbaix (1987: 163) reconhece ser uma teoria um pouco simplista e que, apesar de consagrado o papel dos filmes de óxidos na proteção dos metais por passivação, por Evans, em 1942, ele não está provado para todos os casos, chamando a atenção para a importância de fenómenos de adsorção e apelando à investigação quanto à composição, propriedades termodinâmicas e morfologias desses filmes para estabelecimento das condições exatas de sua estabilidade. Outras limitações importantes são o facto de: (i) a previsão da corrosão se basear no pH global da solução quando, na realidade, o pH à superfície de um metal pode variar drasticamente por reações com diferentes espécies químicas (CHATTERJEE, BOSE & ROY, 2001: 23); (ii) serem produzidos para metais puros e, normalmente, não existirem valores apropriados para as propriedades termodinâmicas de ligas (SILVERMAN, 2011: 1130).

Pode então afirmar-se que, embora as conclusões a que os diagramas simples de Pourbaix conduzem estejam frequentemente em harmonia com a realidade dos factos (POURBAIX,

1987: 163), há necessidade de evoluir para sistemas mais complexos, construindo, a partir deles, outros onde se introduzem elementos adicionais, quer como componentes de liga quer como espécies na fase aquosa. Só assim se poderá avançar no entendimento relativo ao modo como uma liga evolui para o estado de corrosão num meio aquoso complexo; a simples sobreposição de diagramas convencionais não será suficiente. A topologia dos diagramas de Pourbaix para sistemas multielementares dependerá de quantos elementos adicionais são tratados e, como indica Thompson *et al.* (2011: 109), a metodologia mais eficiente e usada para a sua construção baseia-se na minimização da energia de Gibbs; uma técnica que se adequa bem a métodos computacionais e é particularmente conveniente quando a programação se encontra ligada a uma base de dados relativa a propriedades termodinâmicas, de que é exemplo a Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT).

Os diagramas de equilíbrio E-pH devem então ser construídos integrando as diferentes espécies às quais um metal ou uma liga apresenta sensibilidade. Assim sendo, constituem um valioso instrumento de previsão, avaliação e mitigação/eliminação de risco de dano para os artefactos, uma vez que podem ajudar a: (i) prever a direção espontânea das reações; (ii) estimar a composição e estabilidade dos produtos de corrosão; e (iii) prever as condições em que a corrosão pode ocorrer e as alterações ambientais que a poderão prevenir ou reduzir.

No caso das ligas de prata dos sistemas binários em consideração (Ag-Au, Ag-Pd e Ag-Cu), não se conhecem diagramas que representem toda essa complexidade de forma integrada. Foram, no entanto, sendo desenvolvidos alguns que representam as condições de equilíbrio para os metais puros e algumas espécies químicas, de acordo com as suas sensibilidades específicas mais importantes.

À prata fina, Ag 999‰, é tão amplamente reconhecida a excecional resistência à corrosão por ácidos fracos e pela maioria dos compostos orgânicos como a vulnerabilidade ao ácido nítrico, ao ácido sulfúrico concentrado quente e aos ácidos halogenados, como o clorídrico, nos quais se dissolve. É-lhe, ainda, vulgarmente reconhecida vulnerabilidade às soluções de cianeto, ao mercúrio e seus compostos e ao enxofre e muitos dos seus compostos.

A vulnerabilidade da prata ao enxofre e a alguns dos seus compostos tem sido apontada como responsável por uma forma de corrosão que resulta na alteração das suas caraterísticas de cor e brilho, o que provoca problemas de ordem estética aos artefactos artísticos, e de redução da sua condutividade elétrica, o que acarreta problemas de cariz industrial e económico. Por se traduzir na alteração de cor da superfície, devido à formação de um filme fino, e por não ter resultados tão sérios como os implícitos no termo corrosão, tem sido designada por escurecimento e, internacionalmente, referenciada por tarnishing (BABOIAN & TRESEDER, 2002: 31).

As ligas dos sistemas binários em discussão oferecem uma resistência diferenciada ao escurecimento, podendo afirmar-se que ainda não se encontrou um elemento que tenha resolvido esta vulnerabilidade sem formar à superfície da liga uma camada de óxido, mais ou menos perturbadora das caraterísticas de refletância da prata.

Para além de interferirem na reação de escurecimento da prata, os metais em liga destes sistemas alteram-lhe outras propriedades importantes. Na Tabela 2.2 encontram-se representados os seus efeitos na condutividade elétrica e na dureza que a prata apresenta, quer quando trabalhada a frio quer após recozimento, o que tem repercussões a nível da gestão, tanto do campo de sua aplicação como de vulnerabilidades de ordem física.

No sistema prata-ouro, a adição de ouro diminui a condutividade elétrica da liga. No entanto, aumenta a sua dureza, o que melhora a resistência mecânica e a resistência à erosão-corrosão. Aumenta ainda a resistência ao escurecimento, sendo esta tanto maior quanto maior a sua quantidade. Os estudos de Larsen & Imes (1982: 378) indicam a necessidade de uma concentração de ouro superior a 70% para que a liga se torne eficientemente resistente, os de Thompson (1973: 91) baixam o limite da concentração mínima para os 60%, enquanto os de Abbot e os de Antler (ambos em GRAEDEL, 1992) concordam nos 50%. Assim sendo, as ligas de prata-ouro comuns não podem ser consideradas imunes ao escurecimento.

Tabela 2.2 – Prata e efeitos do cobre, paládio e ouro nas suas ligas.

Composição (% em peso)	Condutividade elétrica (% IACS, a 20 °C)	Dureza (Rockwell 15T)	
		Recozida, após deformação a frio	Trabalho a frio
99.9 Ag	108.4	30	75
92.5 Ag : 7.5 Cu	88	65	81
90.0 Ag : 10.0 Cu	85	70	83
90.0 Ag : 10.0 Pd	27	63	80
90.0 Ag : 10.0 Au	40	57	76

Fonte: A partir de Larsen & Imes (1982: 378).

No sistema prata-paládio, a adição de pequenas quantidades de paládio diminui a condutividade, mas melhora a dureza da prata e a sua resistência mecânica e à erosão-corrosão. Melhora também a resistência da liga ao escurecimento e esta, tal como no sistema prata-ouro, é muito dependente do conteúdo em paládio. O seu diagrama de equilíbrio E-pH, na Fig. 2.1, permite inferir a sua afinidade com o hidrogénio e o oxigénio, formando naturalmente um filme passivante. Assim e dado que tem uma aparência semelhante à da prata, é esperado que a adição de pequenas quantidades de paládio melhore a resistência da prata ao escurecimento, mantendo propriedades óticas semelhantes. No entanto, a investigação conduzida por Doriot-Werlé *et al*. (2006) revela que pequenas quantidades de paládio não fornecem à superfície átomos suficientes para promover a formação de uma camada contínua e protetora de óxido de paládio (PdO), deixando expostos átomos de prata e permitindo a sua reação de escurecimento. Este, é evitado apenas quando o filme de PdO consegue bloquear a difusão de átomos de enxofre e a inibição da dissolução da prata, em soluções com enxofre, é tão mais eficiente quanto maior a cobertura do filme de PdO, o que acontece com o aumento do conteúdo de paládio.

Portanto e novamente como no sistema prata-ouro, as ligas comuns de prata-paládio não

podem ser consideradas resistentes ao escurecimento, pois são necessárias grandes quantidades de paládio para que a liga possua nobreza suficiente: superior a 30% atómica, para Doriot-Werlé *et al*. (2006); de 50 a 60%, para Larsen & Imes (1982: 378); superior a 60%, para Abbott e para Antler (ambos em GRAEDEL, 1992). Não obstante, a oxidação do paládio é, de todas, a que melhor inibe o escurecimento da prata e a que menos alterações óticas produz à superfície.

No sistema prata-cobre, o cobre promove a diminuição da condutividade elétrica e conduz a um incremento da resistência mecânica da liga bem como à erosão-corrosão, pelo aumento da dureza. No entanto e devido à sua própria vulnerabilidade, incrementa também a vulnerabilidade da liga ao escurecimento. Considerando que este é o sistema binário mais importante e a base das ligas de prata históricas, este comportamento constitui um sério problema que não pode deixar de ser equacionado nas estratégias integradas e sustentadas de gestão de risco para os artefactos, a assumir pelos museus e todas as outras intituições culturais. Essas estratégias serão tão mais eficientes quanto melhor o entendimento do(s) modo(s) como as ligas evoluem para esse estado.

2.2 – Escurecimento. Mecanismos de alteração conducentes ao fenómeno

2.2.1 – O fenómeno

O conhecimento da reação de escurecimento associada à prata será tão antigo quanto a sua utilização. No campo da arte e da tecnologia, apesar de não se conhecerem evidências que comprovem tal antiguidade, pelo menos elas existem para o século XIV, quando, cerca de 1390, Cennino D'Andrea Cennini conclui o seu *Il Libro dell Arte*, o tratado de pintura mais conhecido e divulgado, e nele (em THOMPSON JR., 1933: LXXXXV) alerta para o facto da prata ficar preta.

As referências ao escurecimento estendem-se ao campo da medicina e são até mais antigas. Wadhera & Fung (2005) informam que, em 980, o polímata persa Avicena recomenda a ingestão de limalhas de prata para purificação do sangue, palpitações cardíacas e problemas respiratórios e relata um escurecimento azulado dos olhos e da pele do paciente, como

efeito secundário. Os autores consideram a referência como o, provável, primeiro registo de argiria, embora o termo só tenha sido usado pela primeira vez por Fuchs, em 1840.

Com base em décadas de estudos dedicados ao entendimento do fenómeno, sem pleno sucesso, a Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 1990: 19) lança o alerta para o facto de, apesar de não ser tóxica para os humanos, a ingestão crónica ou inalação de preparações de prata poder conduzir à deposição de partículas de prata metálica ou de sulfureto de prata nos olhos (argirose) e na pele (argiria), que adquirem uma coloração de amarela acastanhada a cinzenta e azul muito escura, dependendo da dose de exposição. Esta condição não ameaça a vida humana, mas é irreversível. Pode ser generalizada, no caso da ingestão ou inalação, ou pontual, no caso do contacto dérmico direto. Danscher (em ATSDR, 1990: 30) afirma que pode ser potenciada pela exposição à radiação ultravioleta, explicando-a com a fotoredução do cloreto de prata a prata metálica e com a subsequente oxidação desta pelos tecidos e sua ligação como sulfureto de prata; composto de cor preta.

Curiosidades médicas latentes, mas à parte, verifica-se que, embora o escurecimento dos artefactos em prata e suas ligas esteja conotado com a cor preta, a verdade é que o filme produzido pode apresentar diferentes colorações; da amarela à castanha esverdeada, vermelha, azul e preta (SELWYN, 2004: 137; HOMEM, 2006: 125; HOMEM, FONSECA & CAVALHEIRO, 2008), o que se relaciona com a sua crescente espessura, conforme Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Caraterísticas de coloração da prata de acordo com a espessura dos filmes formados à sua superfície.

Espessura dos filmes		**Coloração**
(nm)	**(Å)**	
< 10	< 100	Incolor
10-100	100-1000	Amarela, vermelha, azul
> 100	> 1000	Preta

Fonte: A partir de Selwyn (2004: 137).

Geralmente, a alteração do brilho e cor da prata não é apreciada nem desejada. Não obstante, existem exceções que conduziram à sua imitação através de patinação artificial:

- Processo designado por tonificação (toning) que reproduz de forma diferenciada o fenómeno de refração da luz, produzindo um efeito de irisação com colorações vivas muito apreciadas e valorizadas por alguns colecionadores de moedas. No universo da numismática, é o modo de dizer escurecimento (WHITE, 1993; GOLDSBOROUGH, 2010);

- Processo designado por oxidação que resulta na prata de tom cinzento escuro a preto azulado, conhecido por French gray e argent noir, que se tornou moda em França nos anos 40 do século XIX e se usou na Europa até à I Guerra Mundial. A expressão "prata oxidada" refere-se à prata escurecida artificialmente (RUDOE, 1993: 161; SELWYN, 2004: 136).

Trata-se de acabamentos obtidos através de uma corrosão provocada com compostos de enxofre e controlada em termos de efeitos visuais finais dos filmes produzidos, cuja coloração é condicionada pela sua espessura. Por serem intencionais, há que garantir o seu reconhecimento e identificação, para que não sejam confundidos com o fenómeno de alteração natural e venham a ser removidos por quaisquer procedimentos de limpeza.

Ao contrário da ampla e histórica consciência do fenómeno de escurecimento da prata e suas ligas, o entendimento relativo ao modo como ocorre permanece incompleto e nem sempre é consensual. Sendo um fenómeno de corrosão atmosférica, ocorre por interação do metal com o ar ambiente, envolve processos químicos, eletroquímicos e físicos e, uma vez que esses processos ocorrem nas fases gasosa, líquida e sólida e nas suas interfaces, é de elevada complexidade, de grande interdisciplinaridade e de difícil interpretação. Tem sido alvo de intensa investigação, focada maioritariamente na reação da prata com compostos de enxofre, muito especialmente com o sulfureto de hidrogénio, com o objetivo de fazer face aos problemas industrial e económico. De acordo com Lilienfeld & White (1930), Cabell* terá sido um dos primeiros a investigar as condições da reação, em 1884, seguindo-se um

* CABELL, J. M. 1884. On the action of sulphuretted hydrogen upon metallic silver *Chemistry News,* 50**,** 208-209.

pródigo período de estudos. As suas metodologias e resultados têm constituído um precioso auxílio para o universo do património cultural, cuja investigação aplicada a coleções e instituições museológicas é muito mais recente; com marcado desenvolvimento a partir da década de 80 do séc. XX.

Com base nas caraterísticas visuais da morfologia dos filmes formados e na classificação teórica de Fontana & Greene (1986), o escurecimento da prata tem sido considerado um tipo de corrosão uniforme ou pelo menos maioritariamente, em que todas as áreas do metal corroem a uma taxa igual ou similar. No entanto, nas suas notas introdutórias, os autores reconhecem e alertam para a arbitrariedade da sua classificação e para o facto de muitas das oito formas de corrosão definidas (uniforme, galvânica, em fenda, pontual ou localizada, intergranular, lixiviação seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão) se interrelacionarem e dificilmente se distinguirem.

Efetivamente, estudos desenvolvidos permitem constatar, quer em filmes produzidos artificialmente em laboratório quer em filmes formados em contextos reais, a deteção de tipos de corrosão da prata que não se enquadram na corrosão uniforme: agulhas (SEASE, 1994; WEISSER, 1995), picos e dendrites (JÁRÓ & TÓTH, 1997: 202), filamentos (DROTT, 1960; PADFIELD, ERHARDT & HOPWOOD, 1982: 25; SEASE *et al*., 1997; CHUDNOVSKY, 2002; SELWYN, 2004: 138; MYERS, 2009), nódulos (SINCLAIR, 1982) e destacamento lamelar (JÁRÓ & TÓTH, 1997: 205). Para além disso, há relatos de uma adesão diferenciada à superfície dos artefactos em prata por parte dos filmes de alteração: uns de muito difícil remoção (GRAEDEL, 1992), outros que são removidos com acetona (HALLETT *et al.,* 2003) e outros, ainda, facilmente removidos com a simples passagem de um dedo (HOMEM, 2006: 82). No caso de pratas com revestimentos, Selwyn (2000: 30; 2004: 79) reporta a tendência dos filmes escuros para se alastrarem para as superfícies de ouro e se desenvolverem preferencialmente sobre elas, em sintonia com os resultados dos estudos de Egan & Mendizza (1960), que acrescentam que os filmes escuros aderem mais fortemente ao ouro do que à prata.

Estas diferentes caraterísticas de adesão às superfícies condicionam os procedimentos de

limpeza, mais difíceis de implementar nos casos em que a prata constitui elemento de decoração de artefactos noutro suporte material, como vidro, cerâmica, marfim, cabedal ou têxtil, bem como os seus efeitos em termos de dano; serão tanto mais acentuados quanto maior a adesão dos filmes, mais abrasivo o processo de remoção e mais amíudes as rotinas de limpeza. São conhecidos os efeitos de erosão e depleção e a maior reatividade subsequente das superfícies (JÁRÓ, 1990: 95), o que constitui um sério problema pela perda de material associada aos ciclos de limpeza-escurecimento-limpeza. Schmidt-Ott (1993) estima que, num período de 200-300 anos, a perda corresponda a ≈ 1-3% do seu peso.

Perante a inexistência de uma definição universalmente aceite sobre o que constitui uma corrosão uniforme, uma vez que a uniformidade parece depender da técnica de observação, Feser (2003: 67) propõe que se considere uniforme a corrosão cuja variação de espessura por toda a superfície não seja superior a ± 5%. Assim, em face da realidade e concordando com Graedel (1992), a prata nem sempre forma filmes uniformes quando corrói.

2.2.2 – Corrosão atmosférica

A química da corrosão atmosférica é indissociável da presença e das propriedades da água e Graedel (1996) desenvolveu um modelo conceptual para a explicar, designado GILDES, no qual enquadra seis regimes distintos a ser considerados e entre os quais podem ocorrer reações: G (gasoso), I (de interface), L (líquido), D (de deposição), E (eletródico) e S (sólido). Trata-se de um modelo que reflete e obriga a uma abordagem interdisciplinar e integrada, uma vez que o estudo dos diferentes regimes requer conhecimentos de diferentes áreas científicas: (i) o gasoso, da química da atmosfera; (ii) o de interface, da ciência de interfaces e da engenharia de transporte de massa; (iii) o líquido, da química da água doce e da água salgada; (iv) o de deposição, da química dos colóides, ciência das superfícies e mineralogia; (v) o eletródico, da eletroquímica; e (vi) o sólido, da química do estado sólido. Leygraf & Graedel (2000: 25; LEYGRAF, 2003: 191) enquadram esses regimes em diferentes estádios, a que consideram importante atender para o estudo e esclarecimento dos mecanismos associados a fenómenos de corrosão atmosférica:

- Os iniciais, que ocorrem em segundos, como a hidroxilação da superfície e sorção de água;

- Os intermédios, como: (i) a deposição de gases e partículas; (ii) as alterações na química da camada aquosa; (iii) a dissolução do metal; (iv) o emparelhamento de iões; (v) a fotossensibilidade; e (vi) a nucleação de produtos de corrosão;

- Os finais, como a coalescência dos produtos de corrosão e o seu crescimento, após anos de exposição.

Embora difícil de implementar, considera-se esta abordagem multi-regime como verdadeiramente inspiradora e, nessa perspetiva, a revisão da literatura indica que, apesar dos muitos estudos encetados, o pleno esclarecimento quanto aos processos envolvidos na corrosão atmosférica da prata e no seu escurecimento, com especial interesse pelos contextos culturais, continua por fazer, dada a sua, já referida, complexidade. A acentuar o problema, o facto da corrosão das ligas ser ainda mais complexa e menos entendida que a dos metais puros. Escasseiam os estudos conduzidos em atmosferas reais e que façam uso de técnicas analíticas de detalhe. Abundam os estudos de laboratório, mas poucos simulam a complexidade das ligas e das atmosferas reais. São raros os relativos às taxas de dissolução, precipitação e transformação das espécies químicas de prata, o que reduz a capacidade de construção de modelos computorizados que simulem a cinética dos processos de corrosão e que auxiliem à sua gestão.

2.2.3 – Atmosfera, prata e interações

A prata interage diferenciadamente com os constituintes da atmosfera a que está sujeita e estes variam de acordo com o tipo de ambiente (exterior_rural, urbano, marinho e industrial; interior_ventilado naturalmente ou artificialmente), condicionando as taxas de corrosão.

Na Tabela 2.4 estão indicados os constituintes principais, que formam uma matriz persistente, de uma atmosfera de exterior limpa e respetivas participações na sua composição.

Tabela 2.4 – Principais constituintes de uma atmosfera de exterior não poluída.

Espécie	Composição (em volume)	Espécie	Composição (em volume, ppm)
Azoto (N_2)	78.084%	Metano (CH_4)	1.6
Oxigénio (O_2)	20.946%	Kripton (Kr)	1.14
Argon (Ar)	0.934%	Hidrogénio (H_2)	0.5
Dióxido de carbono (CO_2)	360 ppm (variável)	Óxido nitroso (N_2O)	0.3
Néon (Ne)	18.18 ppm	Xénon (Xe)	0.087
Hélio (He)	5.24 ppm	Água (H_2O)	100-10.000

Fonte: A partir de Brimblecombe (2000: 2) e Leygraf (2002: 528).

De acordo com Leygraf (2002: 528), os gases raros e o azoto, incapazes de reagir com as superfícies metálicas, não se revestem de importância significativa. O oxigénio está envolvido nas transformações químicas da atmosfera e participa nas reações catódicas como recetor de eletrões sendo, portanto, de importância crucial, tal como a água. O dióxido de carbono é também importante, pois, pela sua solubilidade em água, contribui para a acidez da camada aquosa que se pode formar sobre a superfície metálica.

Em muito menor quantidade, outros constituintes gasosos e sólidos importantes para a corrosão atmosférica encontram-se indicados na Tabela 2.5, bem como as suas concentrações típicas em atmosferas de interior de museus; em espaços e mobiliário de exposição e reserva.

A sua presença no exterior pode ser o resultado de processos naturais ou de atividades antropogénicas, como processos industriais e circulação de veículos. No interior, pode advir: (i) da permeabilidade dos espaços/edifício do museu ao ambiente exterior, por questões quer de construção quer de manutenção quer, ainda, de regimes de ventilação; (ii) de

Tabela 2.5 – Níveis de poluentes registados em contextos museológicos.

Espécie/origem	Interior do edifício	Vitrinas e armários
Peróxido de hidrogénio (H_2O_2) / exterior	5 ppb	S
Ozono (O_3) / exterior	< 1 ppb (com filtração química) 0-18 ppb (sem filtração)	N
Ácido sulfídrico (H_2S)/ exterior e interior	0-600 ppt	0-700 ppt/caso de fontes internas
Sulfureto de carbonilo (COS)/ exterior	0-850 ppt	0-500 ppt
Dióxido de enxofre (SO_2)/ exterior	< 1 ppb (com filtração química) 0-30 ppb (sem filtração)	N
Ácido clorídrico (HCl)/ exterior	0.4 ppb	S
Dióxido de azoto (NO_2)/ exterior	< 1 ppb (com filtração química) 1-20 ppb (sem filtração)	N
Amónia (NH_3)/ exterior	10 ppb	S
Ácido nítrico (HNO_3)/ exterior	3 ppb	S
Formaldeído (HCHO)/ interior	< 30 ppb	100s-1000s ppb
Ácido fórmico (HCOOH)/ interior	< 30 ppb	100s-1000s ppb
Ácido acético (CH_3COOH)/ interior	< 30 ppb	100s-1000s ppb
Partículas $PM_{2.5}$/ exterior e interior	< 10 µg/m^3	S
Partículas PM_{10}/ exterior e interior	20-100 µg/m^3 (entrada/galerias) < 10 µg/m^3 (reserva)	N
	S - Sem quantificação N - Negligenciável	

Fonte: A partir de Baer & Banks (1985); Brimblecombe (1990); Graedel (1992); Grzywacz & Tennent (1994: 164); Watts (1999); Blades *et al.* (2000: 9); Stirling *et al*. (2000); Tétreault (2003: 32); Ankersmit, Tennent & Watts (2005).

atividades antropogénicas, como cafetaria e restauração, visitantes, preparação de exposições, ações de conservação e restauro; (iii) dos próprios artefactos que constituem as coleções; e (iv) dos produtos/materiais usados nas rotinas de limpeza/manutenção e na construção/decoração de espaços de exposição, de reserva ou de transporte.

São espécies reativas que, durante o seu transporte, podem sofrer várias transformações químicas. O seu tempo de vida médio é limitado pela capacidade de reagir com importantes oxidantes atmosféricos, principalmente com o radical hidroxilo (OH·) e com o ozono. Leygraf (2002: 531) considera que o radical hidroxilo é, normalmente, gerado a partir da dissociação fotoinduzida do ozono e a subsequente reação do átomo de oxigénio O(^1D), eletronicamente excitado e rico em energia, com o vapor de água:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2 \quad (\lambda < 310\ nm) \tag{2.1}$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH\cdot \tag{2.2}$$

Apesar de moléculas de hidroxilo poderem oxidar muitas das espécies estimuladoras da corrosão, uma grande parte delas é consumida em reações com moléculas de hidrocarbonetos, originando o radical hidroperoxilo ($HO_2\cdot$); componente importante, pois dá origem à formação de ozono e de peróxido de hidrogénio, outro poderoso oxidante.

A partir de vários estudos e considerando o conjunto das espécies atmosféricas, Leygraf & Graedel (2000: 38) sistematizam as sensibilidades da prata conforme a Tabela 2.6, dela sobressaindo a sua elevada vulnerabilidade ao ácido sulfídrico (H_2S), também designado por sulfureto de hidrogénio; um composto de enxofre no estado reduzido.

Tabela 2.6 – Sensibilidade da prata a espécies atmosféricas.

Espécie	NO_2 NO_3^-	CO_2 CO_3^{2-}	RCOOHC OOH^-	SO_2 SO_4^{2-}	NH_3 NH_4^+	HCl Cl^-	O_3	H_2S
Ag	I	B	B	B	M	M	M	E
	I – Inexistente B – Baixa M – Média E – Elevada							

Fonte: A partir de Leygraf & Graedel (2000: 38).

Assim, à luz dos atuais conhecimentos, mas sem ilusórias pretensões a abarcar toda a investigação produzida ao longo de mais de um século, ensaia-se uma abordagem aos intervenientes, sem esquecer sinergias, que se sabe estarem envolvidos no fenómeno de escurecimento da prata, através de diferentes processos e ocorrendo em diferentes estádios.

2.2.3.1 – Oxigénio

O acesso aos estádios iniciais do processo de corrosão da prata, que ocorrem em segundos, só foi possível graças ao desenvolvimento das técnicas de análise de superfícies, que possibilitaram estudos relativos à adsorção do oxigénio.

Ao contrário da maioria dos metais, mas em coerência com a sua nobreza termodinâmica, quando em ambientes secos e em condições de pressão e temperatura ambientes, a prata não forma à sua superfície uma camada significativa de óxido. Czandema (1964) afirma que forma apenas uma monocamada. Os seus estudos confirmam a coexistência, à superfície, de moléculas e de átomos de oxigénio e indicam que a adsorção de oxigénio pode ocorrer por adsorção molecular seguida de imediata dissociação em átomos carregados, que são imóveis. O processo possui uma energia de ativação negligenciável; 3 kcal/mol. A adsorção dos átomos carregados parece ocorrer principalmente no buraco tetraédrico de uma matriz de três átomos de prata em sistema cúbico de face centrada e pode progredir desde que existam aglomerados desse tipo na vizinhança. Quando não existem, o oxigénio é adsorvido como molécula, num processo com uma energia de ativação mais elevada; 8 kcal/mol.

Besenbacher & Nørskov (1993) defendem que, para a oxidação da Ag, o importante é a cobertura da sua superfície por oxigénio atómico. A uma baixa concentração, é a sua quimissorção que é termodinamicamente favorecida, uma vez que o calor de adsorção do oxigénio atómico na Ag (ΔH = -177.2 kJ/mol/O_2) é substancialmente maior que a entalpia de formação do óxido de Ag(I) [$\Delta H_f(Ag_2O)$ = -60.6 kJ/mol/O_2]. O diferencial de calor de adsorção diminui com o aumento da cobertura da superfície e termodinamicamente, de acordo com Campbell (2006), a formação de Ag_2O bruto inicia-se a uma cobertura de oxigénio (Θ_O) à qual a energia livre média dos ad-átomos de oxigénio excede a energia livre do óxido.

Forma-se, portanto, uma camada de Ag_2O, ainda que muito fina (Fig. 2.2) e invisível macroscopicamente, pois a prata participa no composto como ião monopositivo e, neste estado, é incolor (STAMBOLOV, 1985: 182).

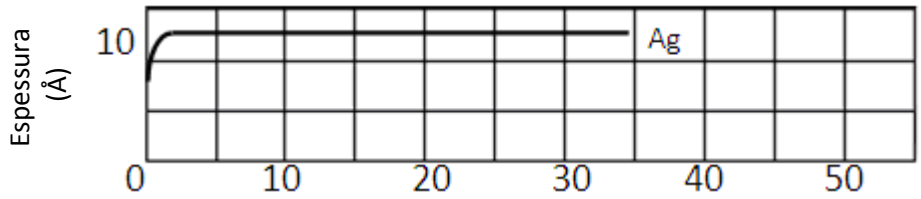


Fig. 2.2 – Espessura do filme de Ag_2O à pressão e temperatura ambientes, em função da humidade relativa (conforme Kubaschewski & Hopkins, em CHATTERJEE, BOSE & ROY, 2001: 227).

De acordo com a relação de Pilling & Bedworth (2.3) (em FONTANA & GREENE, 1986), a relação de volume da prata é de 1.59, o que enquadra o Ag_2O na categoria teórica de óxido protetor, nas condições descritas.

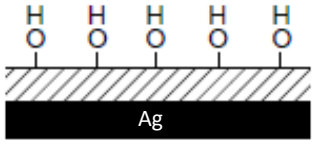
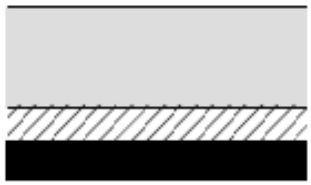
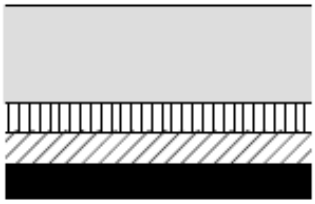
$$R_{PB} = V_{óxido}/V_{metal} \quad (2.3)$$

2.2.3.2 – Água

A superfície oxidada da prata interage muito rapidamente com o vapor de água da atmosfera, o que resulta na sua hidroxilação, de acordo com as observações de Leygraf & Graedel (2000: 9). A molécula de água pode ligar-se à superfície, quer na forma molecular quer dissociada, e o que promove esta dissociação é o estabelecimento de ligações óxido-oxigénio ou óxido-hidroxilo.

Com a exposição à atmosfera, dependendo da humidade relativa (HR) ambiente e do tempo de exposição, os grupos hidroxilo formados à superfície vão atuar como contextos para posterior adsorção de água na forma molecular, dando origem a uma fina camada de água; um eletrólito onde ocorrem posteriormente diferentes reações eletroquímicas. Estes processos encontram-se ilustrados esquematicamente na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Representação esquemática dos processos que, na prática, ocorrem à superfície da prata oxidada com a água, isenta de agentes complexantes.

Processo	Ilustração	Resultado
Dissociação da água e adsorção à superfície da prata oxidada		Óxido de prata hidroxilado
Adsorção da água		Formação de camada aquosa
Reações eletroquímicas		Formação de óxidos e hidróxidos

Fonte: A partir de Stambolov (1985: 182); Leygraf & Graedel (2000: 10); Schweitzer (2010: 95).

A sorção do vapor de água depende das heterogeneidades da superfície, é função da temperatura e a espessura da camada aquosa depende das condições de HR (Fig. 2.3).

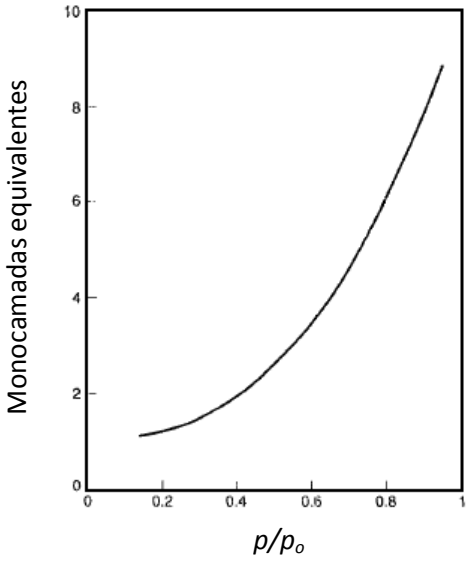


Fig. 2.3 – Isotérmica de sorção de vapor de água na prata, a 25 °C (a partir de Rice *et al*. e Mikhailovskii *et al*., em GRAEDEL, 1992), em que HR = p/p_o x 100% (PRICE, 2000: 4).

Porque o processo de corrosão da prata pode progredir mesmo com uma camada aquosa extremamente fina, quase sem humidade, é considerado um exemplo clássico de um processo de corrosão seca. Com efeito, considerando as temperaturas comuns de exposição/reserva de artefactos em prata e cruzando a informação veiculada pelas Fig. 2.2 e 2.3, bastará uma HR de 2-5% para se formar uma monocamada de óxido e cerca de 15% para se formar uma monocamada de água sobre ele.

No entanto e em sintonia com Leygraf & Graedel (2000: 10), dependendo da sua espessura e dos componentes da atmosfera, a camada aquosa adquire propriedades distintas, pelas quais deve ser enquadrada em diferentes tipos de corrosão e considerada: (i) corrosão húmida, quando estão presentes na superfície cerca de três monocamadas, o que acontece por volta dos 50% de HR; (ii) corrosão aquosa, quando se formam camadas espessas, com mais de três monocamadas, o que acontece a humidades relativas superiores a 50%. Para além disso, há que considerar que a espessura da camada não é, normalmente, uniforme ao longo da superfície dos artefactos; as heterogeneidades desta conduzem a uma interação água-substrato também heterogénea e, em resultado, a variações de espessura por vezes muito significativas.

Portanto, mais do que o resultado de um ataque químico direto, a corrosão atmosférica da prata é maioritariamente um processo eletroquímico; depende e ocorre na presença desta camada aquosa, de acordo com Schweitzer (2010: 79):

$$K = \sum_{L}^{h} t_n \, V_k \, (n) \qquad (2.4)$$

onde K é o efeito acumulado da corrosão, t_n é o tempo de molhagem (o período com uma camada de eletrólito na superfície) e V_k é a taxa média de corrosão durante os períodos de molhagem. A corrosão ocorre apenas durante o tempo de molhagem e, considerando unicamente os contextos de interior, resulta das condições de humidade dos ambientes atmosféricos de exposição/reserva. Se forem ambientes desprovidos de controlo e sujeitos a elevadas amplitudes termohigrométricas, o processo sofrerá ritmos e intensidades diferentes, condicionados às espessuras das camadas aquosas formadas.

As diferentes reações eletroquímicas que, teoricamente, se preveem poder ocorrer na camada aquosa da superfície estão representadas na Fig. 2.4, através do diagrama de Pourbaix para a prata em meio aquoso e na ausência de agentes complexantes; reações envolvendo apenas H e O, através das quais a prata pode permanecer na sua forma metálica, tornar-se um composto ou advir uma espécie iónica (2.5 – 2.10) (THOMPSON *et al.*, 2011: 104).

$$Ag \rightarrow Ag \quad (2.5)$$

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-} \quad (2.6)$$

$$Ag + \tfrac{1}{2}H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}Ag_2O + H^{+} + e^{-} \quad (2.7)$$

$$Ag + H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}Ag_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \quad (2.8)$$

$$Ag + \tfrac{3}{2}H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}Ag_2O_3 + 3H^{+} + 3e^{-} \quad (2.9)$$

$$Ag + 2H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}Ag(OH)_2^{-} + 2H^{+} + e^{-} \quad (2.10)$$

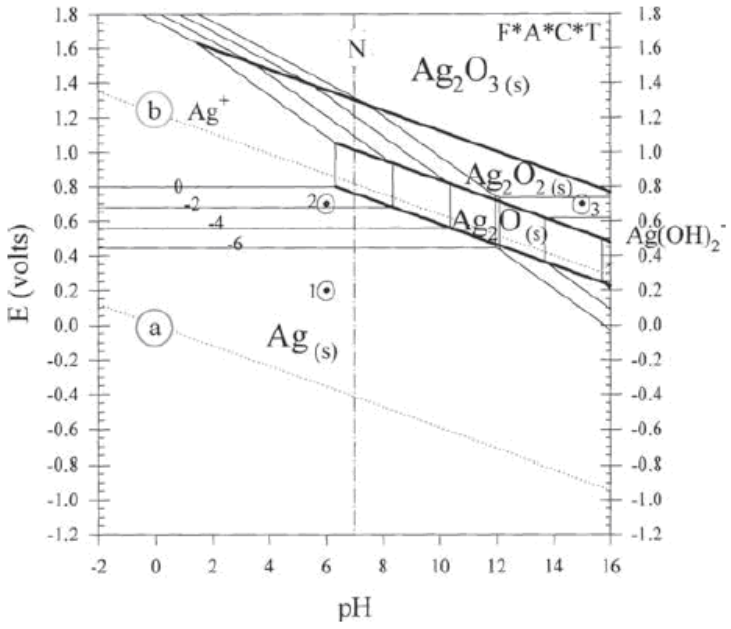


Fig. 2.4 – Diagrama de equilíbrio E-pH do sistema Ag-H_2O, a 25 °C (a partir de THOMPSON *et al.*, 2011: 104). Os números ao lado dos círculos identificam fronteiras de fase, identificadas por Pourbaix. Os números 0 a -6 referem-se a atividades, 10^{0} a 10^{-6}, dos iões aquosos.

A energia de Gibbs padrão de formação dos reagentes e dos produtos de reação está indicada na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Energia de Gibbs padrão de formação para as espécies da Fig. 2.4.

Espécie	ΔG°_f (kJ/mol)	Espécie	ΔG°_f (kJ/mol)
H^+	0	Ag_2O	-10.8
H_2O	-237.2	Ag_2O_2	27.4
Ag	0	Ag_2O_3	121.1
Ag^+	77.0	$Ag(OH)_2^-$	-260.2

Fonte: A partir de Pelton *et al*. (em THOMPSON *et al*., 2011: 104).

Na prática, verifica-se que, em condições de humidade elevada, o Ag_2O é instável, reduzindo-se a sua estabilidade apenas a uma estreita região de valores de pH elevados e na presença de agentes oxidantes. O valor de HR crítico para o Ag_2O parece ser 35% (Fig. 2.2), abaixo da qual se mantém estável. Foi identificada a sua presença nos estudos de: Whitney & Vivian (em GRAEDEL, 1992); Payer & Kim (2001: 75); Dowsett *et al*. (2005); Kleber, Hilfrich & Schreiner (2007a; 2007b); Bastidas *et al*. (2008); Kleber *et al.* (2008); Wiesinger, Schreiner & Kleber (2010). Esta equipa reporta ainda a identificação de AgOH.

Vários estudos (LILIENFELD & WHITE, 1930; SHARMA, 1978; FRANEY, KAMMLOTT & GRAEDEL, 1985; GRAEDEL *et al*., 1985; VOLPE & PETERSON, 1989) observam que o aumento da HR promove o aumento da corrosão da prata pois, para além de atuar como eletrólito, a camada aquosa formada atua também como solvente para os constituintes atmosféricos, que nela se depositam, interagem com o Ag_2O e podem conduzir à dissolução da prata subjacente. As caraterísticas dos constituintes atmosféricos são determinantes para as caraterísticas da camada aquosa, em termos de agentes complexantes e, assim, para a taxa de corrosão.

A partir de Leygraf & Graedel (2000: 17), pode deduzir-se que a dissolução da prata, embora seja um processo não completamente entendido a nível molecular, é induzida pelos iões que se encontram na camada aquosa; protões e ligandos, que entram em troca iónica com os grupos hidroxilo à superfície do Ag_2O e que, tal como foi já referido, se formam logo nas fases mais iniciais de exposição à atmosfera. Devido às suas excelentes propriedades de troca iónica, estes grupos hidroxilo podem facilmente ser substituídos pelos iões indicados e,

à medida que esta substituição vai ocorrendo, as ligações entre os átomos da superfície da prata e os seus vizinhos imediatos podem enfraquecer, promovendo a sua dissolução.

Quando o ião de prata deixa a matriz da célula e entra na solução como ião de prata aquoso hidratado, pode comportar-se como um ácido de Lewis macio e coordenar-se com outros iões presentes, dependendo da sua natureza. Estes iões, ligandos, competem pela formação de complexos com o catião de prata(I). Na Tabela 2.9, estão indicados os valores, logaritmos, das constantes de formação (K_f) parciais para os complexos de Ag(I) com diferentes ligandos, num sistema em equilíbrio. Sabendo-se que quanto maior for o valor de K_f maior será a concentração do ião complexo no equilíbrio e maior a sua estabilidade, pode perceber-se e prever-se que o catião Ag(I) se coordena preferencialmente com bases de Lewis macias e mais dificilmente com as duras; concretamente com: (i) compostos de enxofre no estado reduzido; (ii) compostos de cloro; (iii) amónia; e (iv) ião sulfato, em sintonia com a classificação da sensibilidade da prata indicada, anteriormente, na Tabela 2.6.

Tabela 2.9 – Constantes de formação parciais dos complexos de Ag(I) com diferentes ligandos.

Catião de prata(I)	**Ligando**	**Logaritmo das constantes**			
		K_1	K_2	K_3	K_4
Ag^+	Cl^-	3.45	2.22	0.33	0.04
	F^-	0.4			
	CN^-				
	HS^-	14.05	4.4		
	HCO_3^-				
	CO_3^{2-}				
	SO_4^{2-}	1.3			
	NH_3	3.32	3.92		
	Acetato	0.7	-0.1		

Fonte: Sawyer, McCarty & Parkin (2003: 165).

O conhecimento relativo à formação de complexos pode ajudar a compreender o comportamento da prata em sistemas aquosos, desde que se garanta o seu equilíbrio. O problema é que, na realidade e normalmente, as camadas aquosas são sistemas que sofrem

alterações dinâmicas, em resultado das flutuações termohigrométricas dos espaços. Estas, por via das alterações da temperatura, estão entre os principais fatores que impedem o equilíbrio químico entre a atmosfera e a camada aquosa sobre a superfície dos artefactos. Se a espessura da camada aquosa varia com base nessas flutuações, também a sua composição química sofre alterações, associadas a variações de força iónica de várias ordens de grandeza. Assim, o pH da camada aquosa pode variar de neutro, quando a espessura é elevada, a muito ácido, quando a espessura é muito reduzida. Atingindo-se a supersaturação de pares iónicos na camada aquosa, os pares precipitam numa fase sólida; processo classificado como complexo por Leygraf & Graedel (2000: 20), que sugerem a passagem pelo estado coloidal antes de se atingir o sólido.

São as heterogeneidades das superfícies que, atuando como contextos de nucleação, facilitam a precipitação das espécies químicas. Com o tempo de exposição à atmosfera, ocorre o crescimento e a coalescência dos produtos de corrosão, que podem cobrir completamente a superfície. Nesta fase e de acordo com a sua espessura, as camadas de corrosão podem advir visíveis e com diferentes colorações, conforme a Tabela 2.3. Podem ainda sofrer alterações em termos de espessura, composição química, microstrutura e cristalinidade, consoante os ciclos de dissolução-coordenação-precipitação a que são sujeitas, em resultado das flutuações e ciclos ambientais.

Assim, tanto quanto o regime termohigrométrico, também o tipo de atmosfera dos espaços é determinante para a taxa de corrosão da prata, pois condiciona a natureza e a concentração dos seus constituintes, cuja deposição é controlada quer pelas propriedades específicas da superfície dos artefactos, como a espessura da camada aquosa, quer pelas propriedades aerodinâmicas do espaço, como a ventilação ou a turbulência do ar. Sinclair *et al.* (1990) demonstram que a distribuição do ar pelos espaços, de forma a minimizar a turbulência à superfície dos artefactos, pode reduzir a corrosão e a degradação a, pelo menos, um fator de 2-5.

2.2.3.3 – Peróxido de hidrogénio

A adsorção de moléculas de água acompanhada pela adsorção simultânea de

oxigénio dá origem à formação de peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Stambolov (1985: 184) defende que este gera e promove defeitos de célula na camada de Ag_2O, o que leva a um modelo não-estequiométrico de óxido. As perfurações causadas constituem vias de passagem para os catiões Ag(I) que, orientados pelo potencial eletrostático estabelecido através da camada, se deslocam da fase metal para a interfase óxido/atmosfera, através da fase óxido, podendo interagir com diferentes constituintes da atmosfera. Brimblecombe (2000: 52) avança com outra via para a presença de peróxido de hidrogénio na camada aquosa, onde pode atuar como poderoso agente oxidante. Defende a sua formação na atmosfera a partir da reação de radicais hidroxilo:

$$OH\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O_2 \qquad (2.11)$$

mas indica que, na maioria dos casos, a reação entre os radicais hidroperoxilo é mais eficiente na sua formação:

$$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.12)$$

Em sintonia com Brimblecombe, Graedel (1992) indica-o como um eficiente intermediário na oxidação do enxofre(IV) para enxofre(VI), através da reação:

$$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HSO_4^- + H_2O \qquad (2.13)$$

2.2.3.4 – Dióxido de carbono

Bastante abundante na atmosfera (Tabela 2.4), o dióxido de carbono (CO_2) é, no entanto, pouco reativo enquanto nela permanece. A sua elevada solubilidade em água faz com que o vapor de água ou as camadas aquosas à superfície dos artefactos o absorvam facilmente. Uma parte do gás dissolvido dissocia-se para produzir o ião carbonato (CO_3^{2-}) e soluções aciduladas fracas:

$$CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq) \xrightarrow{H2O} 2H^- + CO_3^{2-} \qquad (2.14)$$

A coordenação entre o catião de Ag(I) e o CO_3^{2-} parece ser difícil (Tabela 2.9), uma vez que é uma base de Lewis dura. Yao *et al*. (em GRAEDEL, 1992) defendem que a formação cristalina de carbonato de prata (Ag_2CO_3) só é expetável em soluções fortemente alcalinas.

O único estudo dedicado que se conhece é o de Wiesinger, Schreiner & Kleber (2010), que investiga a interação do CO_2 molecular com as superfícies de prata, em articulação com a radiação ultravioleta (UV) e o ozono. Relata a formação de carbonato básico de prata ($AgOH.Ag_2CO_3$) após exposição da prata a 90% de HR, 250 ppm de CO_2 e 30 minutos de UV (250-350 nm). A espécie manifesta estabilidade apenas enquanto exposta à radiação UV, pois desaparece quando ela é desligada. Os autores atribuem o seu desaparecimento à sua fácil dissolução na camada aquosa. A exposição à mesma HR, concentração de CO_2 e 30 minutos de ozono a 300 ppb não origina a formação de espécies de tipo carbonato de prata, mas tal acontece apenas enquanto o ozono está presente, pois a exposição continuada na sua ausência já a promove. Assim, o mecanismo de atuação do ozono é diferente do da radiação UV, parecendo atuar como ativador da superfície. A alteração das condições de HR para 50% inibe qualquer tipo de formação de espécies, reforçando o argumento da dependência dos mecanismos de corrosão relativamente à percentagem de HR.

Apesar de laboratorialmente ser possível a formação de carbonatos de prata, não se conhecem registos de ter sido detetada a sua presença em ambientes de interior/museus.

2.2.3.5 – Compostos de cianeto

Os cianetos são, há longa data, usados na indústria da metalurgia (SCHACK & CLEMMONS, 1982: 61; XIE & DREISINGER, 2007) pelo facto da prata formar com eles sais duplos e complexos solúveis (SENANAYAKE, 2006).

Inspirados neste comportamento, muitos produtos de limpeza da prata integraram soluções com cianetos, especificamente de sódio (NaCN) ou de potássio (KCN) (STAMBOLOV, 1985: 186), e foram muito usados, durante décadas, desde os inícios dos anos 60 do séc. XX. Em consequência e apesar de bastante invulgar, há registos pontuais da presença de cianeto de prata (AgCN) em coleções museológicas de ourivesaria (STRAHAN, 1983 e 1986), como resultado da interação da prata com resíduos desses produtos. Strahan relata que o artefacto em questão se encontrava em reserva ao abrigo da luz e que, com uma exposição em laboratório de cerca de um mês, os depósitos esbranquiçados que evidenciava se tornaram pretos como o carvão, tendo sido identificados por difração de raios X como AgCN.

Pela sua fotossensibilidade e escurecimento, o AgCN pode ser confundido com o sulfureto de prata e não ser identificado o que, pela sua extrema toxicidade, pode colocar em risco a saúde e mesmo a vida dos profissionais que lidam com os artefactos sujeitos ao mesmo tipo de limpeza, se não se acautelarem as devidas precauções. Considera-se que este tipo de situação pode ser mais comum e que a falta de registos pode dever-se à falta de investigação.

2.2.3.6 – Compostos de azoto

O composto de azoto mais abundante na atmosfera é o dióxido de azoto (NO_2), formado, no entender de Leygraf & Graedel (2000: 41), a partir da rápida oxidação do óxido nítrico (NO), que resulta de processos de combustão a altas temperaturas, pelo O_3 ambiente:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2NO \xrightarrow{2O_3} 2NO_2 \qquad (2.15)$$

Mas outros (ARROYAVE & MORCILLO, 1995; BRIMBLECOMBE, 2000: 42) consideram que pode formar-se a partir da oxidação do NO pelo oxigénio molecular:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (2.16)$$

A taxa de dissociação do NO_2 em água é muito lenta; 10^{-7} M/h, a uma pressão P_{NO2} = 250 ppb, de acordo com Lee & Schwartz (1981). Portanto, é muito insolúvel e não se perde por dissolução no vapor de água ou nas camadas aquosas das superfícies. Ainda na fase gasosa, reage com o radical hidroxilo e dá origem a ácido nítrico (HNO_3):

$$NO_2 + OH\cdot \rightarrow HNO_3 \qquad (2.17)$$

Este sim, sendo extremamente solúvel em água, perde-se no vapor de água e nas camadas aquosas dos artefactos, para além de dar origem a amónia (NH_3):

$$4HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 4NH_3 + 8O_2 \qquad (2.18)$$

Os estudos relativos à interação da prata com os compostos de azoto não são muitos e necessitam de mais investigação para seu esclarecimento, especialmente fazendo uso de técnicas de elevada sensibilidade e precisão, capazes de detetar alterações nas substâncias gasosas a concentrações muito reduzidas.

O NO_2, isolado ou em sinergia com outros compostos, demonstra ter algum efeito na corrosão da prata. As observações de Leygraf & Graedel (2000: 38) quanto à inexistência de sensibilidade da prata relativa a ele (Tabela 2.6) estão em sintonia com os estudos laboratoriais conduzidos em 1980 por Rice *et al*. (em ARROYAVE & MORCILLO, 1995), que permitiram aos autores concluir que o NO_2 não tem efeito na prata a concentrações entre 0 e 1316 $\mu g/m^3$.

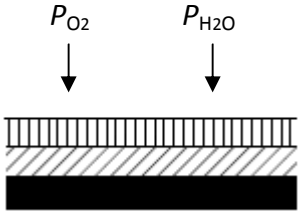
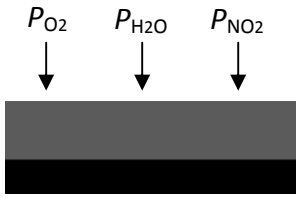
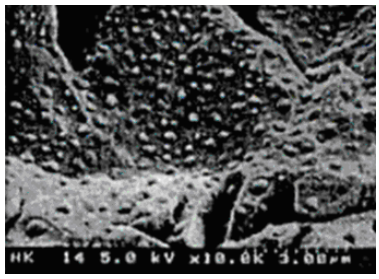
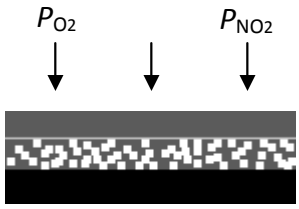
Em 1995, Payer *et al*. (1995) também acreditavam que o NO_2 isolado pouco ou nenhum efeito exercia na prata, argumentando com condições termodinâmicas desfavoráveis à formação de compostos. No entanto, estudos mais recentes (PAYER & KIM, 2001: 75; KIM, 2003) possibilitaram a identificação de óxido de prata(I) (Ag_2O), já referido na secção ***2.2.3.2***, e nitrato de prata ($AgNO_3$), após sujeição a atmosfera de ar com 1.2 ppm de NO_2, em condições de 15 e 75% de HR. Convertendo* as concentrações de exposição a uma mesma unidade, percebe-se que o que pode parecer contraditório é, na verdade, complementar: entre 0 e 1316 $\mu g/m^3$, não se observa interação, mas já se observa a formação de Ag_2O e $AgNO_3$ a 2280 $\mu g/m^3$ (1.2 ppm).

Estes dados mostram concordância com o valor apontado por Tétreault (2003: 26) como nível de concentração de NO_2 mais baixo, ao qual se observa um efeito adverso na prata (lowest observed adverse effect level - LOAEL): 2000 $\mu g/m^3$/ano.

Na Tabela 2.10 está esquematizado de forma sumária o modelo de Payer & Kim (2001: 76) para o escurecimento da prata por ação do NO_2. Em atmosfera húmida, forma-se uma camada de água adsorvida à superfície, o O_2 e o NO_2 são absorvidos e produzem um eletrólito aquoso. Em resultado da dissolução da prata, o $AgNO_3$ à superfície aumenta e, atingido o seu limite de solubilidade, precipita, não permitindo a progressão da corrosão através da camada. Esta, continua a crescer à superfície da prata, por baixo de um $AgNO_3$ granular. Na superfície externa da camada e pela exposição ao ar, pode formar-se Ag_2O. O processo acontece mesmo na ausência de água, mas é mais rápido na sua presença.

* Conversão a partir de Colls (em BLADES *et al*., 2000: 7), em que 1 ppb de NO_2 equivale a 1.9 $\mu g/m^3$ e 1 ppm corresponde a 1000 ppb. Também possível em Ryhl-Svendsen (2001) e em Tétreault (2003: 7).

Tabela 2.10 – Ilustração esquemática dos processos que ocorrem à superfície da prata sujeita a atmosfera de ar contendo NO_2, de acordo com o modelo de Payer & Kim (2001).

Ilustração	Processo	Resultado
	Gases adsorvidos à superfície da prata (oxigénio, hidrocarbonetos)	
 Atmosfera de ar a 75% HR	Água adsorvida (≈ 1 nm)	
 Atmosfera de ar a 75% HR e NO_2	Eletrólito adsorvido com $AgNO_3$ saturado (H^+, Ag^+, OH^-, NO_3^-, NO_2^-)	 Morfologia da superfície da prata exposta a 75% HR/ar/NO_2, durante 72 h
 Após 72 h de exposição	Eletrólito adsorvido (≈ 75 nm) (H^+, Ag^+, OH^-, NO_3^-, NO_2^-) $AgNO_3$ hidratado e poroso (≈ 62 nm)	
 Após exposição a ar seco; 15% HR	Ag_2O muito fino (≈ 3.8 nm?) $AgNO_3$ precipitado (≈ 62 nm)	

Fonte: Payer & Kim (2001: 78).

As alterações de massa consoante os ciclos húmido-seco-húmido prendem-se com o caráter hidrofílico do $AgNO_3$ e com a sua elevada solubilidade (Tabela 2.15). Morfologicamente, a superfície apresenta-se coberta com nódulos grosseiros e pequenas elevações no topo de

uma camada de produtos de corrosão mais uniforme. Tal, ocorre após um período de sujeição a ar seco e pode prender-se com o nível baixo de HR, 15%, e com a distribuição de água na camada nitrato/óxido de prata(I).

Quanto à ação sinergética do NO_2 concretamente com o SO_2, Henriksen & Rode (em ARROYAVE & MORCILLO, 1995) observaram que a prata é atacada em menor extensão por misturas de SO_2-NO_2 do que pelos componentes individualmente.

Diferente é a ação com o H_2S, em que Fiaud & Guinement (1986), Guinement & Fiaud (1986), Volpe & Peterson (1989), Payer *et al*. (1995) e Kim (2003) observaram que a taxa de corrosão aumenta quando, na presença de H_2S, o NO_2 é adicionado, conduzindo à formação acelerada de sulfureto de prata (Ag_2S) e ácido nitroso (HNO_2):

$$2Ag + H_2S + 2NO_2 \rightarrow Ag_2S + 2HNO_2 \qquad (2.19)$$

Considera-se que a diferença nos resultados se deve à existência de níveis de valores críticos, ainda não definidos, para o efeito sinergético ocorrer.

A amónia é o único composto atmosférico comum que é alcalino, contribuindo para neutralizar a acidez dos outros. É extremamente solúvel e dissolve-se em grandes quantidades nas camadas aquosas de partículas de aerossóis e nas gotículas das núvens, dando origem, após reação com o dióxido de enxofre oxidado, a sulfato de amónio [$(NH_4)_2SO_4$]. Assim, embora numa nova fase, grande parte da amónia mantém-se na atmosfera e pode depositar-se nas superfícies. Em ambientes de interior, a elevada concentração de sais de amónio pode também resultar da presença de grande número de pessoas ou do recurso a produtos de limpeza amoniacais para as rotinas de manutenção dos espaços museológicos.

Embora se saiba das suas caraterísticas de higroscopicidade e deliquescência, não se conhecem estudos dedicados ao seu efeito na prata. Em fase gasosa, apenas se conhecem os estudos de Rice *et al*. (1981) que usaram a NH_3 como gás de ensaio e concluem pela fraca sensibilidade da prata.

2.2.3.7 – Compostos de cloro

Graedel (1992) sublinha o facto do cloro (Cl_2) ser um gás que quase não existe na atmosfera. Não obstante, a maioria dos estudos laboratoriais tem recorrido a ele para os ensaios de interação com a prata.

Das várias reações do Cl_2 na estratosfera, destaca-se a que promove com o hidrogénio, dando origem a cloreto de hidrogénio (BRIMBLECOMBE, 2000: 196), também designado por ácido clorídrico (HCl):

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \qquad (2.20)$$

Algum desse HCl reage ainda na estratosfera para originar átomos de cloro livres:

$$HCl + OH\cdot \rightarrow H_2O + Cl \qquad (2.21)$$

No entanto e dada a sua elevada solubilidade, a sua maior parte tende a dissolver-se no vapor de água da atmosfera e/ou a depositar-se nas camadas aquosas sobre os artefactos. Em qualquer dos casos, dissocia-se e dá origem ao ião cloreto (Cl^-)(LEYGRAF & GRAEDEL, 2000: 46):

$$HCl(g) + HCl(aq) \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad (2.22)$$

Nos ambientes dos museus, os iões Cl^- podem provir da combustão de combustíveis fósseis, da brisa marítima em forma de aerossol, da contaminação do suor humano através do contacto/manipulação dos artefactos com as mãos desprovidas de luvas (BAILEY & ZACCARDI, 1983; CHEEL *et al*., 2011; STEVENS, 2011) ou dos produtos de limpeza usados na manutenção dos espaços (tipo lixívia - hipoclorito de sódio) e/ou das coleções (DURAN *et al*., 2006; 2008), causando corrosão da prata. De facto, o ião Cl^- é bem conhecido como agente de corrosão ativa. Possui uma condutância equivalente muito elevada [76.34 $mho.cm^2$/ep.g, de acordo com Kelly (2003: 287)] e uma mobilidade em solução muito grande, em relação à maioria dos iões mais comuns. Em contacto com o Ag_2O, pode destrui-lo, embora se discutam ainda os mecanismos (SCHULTZE & HASSEL, 2003: 264): (i) o de penetração/dissolução, em que o Cl^- migra ou difunde-se na camada de óxido, desestabilizando-o e causando dissolução da prata; (ii) ou o de rutura/adsorção, em que a

camada de óxido fissura por stress mecânico, o Cl^- é adsorvido pelo metal desprotegido e promove a sua dissolução.

Outras espécies complexantes podem competir com o Cl^- para se coordenar com o Ag^+, sendo a sua concentração e mobilidade relativa comparada com a do Cl^- muito importante; crítica. Uma vez ambos em solução na camada aquosa, os iões coordenam-se, formando complexos iónicos aquosos, que podem precipitar na forma de cloreto de prata sólido (AgCl), em reações que dão sequência às (2.5) – (2.10) (THOMPSON *et al*., 2011: 104):

$$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^- \quad (2.23)$$

$$Ag + 2Cl^- \rightarrow AgCl_2^- + e^- \quad (2.24)$$

$$Ag + 2H_2O + Cl^- \rightarrow AgClO_2 + 4H^+ + 5e^- \quad (2.25)$$

Com base na energia de Gibbs padrão de formação dos reagentes e dos produtos de reação, indicada na Tabela 2.11, Thompson *et al*. (2011: 105) ensaiou a previsão do comportamento da prata neste sistema através de um diagrama multi-elementar de Pourbaix, na Fig. 2.5.

Tabela 2.11 – Energia de Gibbs padrão de formação para as espécies da Fig. 2.5.

Espécie	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)	Espécie	$\Delta G°_f$ (kJ/mol)
H^+	0	Ag_2O_3	121.1
H_2O	-237.2	$Ag(OH)_2^-$	-260.2
Ag	0	Cl^-	-131.1
Ag^+	77.0	AgCl	-109.5
Ag_2O	-10.8	$AgCl_2^-$	-215.5
Ag_2O_2	27.4	$AgClO_2$	75.7

Fonte: A partir de Pelton *et al*., em THOMPSON *et al*., 2011: 104.

De salientar que a adição do ião Cl^- para desenvolver o diagrama resulta, a esta concentração de 1 mol/dm^3, no desaparecimento dos campos do Ag^+ e do Ag_2O, que se exibem na Fig. 2.4, num sistema isento de agentes complexantes. No presente sistema, o AgCl e o $AgCl_2^-$ tornam-se as espécies mais importantes em todas as soluções, com exceção das alcalinas mais concentradas, conforme se verifica também na Tabela 2.12.

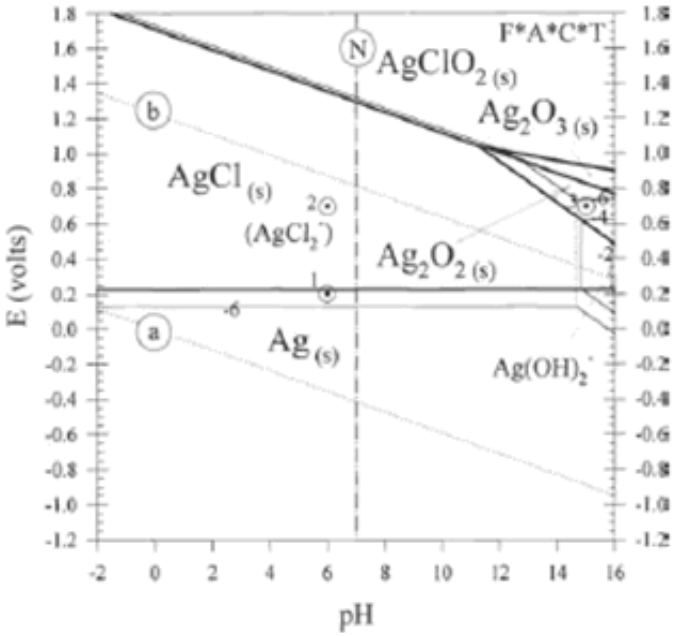


Fig. 2.5 – Diagrama de equilíbrio E-pH do sistema Ag-Cl-H_2O, a 25 °C e a Cl^- = 1 mol/dm^3 (a partir de THOMPSON *et al*., 2011: 105). É exibida a concentração das espécies $AgCl_2^-$ e $Ag(OH)_2^-$ a 10^{-6}, 10^{-4} e 10^{-2} mol/dm^3. Os pontos 1, 2 e 3 devem ser comparados, na Tabela 2.12.

As carateristicas de solubilidade do AgCl motivaram alertas de alguns investigadores: (i) muito solúvel em ácido clorídrico concentrado, corre o risco de vir a ser dissolvido, caso uma camada aquosa em evaporação sobre as superfícies dos artefactos advenha altamente concentrada (GRAEDEL, 1992); (ii) e, pouco solúvel em água (Tabela 2.15), tem-lhe sido atribuído um caráter de camada de proteção. No entanto, os catiões Ag^+ na sua malha cristalina são bastante móveis, causando-lhe defeitos que tornam o AgCl num condutor eletrolítico, alerta Stambolov (1985: 185), não lhe reconhecendo tal caráter.

Vários investigadores identificam, nas camadas de corrosão de artefactos, a presença do AgCl em conjunto com o Ag_2S (em 1966, Backlund & Fjellström e, em 1982, Rice *et al*., em GRAEDEL, 1992; JÁRÓ, 1990: 95; JÁRÓ & TÓTH, 1997: 205; COSTA, 2003; DUBUS, AUCOUTURIER & MOIGNARD, 2003; HALLETT *et al*., 2003; MYERS, 2009). Outros (HOMEM, 2006: 113; HOMEM, FONSECA & CAVALHEIRO, 2008) reportam-no como o único composto de prata identificado, sem detetarem evidências da formação de Ag_2S.

Tabela 2.12 – Minimização das energias de Gibbs a 1 mol/dm^3 de concentração para espécies aquosas contendo Ag (e Cl^- = 1 mol/dm^3 para o caso da Fig. 2.5), tendo o $AgClO_3$ e o $AgClO_4$ sido excluídos como fases possíveis.

Espécies	Reação	Ponto 1 E_H = 0.2 V pH = 6.0 (kJ)	Ponto 2 E_H = 0.7 V pH = 6.0 (kJ)	Ponto 3 E_H = 0.7 V pH = 15.0 (kJ)
Ag	1	0	0	0
Ag^+	2	57.7	9.4	9.4
Ag_2O	4	59.7	11.4	-39.9
Ag_2O_2	3	143.8	47.3	-55.4
Ag_2O_3	5	255.7	111.0	-43.1
$Ag(OH)_2^-$	6	126.4	78.2	-24.5
AgCl	9	2.4	-45.8	-45.8
$AgCl_2^-$	10	27.7	-20.6	-20.6
$AgClO_2$	11	448.0	206.7	1.3

Fonte: Thompson *et al*. (2011: 105).

Em contexto laboratorial e em resultado de ensaios com misturas de Cl_2 e H_2S, foi também identificado por Rice *et al*. (1981) e por Guinement & Fiaud (1986). Também Liang *et al*. (2010) o identificaram, mas a partir de contextos reais comparados com ensaios com partículas de NaCl em combinação com O_3 e UV, demonstrando que, frequentemente, os ensaios conduzidos em câmara de nevoeiro salino cumprindo o protocolo ASTM B117 [standard practice for operating salt spray (fog) apparatus] não se correlacionam bem com os contextos reais de exposição.

Quanto à reação direta da prata com o Cl_2, parece existir alguma discordância. Chatterjee, Bose & Roy (2001: 180) defendem-na:

$$Ag(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow AgCl(s) \qquad (2.26)$$

Mas Myers (2009) discorda e defende que o Cl_2 tem antes um efeito sinergético na corrosão da prata, de dissociação do H_2S quando na sua presença, o que é demonstrado por vários estudos (RICE *et al*., 1981; FIAUD & GUINEMENT, 1986; GUINEMENT & FIAUD, 1986; HILLMAN *et al*., 2007).

2.2.3.8 – Compostos de enxofre

O enxofre (S) livre raramente se encontra na atmosfera. Está presente em muitos combustíveis fósseis, cuja combustão rapidamente o oxida para dióxido de enxofre (SO_2); considerado o mais abundante composto de S, um dos mais importantes gases corrosivos e, tal como o CO_2 e o NO_2, associado a atmosferas urbanas e industriais. De acordo com Leygraf & Graedel (2000: 45), como é moderadamente solúvel, parte significativa da sua quantidade é absorvida nas camadas aquosas dos aerossóis, onde é oxidada e dá origem ao ião sulfato (SO_4^{2-}):

$$SO_2(g) + SO_2(aq) \xrightarrow{\text{várias reações}} SO_4^{2-} \qquad (2.27)$$

Um processo idêntico pode ocorrer nas superfícies dos artefactos quando o SO_2 nelas se deposita, reage com o radical hidroxilo e conduz à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4):

$$SO_2(g) + OH\cdot + HSO_3\cdot \xrightarrow{\text{várias reações}} H_2SO_4 \qquad (2.28)$$

Muito solúvel, o H_2SO_4 dissolve-se prontamente na camada aquosa e o resultado da dissociação é o ião SO_4^{2-}, uma base de Lewis dura com a qual o Ag^+ manifesta dificuldades em se coordenar e em formar sulfato de prata (Ag_2SO_4), conforme as Tabelas 2.6 e 2.9.

Outro composto de enxofre, mas em estado reduzido, é o H_2S, que resulta da decomposição de compostos orgânicos sulfurosos. Levemente solúvel, quando presente nas camadas aquosas dos artefactos, dissocia-se para dar origem ao ião hidrogenossulfureto (HS^-), conforme propõem Leygraf & Graedel (2000: 44):

$$H_2S(g) + H_2S(aq) \rightarrow H^+ + HS^- \qquad (2.29)$$

Bem conhecido como agente de corrosão ativa, o HS^- é uma base de Lewis macia e demonstra formar facilmente complexos com o Ag^+ (Tabela 2.9). Assim, a prata é muito

sensível à sua presença (Tabela 2.6), interagindo e formando sulfureto de prata (Ag_2S).

Não obstante, Kuhn & Kelsall (1989) estudam o Ag_2S e o Ag_2SO_4 nos sistemas Ag-H_2S-O_2 e Ag-H_2S-O_2-H_2O com recurso a valores termodinâmicos (Tabela 2.14) e concluem pela maior estabilidade do Ag_2SO_4, o que se desvia da abundância de relatos da presença de Ag_2S na corrosão de artefactos. Kim & Payer (1999) justificam este desfasamento em termos de energia de ativação, necessariamente muito maior para a formação de Ag_2SO_4, o que vai ao encontro de Abbott (1968) na convicção de que a sua formação é possível e independente da HR, mas muito lenta. Também Franey, Kammlott e Graedel (1985) admitem que exposições longas podem dar origem, para além do Ag_2S, a um segundo componente que pode ser ou Ag_2O ou Ag_2SO_4.

Em laboratório, os ensaios de Abbott (1968) e de Rice *et al*. (1981) confirmam a formação de Ag_2SO_4 na presença de SO_2. Rice *et al*. (1980) também o identificam após exposição a ambiente exterior. No entanto, apenas se encontrou um registo da sua presença (BASTIDAS *et al*., 2008) em contexto de museus, formado após três anos em reserva.

Única é também a referência à formação de sulfito de prata (Ag_2SO_3), obtido artificialmente. Schnöller *et al*. (2008) relatam a sua formação na presença de 500 ppb de SO_2 e 90% de HR. Indicam que se forma mesmo na ausência de agentes oxidantes como o H_2O_2 e o NO_2 e esclarecem que a espessura da sua camada não depende da concentração de SO_2, mas sim da HR e do teor de O_2 da atmosfera ambiente. Para as interações em causa, propõem os mecanismos que se ilustram na Fig. 2.6:

- Em atmosfera de ar sintético, após a dissolução do SO_2 na camada aquosa, o O_2 parece atuar como um promotor da formação de iões HSO_3^- **(a)**, que vão reagir com a superfície e tender a formar produtos de reação de tipo Ag_2SO_3, que impedem a progressão da corrosão **(b)**;

- Em atmosfera de azoto **(c)**, a taxa de formação de iões HSO_3^- diminui, o que viabiliza o crescimento contínuo das espécies Ag_2O e AgOH **(d)**, responsável, no entender dos autores,

pelo aumento de massa que observaram *in situ* através de uma microbalança de cristal de quartzo.

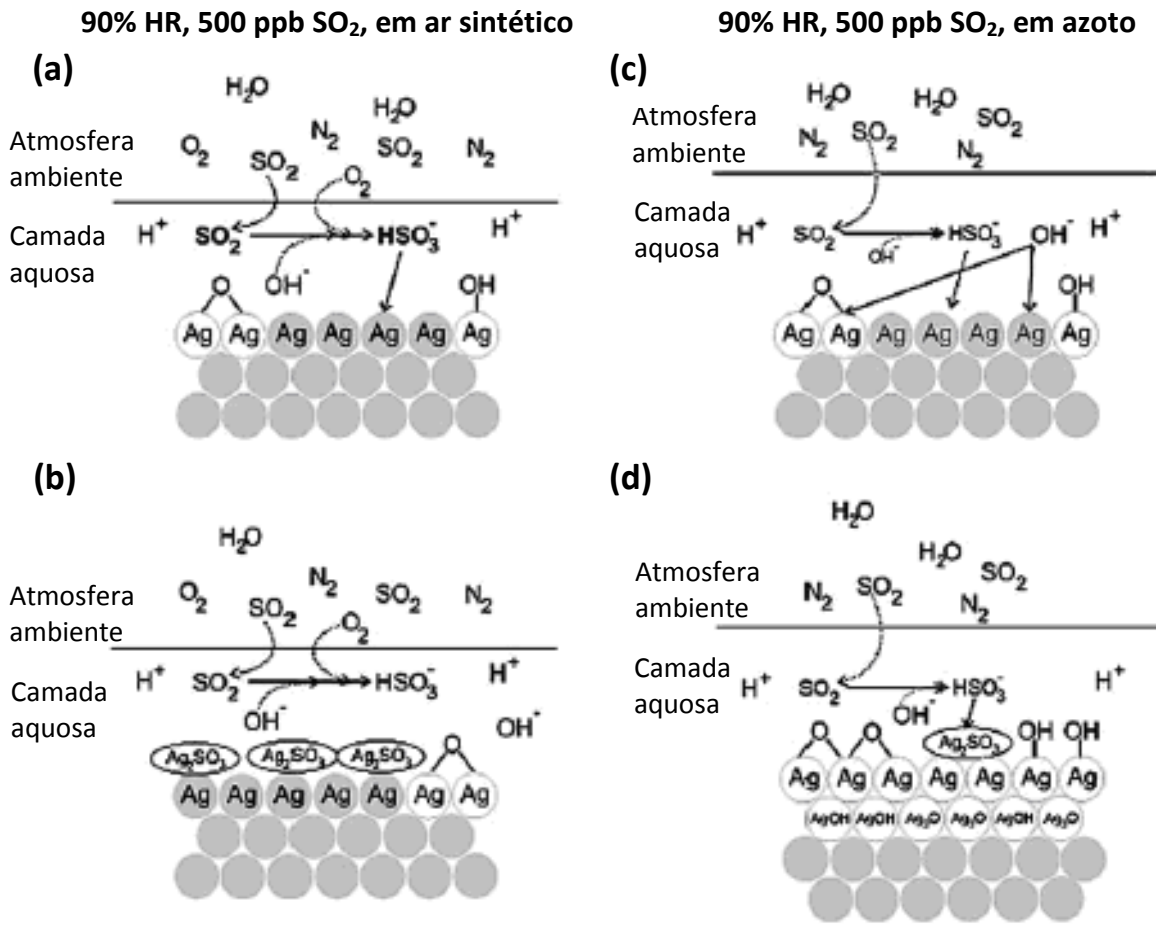


Fig. 2.6 – Possíveis mecanismos de formação de Ag_2SO_3 a partir da exposição da prata a atmosfera de SO_2 a 500 ppb, 90% de HR, em ar sintético **(a**, **b)** e em azoto **(c**, **d)** (de acordo com SCHNÖLLER *et al*., 2008).

Tradicionalmente o mais responsabilizado pela corrosão e escurecimento da prata, o H_2S tem sido também o composto mais investigado; pelo menos desde finais do séc. XIX, conforme referido na secção **2.2.1**. Logo nos inícios do séc. XX, Lilienfeld & White (1930) estudam a sua interação com a prata e fazem depender a formação de Ag_2S da rutura prévia da camada de Ag_2O, o que ocorre por ação do H_2O_2 formado em resultado da adsorção simultânea de moléculas de H_2O e de O_2. Propõem a seguinte interação:

$$2Ag + H_2S + ½O_2 \rightarrow Ag_2S + H_2O \qquad (2.30)$$

Diferente é, no entanto, a proposta de Abbott (1968):

$$8H_2S + 4O_2 \rightarrow S_8 + H_2O \quad (2.31)$$

$$S_8 + 16Ag \rightarrow 8Ag_2S \quad (2.32)$$

Na década de oitenta, para além de se continuar a investigar a ação do SO_2 e do H_2S (RICE *et al*., 1981), estudam-se os vapores de flores de enxofre (S_8) (REAGOR & SINCLAIR, 1981) e, de realçar, descobre-se a sensibilidade da prata também aos compostos orgânicos, a partir dos estudos de Graedel, Kammlott & Franey (1981), que demonstram que o sulfureto de carbonilo (COS), um composto de enxofre também no estado reduzido, escurece o cobre em ar húmido a 22 °C. Porque é mais abundante que o H_2S na atmosfera, sugerem que pode ser um agente de corrosão com grande significado, chamando a atenção para este tipo de composto. Em sequência, Sinclair (1982) explora a interação da prata com o dimetilsulfureto (CH_3SCH_3), concluindo que escurece rapidamente à temperatura ambiente e que a taxa de corrosão aumenta com o comprimento da cadeia de enxofre, com a HR e com o fluxo de radiação UV superior a 2900 Å. Em termos de composição, o resultado é o mesmo que o obtido com os outros compostos de enxofre: Ag_2S. No entanto, a sua morfologia não é tão estruturada como a produzida por vapores de S_8, aproximando-se mais da encontrada nos artefactos.

Franey, Kammlott & Graedel (1985) desenvolvem então ensaios pioneiros quer de interação da prata com o COS e o dissulfureto de carbono (CS_2), outro composto orgânico, quer de sua comparação com a do SO_2 e do H_2S. Concluem que, às mesmas condições termohigrométricas e concentrações equivalentes, a taxa de reação da prata exposta quer ao SO_2 quer ao CS_2 é, pelo menos, uma ordem de grandeza menor que a taxa de reação da prata exposta ao H_2S e ao COS, conforme se pode observar na Fig. 2.7. Focando as suas atenções nestes dois agentes mais ativos, verificam que, a uma humidade absoluta constante, a taxa de corrosão é relativamente alta à temperatura ambiente, diminui com o seu aumento (≈ 35-45 °C), para aumentar novamente com o progressivo aumento da temperatura. Tal processo relaciona-se com a quantidade de monocamadas de H_2O e representa-se na Fig. 2.8. Os investigadores defendem, assim, dois tipos de mecanismo: (i) um que ocorre no limite das baixas temperaturas, onde prevalece um tipo de corrosão de

caraterísticas aquosas, dado que se verifica que só acima dos 30 °C a espessura da camada aquosa é inferior a três monocamadas, às quais se comporta como água no estado bruto; (ii) e outro que ocorre no limite das altas temperaturas, dominado por um tipo de corrosão seca, acima dos 30 °C.

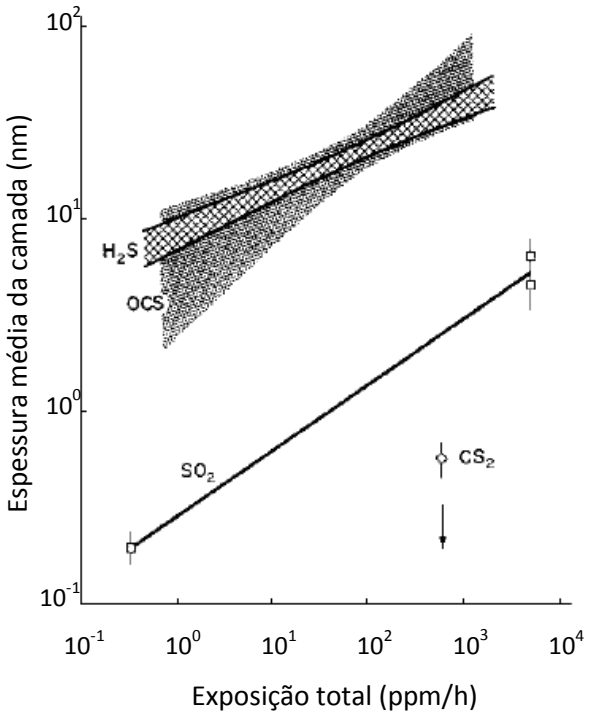


Fig. 2.7 – Espessura da camada de Ag_2S em função da exposição total de H_2S, COS, SO_2 e CS_2, a 92 ± 4% de HR e T = 21 °C (a partir de FRANEY, KAMMLOTT & GRAEDEL, 1985).

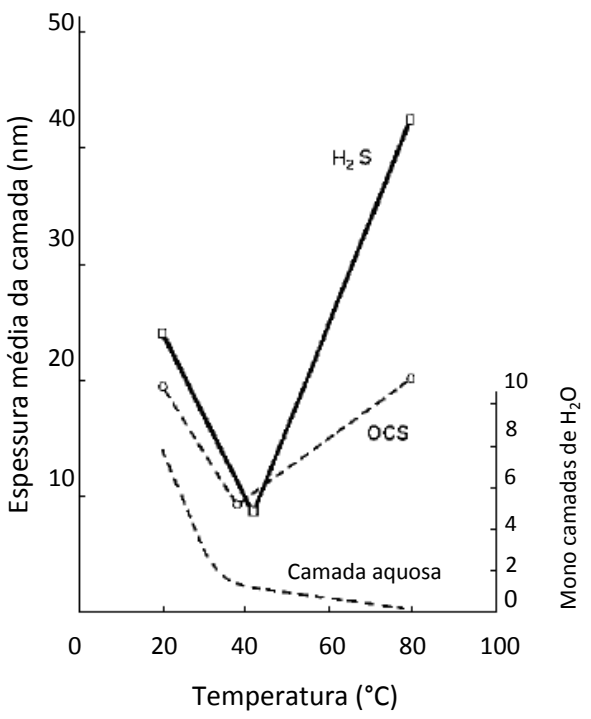


Fig. 2.8 – Espessura da camada de Ag_2S a uma exposição total de 100 ppm/h de H_2S ou COS, em função da temperatura (a partir de FRANEY, KAMMLOTT & GRAEDEL, 1985).

Ao contrário de Rice *et al*. (1980; 1981), que defendem apenas o ataque químico direto do H_2S à prata, a sua insensibilidade à HR e a sua corrosão frequentemente mais rápida em ambientes de interior do que no exterior, os resultados de Franey, Kammlott & Graedel (1985) e de Graedel *et al*. (1985) permitem-lhes defender uma reação da prata com o H_2S e com o COS dependente da HR (Fig. 2.9). Demonstram que a HR parece ser o parâmetro de água crítico e não a humidade absoluta, defendida por Rice *et al*. (1982), e atualizam os resultados de Vernon (em HILLMAN *et al*., 2007) que, em 1935, estabelecia a HR crítica para a reação com o H_2S no intervalo dos 70-80%. Em condições de HR baixa (≈ 5%, a 20 °C),

domínio da corrosão seca, propõem a reação direta da prata com o H_2S e com o COS, embora com algumas diferenças de detalhe ao nível da fase inicial do processo: adsorção dissociativa do H_2S e quimisorção de moléculas de COS à rede cristalina da prata, especialmente em áreas de defeitos à superfície, onde o cristal possui ligações não satisfeitas. Em condições de HR elevada (> 90%), o processo envolve uma fase aquosa quase-solução sobre a rede cristalina, a dissolução e dissociação da molécula de H_2S e a interação dos iões HS^- e Ag^+, numa reação eletroquímica global:

$$2Ag + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2 \qquad (2.33)$$

Considerando-a mais complexa, a química do COS não foi ainda completamente esclarecida, mas os autores defendem que pode assentar na sua hidrólise e na subsequente produção de H_2S, conforme a Fig. 2.10, onde estão representados esquematicamente os processos que estabelecem como potencialmente envolvidos na reação da prata com compostos de enxofre.

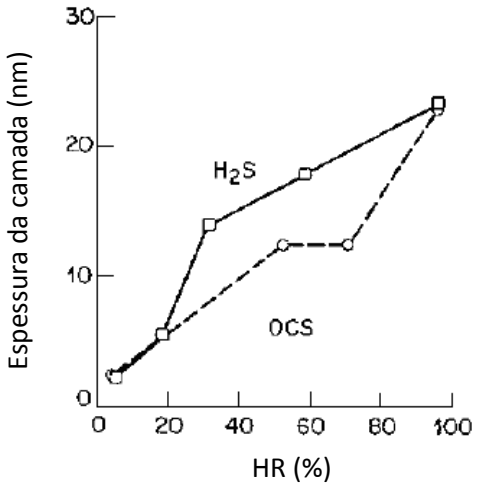


Fig. 2.9 – Espessura da camada de Ag_2S a uma exposição total de 100 ppm/h de H_2S ou COS, em função da HR (a partir de GRAEDEL *et al.*, 1985).

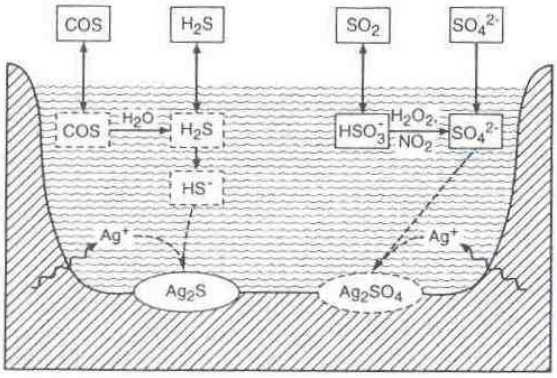


Fig. 2.10 – Representação esquemática dos processos potencialmente envolvidos na corrosão atmosférica da prata por compostos de enxofre (GRAEDEL, 1992; LEYGRAF & GRAEDEL, 2000: 322).

Kim & Payer (1999) e Kim (2003) concordam que a corrosão da prata depende da HR, mas os seus ensaios, a 100 ppb de H_2S, a 15 e a 75% de HR, demonstram que depende também da presença de oxigénio dissolvido. Defendem que a prata reage não com o ião hidrogénio, mas com o oxigénio dissolvido e que a taxa de corrosão aumenta a HR elevadas devido à presença de camada de água no estado bruto e ao seu elevado poder oxidante, em sintonia com a reação (2.30), proposta por Lilienfeld & White (1930) e por Volpe & Peterson (1989).

Os resultados de Kleber, Hilfrich & Schreiner (2007b) e de Kleber *et al*. (2008) apontam no mesmo sentido, permitindo-lhes concluir pela forte dependência da corrosão da prata relativamente à HR e ao conteúdo de oxigénio, não apenas por ação do H_2S, mas também do SO_2. O mesmo parece não acontecer quando a prata é sujeita a atmosferas, simultaneamente, de H_2S e NO_2, em que Kim (2003) demonstra a independência da reação relativamente quer ao oxigénio quer à HR e explica-a:

(i) com a presença de espécies novas com poder oxidante superior ao do oxigénio. Partilha da posição de Guinement & Fiaud (1986) quanto à nova espécie ser o enxofre elementar e propõe:

$$H_2S + 2NO_2 \rightarrow S + 2HNO_2 \quad (2.34)$$

$$2Ag + S \rightarrow Ag_2S \quad (2.35)$$

(ii) ocorrendo uma reação catódica e uma anódica, não há necessidade de condução de protões para o processo progredir, sendo independente da quantidade de água adsorvida.

2.2.3.9 – Ozono e radiações eletromagnéticas

As concentrações de ozono atmosférico estão diretamente relacionadas com a abundância de luz solar e com a emissão de óxidos de azoto (NO_x) e compostos orgânicos voláteis, resultantes da combustão de combustíveis fósseis. A reação dominante que lhe dá origem é a fotólise do NO_2 (2.36) seguida da combinação com o oxigénio molecular (2.37) (LEYGRAF & GRAEDEL, 2000: 40):

$$NO_2 \xrightarrow{\text{radiação visível e UV}} NO + O \quad (2.36)$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2.37)$$

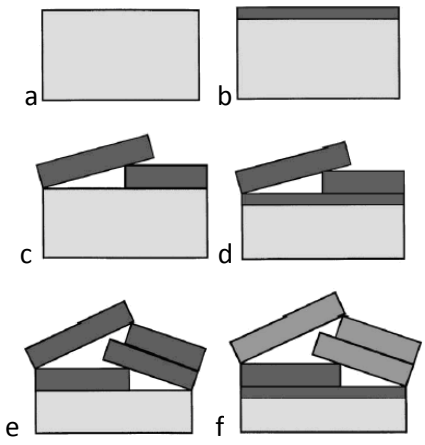
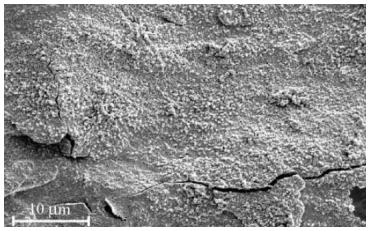
Devido à sua fraca solubilidade em água, apenas uma pequena quantidade do O_3 tem capacidade para se dissolver no vapor de água e nas camadas aquosas formadas sobre as superfícies dos artefactos. Para além disso, é sensível à radiação UV, decompondo-se sob a sua ação e dando origem a oxigénio atómico (2.1), muito energético. É um poderoso oxidante e a sua interação com a prata foi estudada por Jirsa & Jelinek* em 1926 (em SUZUKI, OGAWA & ONO, 1999), que relatam a sua capacidade de escurecer a prata oxidando-a para Ag_2O, lentamente e à temperatura ambiente, e poder ainda gerar Ag_2O_2 (também referido como AgO) e Ag_2O_3. O assunto só voltou a merecer o interesse dos investigadores no final do séc. XX e Suzuki, Ogawa & Ono (1999), propõem as reações:

$$2Ag + O_3(g) \rightarrow Ag_2O + O_2(g) \quad (2.38)$$

$$2Ag + 3O_3(g) \rightarrow Ag_2O_3 + 3O_2(g) \quad (2.39)$$

Waterhouse, Bowmaker & Metson (2001) concordam com a reação (2.38), mas propõem etapas para a formação do Ag_2O_2 e do Ag_2O_3 a partir da interação do Ag_2O com o O_3, defendendo o modelo que se ilustra na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Ilustração esquemática dos processos que ocorrem à superfície da prata sujeita a atmosfera de ar contendo O_3.

Ilustração	Processo	Resultado
	- À superfície de Ag limpa (a), ocorre a nucleação e formação do Ag_2O (b) - Fragmentação do Ag_2O (c) e progressão da oxidação (d) - Rutura (e) e oxidação do Ag_2O para Ag_2O_2 (f)	 Morfologia da superfície da prata exposta a 5 mol% O_3 + 95 mol% O_2 durante 30 minutos a 300 °K (≈ 27 °C) (5000X)

Fonte: Waterhouse, Bowmaker & Metson (2001).

* JIRSA, F. & JELINEK, J. 1926. Studien über höhere Silberoxyde. III. Oxydation des Silbers durch Ozon. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie,* 158**,** 61-66.

Para a equipa, numa etapa inicial, o Ag_2O forma-se à superfície da prata e a cinética do seu crescimento depende da morfologia dela. Como possui um volume de célula unitária (105.02 $Å^3$) muito maior que o da Ag (68.23 $Å^3$), o aumento da sua espessura gera tensões, libertadas através de ruturas e fragmentação. Nesta condição e num processo semelhante ao obtido por Bhan *et al*. (1994), o Ag_2O na interface gás/óxido inicia outra etapa; a de reação com o oxigénio atómico, resultante da decomposição do O_3, e formação de Ag_2O_2.

O processo de fotodissociação do O_3 é reconhecido como crucial para a oxidação da prata e, na presença de UV, a corrosão torna-se mais severa, conforme o demonstram Chen *et al.* (2010) na Fig. 2.11.

(a)  (b)

Fig. 2.11 – Amostras de prata após exposição a 40 ppm de O_3 e 90% de HR, na escuridão durante 48 h (a) e sob a radiação UV durante 22 h (b) (CHEN *et al*., 2010).

São, assim, claras as evidências de que o processo de corrosão da prata é fotossensível. No entanto, apesar da abundância de trabalhos experimentais envolvendo vários compostos, são poucos os estudos dedicados a esta sensibilidade, pelo que não é ainda completamente compreendida. Considera-se poder estar relacionada com a interação de fotões e as superfícies alteradas dos artefactos.

Pioneiros, Mctigue & Young (1965) concluem que o processo resulta da absorção da radiação eletromagnética e que o mecanismo implica a difusão de eletrões ao longo da camada do composto de prata, em crescimento, acompanhada de difusão paralela de iões de prata, para manutenção da neutralidade elétrica. O efeito é o da produção de eletrões na interface gás/composto de prata e, assim, proporcionar um gradiente de potencial químico, quer para os iões de prata quer para os eletrões. Os seus resultados apontam para uma

reação apenas a comprimentos de onda inferiores a 400 nm, no domínio dos UV, considerando assim que a radiação visível, luz, não é fotoquimicamente ativa.

Esta conclusão foi atualizada por alguns investigadores e, de acordo com Moser & Ahrenkiel (em GRAEDEL, 1992), no caso do AgCl, apesar da absorção mais forte só ocorrer cerca dos 380 nm, comprovada por MacWilliam (1982: 205) e por Horspool (1999: 353), o facto é que se inicia cerca dos 440 nm; portanto, enquadrada nos limites visíveis do espetro (400-700 nm, por aproximação). O AgCl pode sofrer escurecimento e dissociação. A absorção de UV por parte dos iões de prata, embora mais fraca na banda dos 240-300 nm, é muito forte nos comprimentos de onda inferiores a 240 nm e, de acordo com Fang & Cai (em INABA, 1996), pode induzir a redução dos iões de prata a prata elementar, tomando a forma de pequenas partículas, tal como Homem (2006: 105) (Fig. 2.12) e Thickett (2011: 2) reportam.

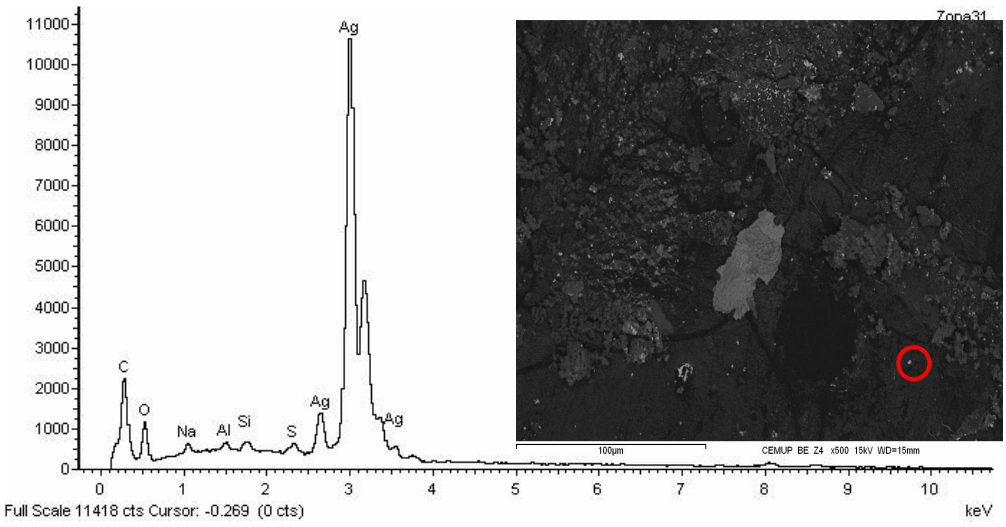


Fig. 2.12 – Micrografia, em modo de eletrões retrodifundidos, de superfície de artefacto em liga de prata:cobre. Espetro de raios X do ponto assinalado, representativo de todos os semelhantes, identificado como prata metálica no meio de partículas depositadas; tipicamente aluminossilicatos e sulfato de sódio (HOMEM, 2006: 105).

A fotossensibilidade do AgCl está bem documentada, pelo menos desde inícios do séc. XIX, e foi um marco importante no desenvolvimento do processo fotográfico e no consumo mundial de prata. Em 1835, William Talbot verificou o seu escurecimento quando impregnado numa folha de papel e exposto à luz solar. Com base nesse mecanismo,

desenvolveu provas a que chamou “desenhos fotogénicos” e negativos, também em papel salgado. O processo, em conjunto, é conhecido por calótipo ou talbótipo (PAVÃO, 1997: 28).

No caso do Ag_2S, o espetro de absorção tem limites mais alargados, englobando quer o regime externo quer o interno das radiações UV. Em contexto museológico, Thickett (2011: 7) verificou que a taxa de corrosão de artefactos com pátina natural de Ag_2S aumentou significativamente quando iluminados a 350 lux, por fonte de tungsténio-halogénio e através de cabos de fibras óticas. Conclui que, por ação da radiação visível e, pelo menos, àquela iluminância, a camada de corrosão terá sofrido rutura e perdido a sua capacidade protetora.

Quanto à prata metálica, Graedel (1992), em sintonia com Ehrenreich & Philipp (1962), indica que a absorção de fotões ocorre bem abaixo do limite da radiação UV em espaços interiores; cerca dos 4 eV ($\lambda \approx 320$ nm). No entanto, considera-se que, dependendo do tipo de políticas e práticas assumidas pelos museus em termos de gestão de riscos, tal limite pode ser atingido.

Parece, portanto, inequívoco que os fotões e o O_3 aumentam a reatividade da superfície e a capacidade de reação dos agentes corrosivos adsorvidos. A sua presença conjunta torna os processos de corrosão mais severos, conforme comprovam os estudos de Nieser *et al*. (2009), Chen *et al*. (2010), Liang *et al*. (2010), Wiesinger, Schreiner & Kleber (2010) e Lin *et al*. (2011).

2.2.4 – Pratas escuras e produtos de corrosão

2.2.4.1 – Abundância, condições de formação e estabilidade

Os estudos dedicados à alteração da prata apontam para uma diversidade considerável de potenciais interações que conduzem ao seu escurecimento. No entanto, alguns resultados obtidos em contexto laboratorial parecem não se refletir na realidade das camadas escuras dos artefactos. Tal, prende-se com as condições ambientais em que são obtidos que, por motivos quer termohigrométricos quer de concentração dos intervenientes no processo de escurecimento, se desviam dramaticamente das condições ambientais normais dos espaços museológicos/culturais.

O produto de corrosão mais abundantemente reportado tem sido o Ag_2S, identificado como o mineral acantite. Esta abundância de relatos foi gerando psicologicamente uma relação direta entre a coloração preta evidenciada pelos artefactos e a presença de Ag_2S.

Em contextos culturais e na ausência de meios para caraterização das camadas de corrosão, há estudos em que o diagnóstico se baseia na perceção visual da sua coloração e infere-se a presença de Ag_2S (por exemplo, MADURO & TISSOT, 2009: 119). No entanto, recorrendo a técnicas de análise de superfícies, outros alertam para uma maior complexidade do fenómeno e para os perigos desta assunção, que pode direcionar estratégias de conservação preventiva para alvos que podem não ser os adequados: no setor das tapeçarias do Pavillon de Flore do Musée du Louvre, Dubus, Aucouturier & Moignard (2003) detetam apenas AgCl, cloroargirite ou cerargirite; no British Museum, Hallett *et al*. (2003) referem-se ao Ag_2S como um componente minoritário relativamente ao AgCl e a partículas de sulfatos, em muito maior concentração; na Catedral do Porto, Homem (2006: 117) e Homem, Fonseca & Cavalheiro (2008) confirmam a presença abundante de partículas sulfatadas e de AgCl, não tendo detetado Ag_2S em nenhuma das superfícies analisadas, com diferentes colorações e espessuras de corrosão: incolor, < a 10 nm; amarela, 10-100 nm; preta, > 100 nm, estas com mais de um século de formação (Fig. 2.13).


a


b

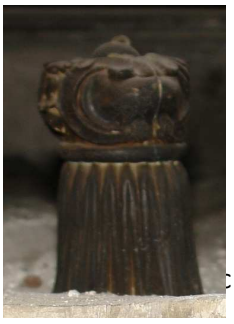

c

Fig. 2.13 – Detalhes das superfícies analisadas do retábulo em prata da Capela do Santíssimo Sacramento, da Catedral do Porto: a – banqueta; b – sacrário; c – berloque do baldaquino (HOMEM, 2006: 100).

Szekely (em GRAEDEL, 1992) calculou informaticamente o diagrama de equilíbrio para a prata, sob as condições ambientais que mais se aproximam das que se obtêm durante a sua

corrosão atmosférica, e demonstrou a existência de vastos campos de estabilidade para as espécies Ag, Ag_2S e AgCl (Fig. 2.14). Os estudos de Watanabe *et al.* (2006) corroboram a existência de ambas as espécies em simultâneo.

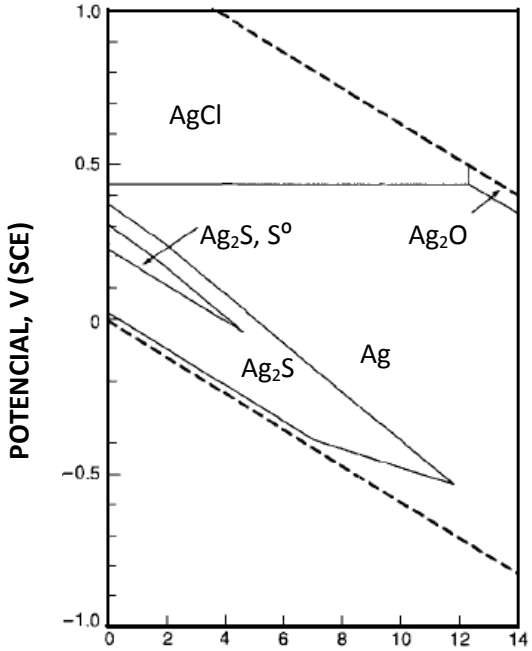


Fig. 2.14 – Diagrama de equilíbrio E-pH para o sistema Ag-S-Cl-CO_2-H_2O a 25 °C, S^{2-} = 0.1 M, Cl^- = 0.05 M, [C] = 0.01 M e [Ag^+] = 1 µM [adaptado de Szekely, em Graedel (1992) e em Leygraf & Graedel (2000: 324)].

Suportando-se nas indicações de Garrells, relativamente ao potencial redox da maioria da água exposta ao ar e ao pó (algumas décimas de V) e ao seu pH (2-6), Graedel (1992) antevê o Ag_2S como espécie predominante, defende que o Ag_2O, o Ag_2SO_4 ou o Ag_2CO_3, não possuem campos de estabilidade significativos e remete a formação do AgCl apenas para situações raras de condições oxidantes extremas, tal como Roberge (2011: 567). No entanto, considera-se que os resultados em apreciação são coerentes com os valores termodinâmicos padrão para os compostos em causa, tal como se observa na Tabela 2.14, onde é possível verificar a maior probabilidade de formação de AgCl relativamente à de Ag_2S ($\Delta G°_{AgCl}$ = -109,8 kJ/mol e $\Delta G°_{Ag2S}$ = -40,7 kJ/mol). Mais se defende que o seu caráter não seria classificado de tão raro se fossem desenvolvidos mais estudos em contextos reais de museus/instituições culturais, na convicção de que seriam confirmados, tal como acontece

na Catedral do Porto (HOMEM, 2006: 117; HOMEM, FONSECA & CAVALHEIRO, 2008) e na Catedral de Braga (PAIS & ESCOBAR, 2010: 73).

Tabela 2.14 – Valores termodinâmicos padrão de compostos de prata, selecionados de acordo com a indicação da sua presença nas camadas de corrosão de artefactos.

Composto de prata/fórmula (*estado físico*)	**Entalpia (ΔH°_f) (kJ/mol)**	**Entropia (S°) (J/K·mol)**	**Energia livre de Gibbs (ΔG°_f) (kJ/mol)**
Sulfato/Ag_2SO_4(*s*)	-715.8824	200.4136	-618.47888
Carbonato/Ag_2CO_3(*s*)	-505.8456	167.36	-436.8096
Cloreto/AgCl(*s*)	-127.06808	96.232	-109.804896
Sulfureto/Ag_2S(*s*) (α)	-32.59336	144.01328	-40.66848
Nitrato/$AgNO_3$(*s*)	-124.39032	140.91712	-33.472
Óxido(I)/Ag_2O(*s*)	-31.04528	121.336	-11.21312
Ag(*s*)	0	42.55128	0
Cianeto/AgCN(*s*)	146.0216	107.19408	156.9

Fonte: A partir de Dean (1999: 6.112).

Embora aceite que em fase aquosa, por nucleação e precipitação, o Ag_2S se forma com mais dificuldade do que o AgCl, em virtude de conter dois átomos de prata, Graedel (1992) argumenta que, em alternativa, o composto se forma por sorção do anião à superfície, seguida de formação em estado sólido do produto de corrosão. Considerando que as partículas que precipitam são materiais amorfos e facilmente destacáveis, defende que o Ag_2S continua a ser o composto mais comum, dada a sua forte adesão às superfícies, e que, nestes contextos de formação por sorção inicial, o AgCl é encontrado muito mais raramente.

Sem dúvida, a localização e as caraterísticas estruturais de permeabilidade e ambientais dos espaços são cruciais no processo de formação dos produtos de corrosão, bem como na sua permanência. Em condições de HR elevada, em contexto de corrosão húmida ou aquosa, a solubilidade do produto de corrosão formado pode afetar a taxa de corrosão. Se for solúvel,

conduz ao seu aumento, na medida em que os iões dissolvidos aumentam a condutividade do eletrólito e, portanto, diminuem a resistência interna à passagem de corrente. Sob condições de alternância entre períodos húmidos e secos, a formação de um produto insolúvel pode, de acordo com Pohlman (1992: 178), aumentar também a taxa de corrosão durante o período seco, ao reter humidade e molhar continuamente a superfície da prata.

O parâmetro solubilidade dos produtos de corrosão é, portanto, crucial para a taxa de corrosão e para a sua abundância, uma vez que, mesmo que se reúnam as condições termodinâmicas para a sua formação (Tabela 2.14), podem vir a perder-se por dissolução nos ciclos de molhagem/secagem, caso sejam solúveis. Ao contrário, os menos solúveis tenderão a permanecer e a acumular, em sintonia com Graedel (1992). Na Tabela 2.15, encontram-se indicadas as caraterísticas de solubilidade dos compostos de prata que foram identificados em camadas de corrosão de artefactos. Pese embora as caraterísticas do AgCl (LIEBMAN, 2004), é possível concluir pela menor solubilidade do Ag_2S, o que pode contribuir para a justificação da sua maior abundância relativamente a outros compostos.

Tabela 2.15 – Solubilidade de compostos de prata, selecionados de acordo com a indicação da sua presença em camadas de corrosão de artefactos.

Composto de prata/fórmula	**Ag (%)**	**Solubilidade (g/L)**	**K_{ps} (25 °C)**
Nitrato/$AgNO_3$	63.50	2570.00	51.6
Sulfato/Ag_2SO_4	69.18	8.3	1.4×10^{-5}
Carbonato/Ag_2CO_3	78.23	0.033	8.1×10^{-12}
Cloreto/AgCl	75.26	0.00193	1.8×10^{-10}
Óxido(I)/Ag_2O	93.10	0.00020	3.6×10^{-11}
Sulfureto/Ag_2S	87.06	0.00014	6.0×10^{-51}
Cianeto/AgCN	80.38	0.0000023	1.2×10^{-16}

Fonte: Patterson (1999).

2.2.4.2 – Cinética de crescimento

Se a formação dos produtos de corrosão está envolta em alguma polémica, a cinética do seu comportamento não é diferente. Embora Sharma (1978) defenda um crescimento linear quer do Ag_2S quer do AgCl, isto é, limitado pelo transporte dos agentes corrosivos da atmosfera para a superfície em corrosão, a reação de crescimento do Ag_2S é frequentemente citada como exemplo clássico de uma reação parabólica, em que as suas propriedades inibem o transporte de eletrões e a taxa de reação é controlada pela difusão das espécies através da camada. Os resultados de Thickett (2011: 8) fazem-no partilhar desta ideia. Franey, Kammlott & Graedel (1985) consideram ser necessária a cobertura média da superfície por dez monocamadas de Ag_2S para que os montículos que se formam na fase inicial coalesçam e formem uma camada coesa, com capacidade de impedir a difusão de iões de prata e, portanto, retardar a progressão do crescimento da camada.

Kim & Payer (1999) fazem depender a cinética do Ag_2S da HR: a 15%, classificam-na de linear no início mas, depois, de parabólica; a 75%, consideram-na apenas parabólica, sem qualquer região linear inicial. No entanto, quando a reação de corrosão é promovida conjuntamente pelo H_2S e pelo NO_2, Kim (2003) defende que o crescimento do Ag_2S é apenas linear. Também Dubus, Aucouturier & Moignard (2003) consideram que o comportamento do Ag_2S tem um potencial de crescimento não-limitado, isto é, linear. No entanto, no caso do AgCl, defendem uma corrosão parabólica, com a formação de uma camada protetora. Neste sentido, Rice *et al*. (1981) admitem que uma superfície de AgCl pode inibir a reação da prata com compostos de enxofre. Os resultados de Homem (2006: 100) e de Homem, Fonseca & Cavalheiro (2008) parecem corroborar estas caraterísticas do AgCl.

Verifica-se, portanto, que várias questões se encontram ainda por esclarecer no que diz respeito à corrosão atmosférica da prata e ao seu escurecimento, muito especialmente em contextos reais de museus/instituições culturais e sob os efeitos sinergéticos dos diferentes intervenientes. Mais ainda quando a esmagadora maioria dos artefactos é, na verdade, em ligas de prata.

PARTE II

O FENÓMENO DE ESCURECIMENTO DE ARTEFACTOS E COLEÇÕES EM LIGAS DE PRATA EM CONTEXTOS DE EXPOSIÇÃO EM ESPAÇOS CONFINADOS. CONTRIBUTOS PARA O SEU ESCLARECIMENTO.

3 METODOLOGIA DE MONITORIZAÇÃO E ANÁLISE. PRINCÍPIOS ORIENTADORES. TÉCNICAS, FUNDAMENTOS E CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO

3.1 Monitorização

3.2 Análise

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA DE MONITORIZAÇÃO E ANÁLISE. PRINCÍPIOS ORIENTADORES. TÉCNICAS, FUNDAMENTOS E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO

3.1 – Monitorização

Pretendendo contribuir para um melhor entendimento do processo de corrosão atmosférica da prata e da sua liga mais comum de suporte ao património cultural (a prata esterlina ou prata portuguesa), de forma a mais eficientemente o prevenir/mitigar, estudaram-se não só contextos ambientais simulados em laboratório como contextos reais de atmosferas confinadas de exposição, fora e dentro de vitrina.

As questões relativas ao ambiente interno em museus e à importância dos seus efeitos nos materiais de suporte às coleções não são novas. Sistematizaram-se pela primeira vez em 1967, quando o International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC, 2012) patrocinou a conferência Museum Climatology, em Londres, e ganharam mais visibilidade internacional em 1978, com a 1ª edição da obra de Thomson (1986), que se tornou de consulta indispensável, satisfazendo algumas das ansiedades dos profissionais com crescente interesse pela área da conservação preventiva e incentivando a investigação a ela aplicada. A proteção das coleções, especialmente as expostas a contextos ambientais de impossível/difícil controlo, como é o caso das casas-museu, das casas históricas e dos museus instalados em edifícios históricos, torna-se crucial e vários estudos têm ensaiado o desenvolvimento de metodologias profiláticas e de gestão de dano. Para além dos efeitos das condições termohigrométricas e das radiações visíveis e invisíveis, equacionam-se os resultantes da poluição externa e interna. Desenvolvem-se e normalizam-se vários métodos de ensaio aplicados a materiais de suporte ao acondicionamento e exposição das coleções (ODDY, 1973; BLACKSHAW & DANIELS, 1979; DANIELS & WARD, 1982; GREEN & THICKETT, 1995; BAMBERGER, HOWE & WHEELER, 1999; PRETZEL & SHIBAYAMA, 2003; THICKETT, & LEE, 2004) e recomenda-se ou desencoraja-se o uso de múltiplos materiais (BRIMBLECOMBE, SHOOTER & KAUR, 1992; TÉTREAULT, 1992: 163 e 1994: 79). Discute-se a importância da ventilação do edifício e vitrinas e da sua taxa de renovação de ar (PADFIELD,

1966; THOMSON, 1977; BRIMBLECOMBE & RAMER, 1983; BRIMBLECOMBE, 1989; MICHALSKI, 1994; LIU & NAZAROFF, 2001; THICKETT, DAVID & LUXFORD, 2005), relacionando-a com níveis de diferentes poluentes, taxas de deposição e efeitos sinergéticos de deterioração em diferentes materiais (THOMSON, 1965; BAER & BANKS, 1985; BRIMBLECOMBE, 1989 e 1990; LIGOCKI *et al*., 1990 e 1993; NAZAROFF, SALMON & CASS, 1990; SALMON *et al*., 1990; HISHAM & GROSJEAN, 1991a e 1991b; GRZYWACZ & TENNENT, 1994: 164; ROSHANAEI & BRAATEN, 1996; CAMUFFO *et al*., 1999 e 2001; WATTS, 1999; SALMON *et al*., 2000; COSTA, 2001; TÉTREAULT *et al*., 2003; MOURATIDOU & SAMARA, 2004; ANKERSMIT, TENNENT & WATTS, 2005; HATCHFIELD, 2005; BRIMBLECOMBE, THICKETT & YOON, 2009). Padronizam-se criticamente orientações gerais de gestão da poluição (STOLOW, 1987; CASS *et al*., 1989; NAZAROFF *et al*., 1993; PADFIELD, 1994; CASSAR, 1995; CAMUFFO, 1998; BLADES *et al*., 2000; TÉTREAULT, 2003; GRZYWACZ, 2006; RYHL-SVENDSEN, 2006) e específicas, de sistemas de apoio à construção de vitrinas, de modo a potenciar a preservação das coleções expostas (BRADLEY, 1989; GROSJEAN & PARMAR, 1991; PARMAR & GROSJEAN, 1991; METRO & GRZYWACZ, 1992; GRZYWACZ, 1993: 610; SHOOTER, WATTS & HAYES, 1995; GIBSON *et al.*, 1997; DUBUS, AUCOUTURIER & MOIGNARD, 2003; SJOGREN & LE BOZEC, 2007: 293; WATTS *et al*., 2007; CRUZ *et al*., 2008; SCHIEWECK & SALTHAMMER, 2009 e 2011; GRØNTOFT, 2012). Estudam-se mais contextos ambientais de edifícios históricos não controlados (CAMUFFO, 1983; CAMUFFO & BERNARDI, 1988; DE SANTIS *et al.*, 1996; LOUPA *et al*., 2006 e 2007; NAVA *et al*., 2010) e prospetivam-se riscos e estratégias de gestão associados às alterações climáticas (ASHLEY-SMITH, 1999; BRIMBLECOMBE, GROSSI & HARRIS, 2006; BRIMBLECOMBE & GROSSI, 2012; HUIJBREGTS *et al*., 2012; LANKESTER & BRIMBLECOMBE, 2012). Desenvolvem-se projetos europeus para produção de ferramentas de auxílio à monitorização da qualidade do ar interno: (i) gratuitas e disponíveis na internet, como o IMPACT, em 2001-03 (CSH, 2008); (ii) e com especial interesse por dosímetros, como o AMECP, em 1990-94 (HOLDEN, 1992) que proporcionou o Glass Slide Dosimeter (GSD), o SILPROT, em 1998-2001 (ANKERSMIT *et al*., 2000: 7; TENNENT, 2000), que originou o Palmes' Sampler, o MIMIC, em 2001-04 (2001; ODLYHA *et al*., 2002), o MASTER, em 2003-05 (2003; DAHLIN *et al*., 2005: 617), que desenvolveu o Early Warning Dosimeter for Organic materials (EWO) e o MEMORI (2010), a terminar em outubro de 2013, cujo dosímetro combina as vantagens dos dois anteriores.

Apesar da profícua atividade de investigação e disseminação de informação, de que é exemplo a seleção referida, as políticas e práticas nacionais (SILVA *et al.*, 2000) refletem a necessidade de maior investimento na área da gestão integrada do ambiente em museus, não obstante alguns avanços positivos (HOMEM, 2004: 99) e o facto de essa ser uma carência sentida à escala mundial, tal como se percebe a partir do relatório referente ao estado e necessidades de preservação das coleções de 30000 instituições culturais americanas (HP, 2005), onde se constata que 47% reportam que as suas coleções sofreram danos devido à poluição existente nos seus macro e microambientes de reserva e exposição. Já à escala europeia e no âmbito do projeto MEMORI (SPIEGEL, 2012), que envolve catorze países nos quais não se inclui Portugal, 36.8% das instituições que responderam ao inquérito inicial indicam ter observado danos devido especificamente à poluição interna e, dos restantes 63.2%, apenas 27.8% procede à sua monitorização. Tais resultados ilustram o quanto o estudo da qualidade do ar dos ambientes dos museus/edifícios históricos/arquivos é, na verdade, uma tarefa descurada, sem hábitos de implementação. Em parte, por desconhecimento e falta de formação dos profissionais, mas, em especial, pela forte condicionante da atividade implicar recursos materiais muito dispendiosos e, para além disso, de muito difícil acesso em termos de mercado nacional e internacional.

3.1.1 – Amostradores passivos

A quantificação dos poluentes atmosféricos pode ser levada a cabo por métodos de amostragem ativos e passivos. Os métodos ativos implicam o recurso a profissionais especializados e a instrumentação sofisticada, muito aparatosa e intrusiva, que, por sucção, força o movimento de determinado volume de ar através de si. Proporcionam resultados precisos, mas pontuais; relativos a concentrações em momentos determinados. Os métodos passivos são de muito menor dimensão e maior simplicidade de utilização; não necessitam de qualquer tipo de fonte de energia para funcionar, pois não envolvem o movimento ativo do ar através do amostrador. O seu princípio baseia-se na difusão do ar, e podem ser colocados em diferentes contextos de reserva/exposição sem grandes efeitos intrusivos e por pessoal sem formação científica. Não obstante, após exposição, requerem análise química especializada e dispendiosa. Proporcionam resultados relativos não apenas à concentração dos poluentes mas à sua dose total, o que tem mais interesse para o estudo da

alteração dos materiais, pelo que o universo museológico tende a preferir o recurso a amostradores passivos. Os seus limites de deteção permitem monitorizar os principais poluentes a níveis de concentração tão baixos como os necessários para atingir o objetivo da preservação a cem anos, isto é, em algumas partes por bilhão ou por trilhão, como é o caso do Palmes' Sampler, de especial interesse para este estudo por ser dedicado ao H_2S e ao OCS (SHOOTER, WATTS & HAYES, 1995; ANKERSMIT *et al.*, 2000: 8). Não obstante as vantagens, proporcionam apenas resultados isolados, não equacionando os importantes efeitos sinergéticos que podem existir quando vários compostos interagem, combinadamente e ao longo do tempo, com a superfície dos artefactos.

Assim, considerando todas as limitações materiais e técnicas, financeiras e de acesso, ponderou-se o recurso a amostradores passivos, mas de natureza metálica, partilhando da convicção de Johansson, Kucera & Rendahl (1998), de que os riscos de corrosão em ambientes de interior são mais fiavelmente monitorizados, e de forma muito mais barata, a partir da exposição de metais do que a partir da monitorização direta dos gases, isto é, a partir da análise da qualidade do ar e determinação de concentrações de poluentes. Pela sua elevada sensibilidade ao ambiente, têm demonstrado ser de especial utilidade (JOHANSSON, LEYGRAF & RENDAHL, 1998; COSTA, 2003), pois reagem antecipadamente mimetizando o comportamento de artefactos metálicos, permitindo o estudo do impacte do ambiente na sua alteração, para além de poderem funcionar como sensores de aviso precoce, o que muito auxilia a tarefa da gestão de risco. A partir da natureza dos produtos de alteração identificados, pode inferir-se a natureza dos poluentes responsáveis pela alteração em causa e qual a sua origem, o que é essencial para a definição racional de medidas preventivas.

A reatividade de tais amostradores é usada até para a classificação de ambientes atmosféricos e é suporte de normas internacionais, quer para ambientes de interior (ISA, 1985) quer de exterior (ISO, 1992). O recurso a cupons/amostradores de prata foi introduzido pioneiramente pela empresa Purafil (MULLER, 1990; MULLER, s/d a) partindo das normas ISA-71.04-1985, que fazem uso apenas do cobre. Assim, alcançaram-se diferentes sensibilidades ambientais e o universo dos museus beneficiou da sua aplicação (MULLER, C. s/d b). A um período de exposição típico de 30-90 dias segue-se período de

análises, por redução catódica, para aferição da corrosividade média da atmosfera. Graças a essa inovação, assiste-se, na década de 90 do séc. XX, a investigação dedicada a métodos que permitissem uma monitorização em contextos de interior de corrosividade baixa e também em contínuo: England, Osborne & Zhang (1991: 929) e Zakipour & Leygraf (1992) experimentam o uso de uma microbalança de cristais de quartzo piezoelétrico revestidos a cobre e a prata; Aastrup & Leygraf (1997) e Forslund, Majoros & Leygraf (1997) explicam o seu uso na caraterização ambiental; e, novamente pioneira, a Purafil desenvolve e põe no mercado o único sistema existente, baseado no método, de monitorização ambiental contínua, em tempo-real; o OnGuard®. A versão atual deste sistema, o OnGuard 3000 (OG3) é certificada pela norma ISO 9001: 2008 (PURAFIL, 2006) e requer verbas muito elevadas, a que não se conseguiu fazer face.

A monitorização ambiental por reatividade é ainda uma área em expansão em termos de investigação científica aplicada e a eficiência de outros métodos, como a dos sensores de resistência elétrica, tem sido ensaiada comparativamente à dos cristais de quartzo, por Johansson, Leygraf & Rendahl (1998), Johansson & Leygraf (1999) e Sjögren & Bozec (2007), concluindo que estes são afetados pela temperatura, humidade e pelo pó, enquanto os sensores de resistência elétrica demonstram dependência apenas da temperatura.

Em suma e em termos de monitorização ambiental nos contextos estudados, fez-se uso: de sistema Rotronic® para caraterização, em contínuo, das condições termohigrométricas; de sistema Elsec® para caraterização pontual das radiações e cálculo de dose de exposição; e do programa desenvolvido pelo IMPACT® para estimativa da qualidade do ar, a partir dos dados do exterior fornecidos pela rede de monitorização nacional. Em associação, recorreu-se a amostradores passivos de carbono com caraterísticas adesivas, para perceção do tipo de partículas depositadas e reações por si induzidas, e a amostradores de prata (Ag 999‰ e 925‰), adquirida no mercado nacional (Ourivesaria Paçó, Torre de Moncorvo), e exploraram-se técnicas que fornecessem informação relativa à alteração das superfícies.

3.2 – Análise

O interesse recaiu sobre técnicas que permitissem o estudo das alterações físicas e químicas ocorridas nas superfícies dos amostradores de prata, que se traduzem em alterações colorimétricas, entre outras. A caraterização dos produtos daí resultantes implicou o recurso a técnicas complementares, dado não existir uma única que consiga caraterizar a corrosão atmosférica nas diferentes fases em que ocorre; sólida, líquida e gasosa e nos domínios das suas interfaces.

As alterações do aspeto visual de um artefacto cultural revestem-se de grande importância, na medida em que podem interferir no seu valor e na sua leitura e interpretação, quer por parte dos visitantes quer por parte dos profissionais que nelas se fundamentarem para delinear estratégias de intervenção.

A cor é percecionada pela visão, depende profundamente do tipo de radiação visível incidente na superfície, das especificidades dos olhos de quem observa, mas também da informação presente no seu cérebro. Portanto, este parâmetro tem particular interesse para este estudo dado que, à luz do conhecimento tipicamente disseminado, a perceção do escurecimento dos artefactos em prata tem feito/faz inferir a sua exposição a ambientes ricos em compostos de enxofre no seu estado reduzido e a presença de sulfuretos de prata, o que poderá não corresponder inteiramente à verdade e induzir à definição de estratégias de intervenção desfocadas do alvo principal.

O problema é que, sendo a cor a reação do cérebro a um estímulo visual específico e sendo a reação do cérebro e as referências psicológicas de um indivíduo específicas de si mesmo, a perceção da cor é repleta de subjetividade. O modo de a ultrapassar é através de uma abordagem física e da descrição das cores em termos matemáticos.

A medição da cor é uma séria limitação pois, sendo parte fundamental da perceção visual, a cor não é mensurável em si mesma. Podem, no entanto, ser medidos os estímulos que têm como consequência a perceção da cor, o que constitui o objetivo da colorimetria (SCHANDA, 2007: 25) e o que envolve o recurso a equipamento de tipo colorímetros e

espetrofotómetros. Se estes se distinguem dos primeiros por possuir maior precisão, ambos comungam de um custo muito elevado, com que os museus/instituições culturais têm muitas dificuldades em lidar.

Tentando contribuir para que se ultrapassem algumas dessas dificuldades e tendo como inspiração os estudos de Suzuki *et al.* (2006), ensaiou-se o recurso a meios mais acessíveis às instituições, para avaliação das suas potencialidades e eficiência no estudo da variação da cor manifestada pelas superfícies das amostras e inerente à sua alteração: a uma câmara fotográfica digital (DSC, de digital still camera) como colorímetro *tristimulus* e ao programa Adobe Photoshop®, explorando o sistema desenvolvido pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) Lab, para determinação das coordenadas de cromaticidade.

Uma vez que a alteração ocorre numa camada muito delgada da superfície e envolve processos químicos e eletroquímicos, recorreu-se a técnicas eletroquímicas, concretamente à voltametria cíclica (CV, de cyclic voltammetry) e à voltametria unidirecional de varrimento linear (LSV, de linear sweep voltammetry), promovendo o desenvolvimento das suas potencialidades para identificação das espécies eletroativas presentes e estimativa da espessura dos seus filmes.

No entanto, dada a extrema complexidade dos sistemas envolvidos nas realidades físicas das superfícies (ZANGWILL, 1992: 4) e algumas limitações da eletroquímica (FRANKEL, 2008: 1), exploraram-se complementarmente técnicas de análise de superfície com elevada resolução espacial. A generalidade destas técnicas não-eletroquímicas envolve a análise das radiações emitidas da superfície, em resultado da sua excitação com uma radiação energética ou um feixe de partículas com uma secção útil conhecida e um poder penetrante limitado (SÁ, 1997: 175). Assim, recorreu-se:

- À microscopia eletrónica de varrimento (SEM, de scanning electron microscopy), para caraterização morfológica e microestrutural das superfícies das amostras, com uma grande gama de ampliações e uma resolução espacial lateral e em profundidade da ordem do micrómetro a algumas dezenas de nanómetros;

- À microanálise por raios X (XRMA/EPMA, de X-ray microanalysis/electron probe microanalysis) por dispersão de energias (EDS, de energy dispersive spectrometry), acoplada à SEM, para análise química elementar;

- À espetroscopia de fotoeletrões de raios X (XPS/ESCA, de X-ray photoelectron spectroscopy /electron spectroscopy for chemical analysis), para análise química elementar e também para análise de ligação química, com resolução espacial em profundidade da ordem de alguns nanómetros.

3.2.1 – Colorimetria *tristimulus*

3.2.1.1 – Fundamentos

Os principais elementos responsáveis pela determinação da cor são o olho, o cérebro, a fonte de luz e o artefacto. A retina do olho contém dois tipos principais de células fotossensíveis: os bastonetes e os cones. De acordo com Christie (2001: 16), cada olho possui cerca de 120 milhões de bastonetes, 6 milhões de cones e 1 milhão de fibras nervosas. São os bastonetes, sensíveis às intensidades luminosas, e os cones, sensíveis à cor, que traduzem a imagem ótica num padrão de atividade nervosa, que é transmitido ao cérebro pelas fibras no nervo ótico, através de sinais eletroquímicos. A perceção da cor requer uma luminância absoluta de, pelo menos, uma candela por metro quadrado (cd/m^2). Portanto, a níveis baixos de iluminação apenas os bastonetes estão ativos e operam um tipo de visão conhecido como visão escotópica, dita noturna. Proporcionam, essencialmente, uma visão monocromática, permitindo a perceção apenas da claridade e da escuridão. Em regra, a visão escotópica humana ocorre em luminâncias entre 10^{-6} e 10^{-2} cd/m^2. A níveis de iluminação médios, entre 10^{-2} e 1 cd/m^2, o olho humano proporciona o tipo de visão mesópica, de baixa acuidade visual e deficiente discriminação das cores. A níveis de iluminação normais, entre 1 e 10^6 cd/m^2, apenas os cones estão ativos e dão origem à visão fotópica, correspondendo à máxima acuidade visual e discriminação de cor.

A sensação de luz é produzida pela radiação visível do espetro eletromagnético, com comprimentos de onda entre 380 e 780 nm. Em termos de sensibilidade do olho humano aos diferentes comprimentos de onda, verifica-se uma diferença substancial entre a visão

escotópica, que atinge o seu pico máximo por volta dos 507 nm e a visão fotópica. Neste caso, foram identificados três tipos de cones e a nossa capacidade de distinguir cores está associada ao facto de cada um deles ser sensível a determinados limites de comprimento de onda, proporcionando uma sensação de cor (Fig. 3.1). Foram classificados como: (i) longos, com máximo de resposta cerca dos 585 nm e proporcionando a sensação de vermelho (R, de red); (ii) médios, com máximo de resposta cerca dos 545 nm e proporcionando o verde (G, de green); e (iii) curtos, com o máximo de resposta cerca dos 440 nm e proporcionando a sensação de azul (B, de blue). A sensação de uma cor percecionada pelo olho é regulada pela resposta dos três tipos de cones a perfis de comprimento de onda com os quais interagem. Os limites dos comprimentos de onda em causa não estão bem definidos e a perceção real está fortemente dependente do estado de adaptação do olho e do estímulo de luz à volta dos artefactos.

Existem dois métodos fundamentais de produzir estímulos de cor: a mistura aditiva e a subtrativa de cores. A colorimetria básica assenta na mistura aditiva, a mais simples, e, de acordo com Schanda (2007: 28), para se obter um sistema colorimétrico, há que definir os estímulos correspondentes, especificando quer a sua composição espetral quer as unidades nas quais as suas quantidades vão ser medidas. Assim, poder-se-á descrever uma correspondência de cor conforme:

$$[C] \equiv R[R] + G[G] + B[B] \quad (3.1)$$

onde [C] é o estímulo desconhecido; Ξ indica "corresponde a"; [R], [G], [B] são as unidades dos estímulos correspondentes e *R*, *G*, *B* representam as quantidades a ser usadas, dos estímulos correspondentes, para se atingir uma correspondência de cor (isto é, são os valores *tristimulus*), expressas nas medidas adotadas. As três principais leis das propriedades de correspondência de cores de misturas aditivas de estímulos de cor são: (i) para especificar uma correspondência de cor, são necessárias e suficientes três variáveis independentes; (ii) para uma mistura aditiva de estímulos de cor, apenas os seus valores *tristimulus* são relevantes e não as suas composições espetrais; e (iii) em misturas aditivas de estímulos de cor, se um ou mais componentes da mistura é gradualmente alterado, também são gradualmente alterados os valores *tristimulus* resultantes.

Em 1931, a CIE desenvolveu um sistema onde definiu funções de correspondência de cores, levando a cabo correspondências de cores a partir de correspondências de estímulos (Fig. 3.2).

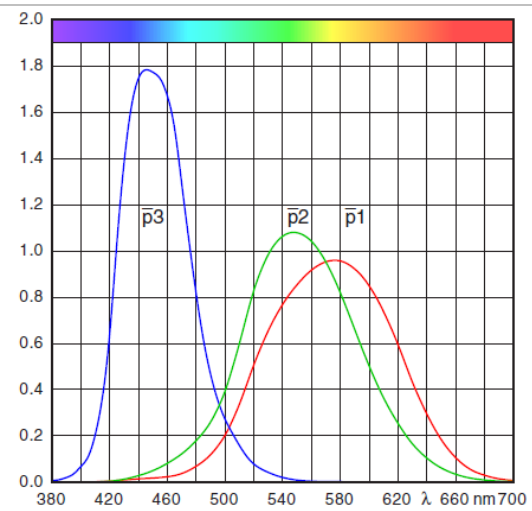


Fig. 3.1 – Sensibilidades dos cones (Hunt, em HOFFMANN, s/d: 3).

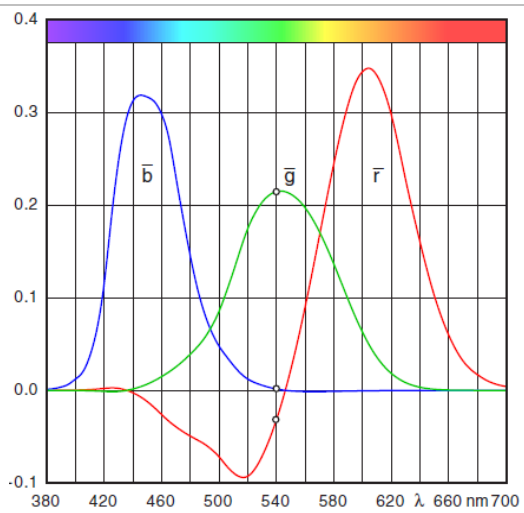


Fig. 3.2 – Funções de correspondência de cores do sistema CIE RGB, de 1931 (HOFFMANN, s/d: 4; SCHANDA, 2007: 30).

O facto de algumas dessas funções possuírem coordenadas negativas (Fig. 3.2) dificultava cálculos e a CIE decidiu transformar as primárias reais [R], [G], [B] em primárias imaginárias [X], [Y], [Z], onde não existem valores negativos (Fig. 3.3). A partir de Schanda (2007: 29), sabe-se que as unidades das três primárias foram definidas pelas suas luminâncias. Assim, a luminância de um estímulo de cor com os valores *tristimulus* de RGB será:

$$L = 1.0000\,R + 4.5907\,G + 0.0601\,B \qquad (3.2)$$

E a matriz de transformação entre os valores *tristimulus* R, G, B e os novos X, Y, Z:

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2.768\,892 & 1.751\,748 & 1.130\,160 \\ 1.000\,000 & 4.590\,700 & 0.060\,100 \\ 0 & 0.056\,508 & 5.594\,292 \end{vmatrix} \bullet \begin{vmatrix} R \\ G \\ B \end{vmatrix} \qquad (3.3)$$

As primárias X, Y, Z são somatórios de funções delta. A luminância é definida apenas por Y; X

e Z não contribuem para ela, o que constitui um aspeto especial no sistema CIE. O recurso às equações (3.2) e (3.3) permitiu o cálculo de funções de coordenação de cores e as coordenadas podem ser generalizadas para o espaço 3D (Fig. 3.4).

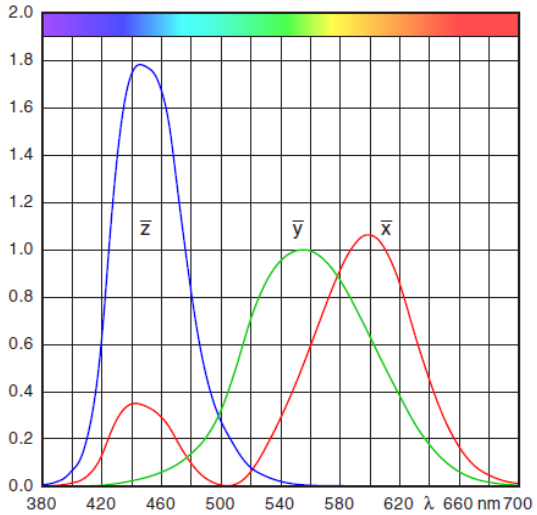


Fig. 3.3 – Funções de correspondência de cores do sistema CIE XYZ, de 1964 (HOFFMANN, s/d: 7).

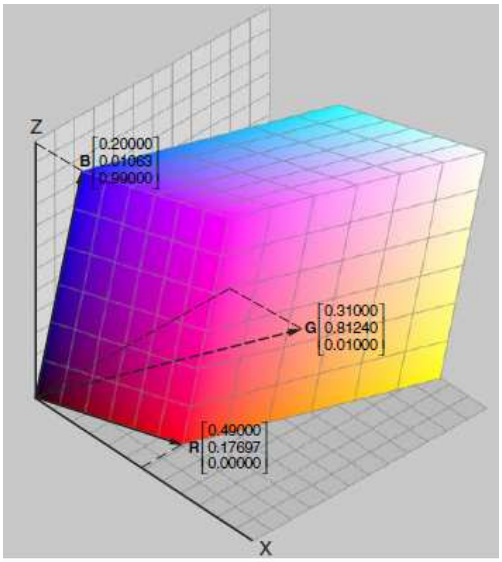


Fig. 3.4 – Vetores base de RGB e coordenadas no cubo de cores em XYZ (HOFFMANN, s/d: 5).

O espaço de cor proporcionado pelo sistema CIE XYZ é absoluto, não dependente de dispositivos, e cada cor visível tem coordenadas X, Y, Z não negativas. Um estímulo de cor pode então ser completamente descrito pelos três valores *tristimulus*, mas isso não é a descrição da cor percecionada. É difícil imaginar um estímulo se apenas forem facultados os valores *tristimulus* e, muito frequentemente, não há interesse em tais valores absolutos. Nesses casos, usam-se coordenadas de cromaticidade.

O sistema colorimétrico desenvolvido pela CIE em 1976, o CIELab, é o mais usado para medir e especificar a cor de um material, resultando de uma transformação matemática não-linear de XYZ em coordenadas L, a, b. Os princípios fundamentais em que se baseia são: (i) a cor é uma sensação resultante da combinação de uma luz, um artefacto e um observador; (ii) uma fonte de luz ilumina um artefacto; (iii) um artefacto modifica a luz e reflete-a (ou transmite-a) para um observador; (iv) um observador perceciona a luz refletida; (v) os valores de três

estímulos são coordenadas da sensação de cor, computorizada a partir dos dados da CIE (luz, artefacto e observador). A sua organização faz com que as diferenças numéricas entre cores estejam de acordo com as perceções visuais, simplificando a comunicação relativa a diferenças de cor. A abordagem do método assume a ideia de que, algures entre o olho e o cérebro, a informação dos cones recetores no olho é codificada em sinais claro-escuro, vermelho-verde e amarelo-azul. O conceito baseia-se na teoria dos "opostos", em que as cores não podem ser ao mesmo tempo vermelho e verde ou amarelo e azul. Podem, no entanto, ser consideradas combinações de vermelho e amarelo, vermelho e azul, verde e amarelo e verde e azul. No sistema, representado na Fig. 3.5, as coordenadas são cartesianas: (i) L, da luminosidade; (ii) a, do vermelho-verde, em que +a indica vermelho e -a indica verde; (iii) b, do amarelo-azul em que +b indica amarelo e -b indica azul.

O CIELab pode ser visualizado num espaço tridimensional (Fig. 3.6) e é possível a localização de qualquer cor a partir das referidas coordenadas. A diferença entre quaisquer duas cores em tal espaço corresponde à distância entre a sua respetiva localização e pode ser expressa como ΔE CIE L*a*b*, onde (SCHANDA, 2007: 63):

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.4)$$

Sendo que Δ*L** é a diferença da luminosidade; Δ*a** é a diferença do vermelho-verde; e Δ*b** é a diferença do amarelo-azul.

Assim, a perceção da cor enquadra a coordenada da luminosidade (L*) e as da cromaticidade (a, b), quer em termos de saturação ou croma (C*, de chroma) quer de tonalidade (h°, de hue):

- L* - luminosidade
  - 0 = preto
  - 100 = branco
- C*- croma ou saturação
  - C* = 0, cinzento
  - Maior valor indica maior pureza ou intensidade da cor
- h°- tonalidade (cor propriamente dita)
  - 0° = vermelho
  - 90°= amarelo
  - 180° = verde
  - 270° = azul
  - Olho distingue Δh° > 2.5

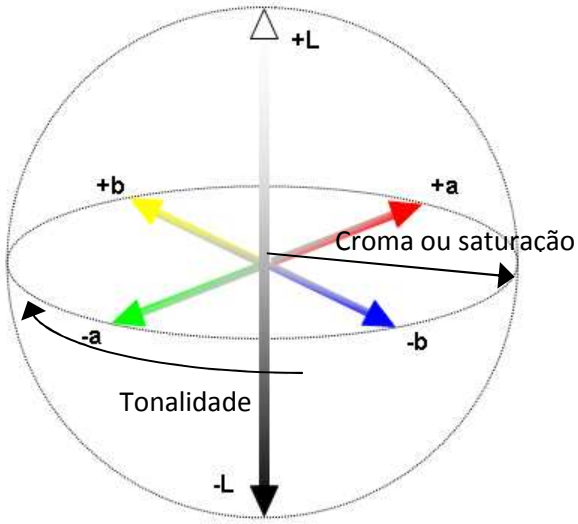


Fig. 3.5 – Modelo do sistema CIELab de 1976, a partir de Youngs *et al*. (2012).

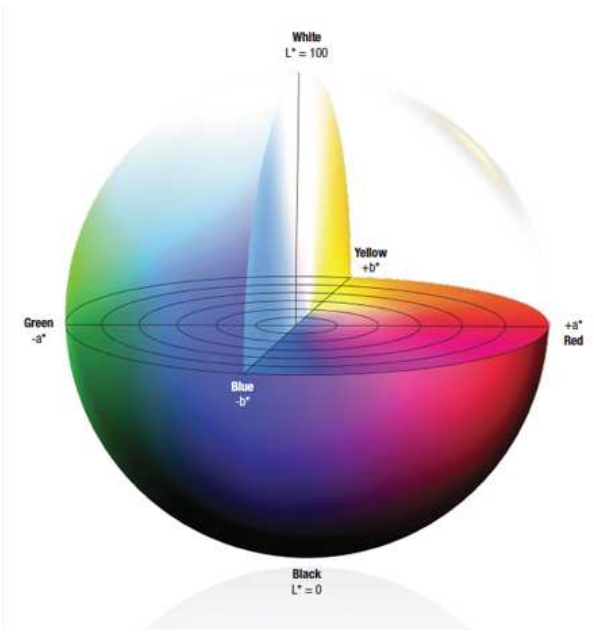


Fig. 3.6 – Representação 3D do modelo de espaço de cor CIE L*a*b* (MINOLTA, 2006).

Existem dois tipos principais de instrumentos para medir a cor em superfícies opacas: os espetrofotómetros e os colorímetros de refletância. Os espetrofotómetros de refletância medem o montante de luz refletida por uma amostra em muitos intervalos de banda curta no comprimento de onda, resultando num espetro de refletância. Os colorímetros empregam três filtros de banda larga para obter três números que podem ser convertidos diretamente para valores *tristimulus*. Também as câmaras fotográficas digitais possuem três filtros e, embora os valores obtidos por elas possam ser diferentes dos obtidos pelos colorímetros, é possível usá-las como um colorímetro *tristimulus*. A partir das suas sensibilidades espetrais, Martínez-Verdú, Pujol & Capilla (2002 e 2003) calcularam as suas funções de correspondência de cor e caraterizaram-nas como colorímetros *tristimulus* absolutos. A sua aplicação a diferentes setores tem sido desenvolvida, mas, tanto quanto se conhece, não na área nem do modo em que se ensaiou a sua exploração neste estudo.

3.2.1.2 – Condições de utilização

A captação e registo de imagem das amostas foram efetuados no Laboratório 201 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da

Universidade do Porto (DEMM_FEUP). Recorreu-se a câmara fotográfica digital Sony®, modelo DSC-R1, Cyber-shot, com lente Carl Zeiss® de 24-120 mm e um grande sensor CMOS com 10.3 megapixeis efetivos (máximo de 10.8 megapixeis). Através de sistema avançado de controlo de gradação que analisa o histograma RGB da imagem gravada, a câmara avalia a distribuição do brilho e, depois, aplica uma curva de distribuição de luminância otimizada para fornecer o melhor contraste e gradação possível à imagem final.

Após executado o balanço de brancos manual, a câmara foi usada no modo de focagem automática com ajuste de focagem ao centro. Posicionada sobre tripé, foi mantida no mesmo local, altura e ângulo (90°). As condições de exposição foram fixas em: abertura f16, efeito de cor normal e sensibilidade ISO 160. Crítica para a determinação do desempenho, a homogeneidade e constância da iluminação foi assegurada através de caixa de luz executada em acrílico transparente e incolor, circular, com cerca de 200 mm de diâmetro, 200 mm de altura e 2 mm de espessura, com iluminação exterior através de lâmpada circular fluorescente de 6300 °K fixa em ângulo quase rasante, e revestida com difusor.

Através do programa Adobe Photoshop® 7, foi selecionada uma janela de 14X7 mm na imagem de cada amostra, definida em área central, de coloração uniforme e desprezando zonas com artefactos resultantes da preparação. Os valores RGB de todos os píxeis das áreas selecionadas foram convertidos para valores CIE L*a*b* e analisados os histogramas para cada uma das coordenadas, expressas numa escala de 0 a 255, correspondentes ao mínimo e máximo da refletância medida, tendo 128 como seu ponto médio, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Escala de refletância.

Coordenadas / **Extremos**	**L***	**a***	**b***
0	Negro	Verde	Azul
255	Branco	Vermelho	Amarelo

Fonte: A partir de Youngs *et al*. (2012).

3.2.2 – Microscopia eletrónica de varrimento acoplada à microanálise por raios X (SEM-EDS)

3.2.2.1 – Fundamentos

A SEM é uma técnica vocacionada para a imagem enquanto a EDS o é para a análise elementar, mas, normalmente, o mesmo instrumento é usado para ambos os fins. Assim, apesar de tradicionalmente ainda serem designadas como duas técnicas separadas, a verdade é que, atualmente, essa distinção tende a desaparecer.

Quando um feixe de eletrões primários irradia uma amostra, vários fenómenos podem ocorrer devido à energia que lhe é transmitida. Com energia na ordem de algumas dezenas de keV, cada eletrão primário sofre efeitos de diferentes interações ao penetrar na superfície de um material, até perder a totalidade da sua energia no seu interior ou sair para o seu exterior (SÁ, 1997: 178) (Fig. 3.7). À SEM interessam apenas os sinais produzidos na superfície de um material, sendo estes gerados em zonas diferenciadas do volume de interação, captados por detetores apropriados e usados para formar uma imagem por varrimento; por ponto. Cada tipo de sinal gera um modo de observação diferente. Os mais usados são os dos eletrões secundários (SE, de secondary electrons), dos eletrões retrodifundidos (BSE, de backscattered electrons) e da radiação X (XR, de X-rays) (Fig. 3.8).

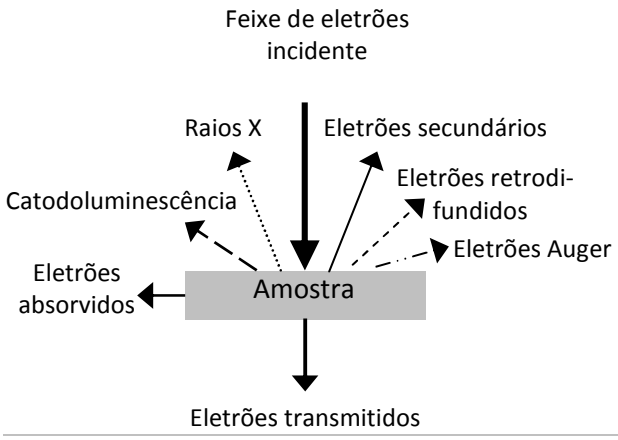


Fig. 3.7 – Interações e sinais que podem ser usados em SEM (a partir de GOODHEW *et al*., 2001: 126).

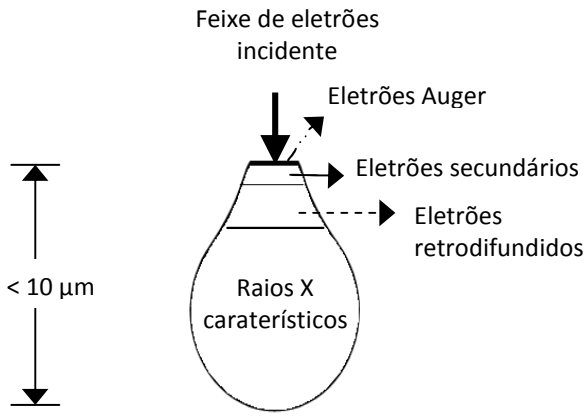


Fig. 3.8 – Volume de interação e regiões a partir das quais diferentes sinais podem ser detetados (a partir de GOODHEW *et al*., 2001: 126).

Os SE são eletrões primários que, mesmo no fim da sua trajetória, atinjem a superfície com muito poucos eV remanescentes. Provêm de áreas próximas da superfície e possuem uma energia reduzida; abaixo dos 50 eV. A sua emissão está fortemente dependente do ângulo de incidência dos eletrões primários. Esta sensibilidade ao ângulo de incidência resulta não só numa elevada resolução como numa grande profundidade de campo. As imagens de mais elevada resolução são produzidas usando o sinal destes eletrões, sendo um dos modos de observação mais importantes e úteis em SEM e ideal para estudar amostras com superfícies irregulares e de topografia complexa.

Os BSE são eletrões primários que emergem da superfície ainda com uma elevada fração da sua energia incidente; com uma energia muito elevada, de 50 eV até valores correspondentes à energia do feixe incidente. Sá (1997: 181) realça uma importante caraterística desta emissão: o coeficiente de retrodifusão é uma função crescente com o número atómico (Z) do material. Assim, quanto maior o número atómico, maior a intensidade dos BSE. Sendo o efeito de retrodifusão grosseiramente proporcional ao fator de difusão atómica, estes eletrões podem facultar importante informação química. Crescente é também a emissão de BSE com o ângulo de incidência, pelo que as imagens neste modo de observação apresentam forte contraste topográfico. Em amostras metálicas, a resolução das imagens de BSE é muito menor do que a de imagens de SE; normalmente de algumas centenas de nanómetros. Apesar disso, têm elevado interesse pois permitem obter informação relativa ao número atómico local e à topografia da amostra.

A emissão de XR pode ser analisada com espetrómetros de raios X, acoplados ao microscópio, com caraterísticas de sensibilidade e resolução distintas, de acordo com os seus distintos modos de funcionamento: (i) o espetrómetro de dispersão de energias (EDS), que se baseia na medida direta de cada fotão absorvido por um sistema detetor que aproveita as propriedades ionizantes da radiação; (ii) o espetrómetro de dispersão de comprimentos de onda (WDS, de wavelength dispersive spectroscopy), que determina a intensidade correspondente a cada comprimento de onda, selecionado por um monocromador, aproveitando as propriedades ondulatórias dos raios X. Os métodos de dispersão de energias são particularmente adequados à acoplação com os microscópios

eletrónicos, em que interessa associar a microanálise à observação com alta resolução de amostras com morfologia complexa, enquanto que os de dispersão de comprimentos de onda estão vocacionados para aplicações em que a sensibilidade e a precisão da análise química é a caraterística fundamental, como é o caso das microssondas. O limite de deteção típico para o EDS é de cerca de 0.1% atómico enquanto o do WDS é de cerca de 0.01% atómico (GOODHEW, HUMPHREYS & BEANLAND, 2001: 175).

Sendo o EDS capaz de operar eficientemente com níveis baixos de corrente do feixe eletrónico, normais em SEM, a sua associação aumentou as potencialidades de ambas as técnicas. Assim, por microanálise, é possível a determinação (qualitativa, semiquantitativa ou quantitativa) da composição química elementar local, com uma resolução espacial da ordem de 1 µm, dos materiais que constituem a amostra e de uma área extremamente pequena e definida; um ponto. As análises elementares de ponto permitem elaborar mapas de distribuição espacial dos elementos químicos, o que as torna muito interessantes para a compreensão de muitas questões relacionadas quer com aspetos tecnológicos quer de alteração dos materiais. Ainda assim, será necessário ter em mente que se tratarão de análises que se quedam pela superfície, não fornecendo, por isso, valores médios de composição. O facto do detetor do EDS ser um cristal de silício parcialmente dopado com lítio, torna possível a deteção de fotões de raios X correspondentes às diferentes séries de riscas caraterísticas de todos os elementos, do berílio ao urânio, no caso do detetor não possuir janela ou possuir uma janela de material de absorção reduzida, como um polímero. Já no caso do detetor possuir uma janela de berílio, a deteção é limitada inferiormente à baixa energia do sódio (SÁ, 1997: 185). No entanto: (i) em resultado da resolução do espetrómetro, pode vir a ser difícil identificar riscas caraterísticas de energias próximas, uma vez que aparecem sobrepostas no espetro obtido; (ii) e, dada a sua sensibilidade à microestrutura local (alguns μm^3) e orientação local da superfície, a qualidade da análise quantitativa é limitada no caso de amostras de superfície complexa e irregular como, por exemplo, as sujeitas a processos de corrosão.

A SEM permite obter imagens numa gama de ampliações muito grande (X10 a X500000) e com uma grande profundidade de campo. No que diz respeito às amostras, permite

examinar amostras espessas e mesmo de grandes dimensões com uma preparação reduzida, ou mesmo nula, para sua observação em estado bruto. O polimento é necessário apenas na caraterização da microestrutura ou microanálise quantitativa. Contudo, operando em condições de alto-vácuo (HV, de high vacuum), cerca de 10^{-4} Pa, o exame de amostras em SEM obriga-as a respeitar alguns requisitos (MURPHY, 1982; CAMERON, 1994; SÁ, 1997: 177; EGERTON, 2005: 147): (i) ser estáveis física e quimicamente sob condições de HV; (ii) não possuir constituintes voláteis; (iii) e possuir condutividade elétrica superficial. Caso não possuam estas caraterísticas, têm de ser adequadamente preparadas. O desenvolvimento de microscópios eletrónicos de varrimento de baixo-vácuo (LVSEM, de low vacuum scanning eletron microscope) e ambientais (ESEM, de environmental scanning electron microscope), tem permitido superar estas restrições, pois operam com a câmara da amostra a uma pressão elevada, mas não tão elevada como em SEM. De acordo com Cameron (1994), o LVSEM permite que a amostra esteja na sua câmara a uma pressão de cerca de 0.01 a 1 torr (≈ 1.33 X 10^2 Pa), enquanto o resto da coluna permanece a 10^{-2} torr, e o ESEM opera a uma pressão na câmara de 1 a 20 torr (> 10^3 Pa), enquanto o resto da coluna permanece sob HV. Assim, ambos os instrumentos reúnem condições para que os constituintes voláteis das amostras permaneçam estáveis durante a sua observação, permitindo realizar experiências, estáticas e dinâmicas, com amostras tendo constituintes no estado líquido.

A preparação das amostras inclui várias etapas e procedimentos que são condicionados não só aos materiais a observar como às informações que se pretendem obter. Dependendo do modo em que opera o SEM, em LV ou em HV, tem ou não de proceder-se a determinadas operações. Assim, em LV é possível a observação de amostras não condutoras sem qualquer revestimento metálico superficial e contendo constituintes voláteis. Em HV, as amostras devem estar secas e ser submetidas a um revestimento condutor, para que se mantenham estáveis física e quimicamente nas condições de observação/interação com o feixe de eletrões. Este revestimento visa eliminar/reduzir fenómenos de carga, aumentando a condutividade elétrica da amostra, e consiste na formação de um filme metálico muito fino, enfim na metalização da superfície com alumínio, cobre, prata ou ouro, ou de carbono, na forma de grafite. Estes dois últimos são os mais usados, sendo o carbono o mais barato. No caso de se pretender levar a cabo uma microanálise quantitativa, tem de proceder-se à

montagem/embutimento das amostras, o que implica o recurso a resinas sintéticas. Sobre este assunto, leia-se o estudo apurado de Murphy (1982).

3.2.2.2 – Condições de utilização

O exame e a análise das amostras por SEM-EDS decorreram no Laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios X (LMEV), do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento FEI QUANTA 400 FEG ESEM e a um espetrómetro de raios X de tipo EDS, EDAX PEGASUS X4M.

Dadas as suas caraterísticas de condutividade, as amostras foram examinadas e analisadas sem qualquer tipo de revestimento condutor e em modo HV. Pontualmente, no caso de superfícies com partículas não condutoras, operou-se em modo LV de forma a evitar/atenuar fenómenos de carga. Os espetros de EDS foram obtidos a partir de um feixe primário de eletrões com energias típicas entre 5 e 15 keV e com um tempo de acumulação de 30 s. Para além de análises elementares pontuais, procedeu-se ainda a análises em linha, apenas nalguns casos. As imagens foram construídas a partir da deteção dos sinais de SE e de BSE para, respetivamente, observação topográfica e composicional das superfícies das amostras e das suas alterações, cujas caraterísticas condicionaram o potencial de aceleração a, tipicamente, 5, 10 e 15 keV e as ampliações de X5000, X15000, X37500 e X100000.

3.2.3 – Voltametria cíclica (CV) e unidirecional de varrimento linear (LSV)

3.2.3.1 – Fundamentos

A corrosão dos metais ocorre principalmente por processos eletroquímicos envolvendo a oxidação do metal, conducente à formação ou não de filmes anódicos. As espécies solúveis e/ou os produtos de corrosão formados durante a polarização anódica podem ser reduzidos durante o varrimento catódico do potencial. A redução dos produtos formados na superfície metálica permite resolver a totalidade de uma camada nos seus principais constituintes, o que constitui o princípio da técnica eletroquímica de voltametria cíclica.

Cada reação eletroquímica ocorre a um determinado potencial que, quando as condições de reversibilidade são atingidas, é o potencial reversível do par redox. Existem valores tabelados para as diferentes reações, correspondentes aos vários estados de oxidação de cada metal (BARD, PARSONS & JORDAN, 1985).

Os métodos eletroquímicos medem ou registam a intensidade da corrente elétrica, *i*, (fluxo de eletrões), ou o seu integral, a carga *Q*, em função de uma perturbação de potencial aplicada ao sistema eletroquímico. Em voltametria cíclica, a perturbação aplicada é uma onda triangular de potencial, entre dois valores de potencial, o inicial (E_i) e o final ou de inversão (E_f), numa escala de tempos de polarização que pode variar entre os minutos e os milissegundos e que é determinada pela velocidade do varrimento linear, v (BARD & FAULKNER, 1980; SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985; BRETT & BRETT, 1996; ZOSKI, 2007; PLETCHER, 2009) (Fig. 3.9). Na voltametria unidirecional de varrimento linear, o varrimento pode ser feito no sentido anódico ou catódico, ou seja o potencial inicial pode ser o potencial de inversão ou o potencial inicial da voltametria cíclica. A técnica de maior interesse, em particular em estudos de identificação dos componentes constitutivos de um filme anódico, é a voltametria unidirecional catódica, isto é, o potencial de início é o E_f e o final é o E_i da voltametria cíclica, sendo a velocidade de varrimento constante (Fig. 3.10). A velocidade de varrimento de potencial determina o tempo da experiência e, tipicamente, pode variar entre alguns mV/s e alguns V/s.

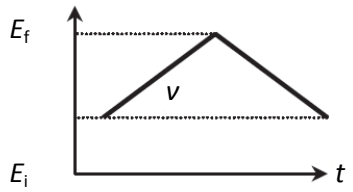


Fig. 3.9 – Forma de onda usada em voltametria cíclica (a partir de ZOSKI, 2007: 438).

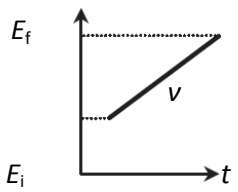


Fig. 3.10 – Forma de onda usada em voltametria linear (a partir de ZOSKI, 2007: 438).

A escolha dos valores de potencial é o passo mais importante na preparação do ensaio a efetuar. Em contexto de soluções aquosas, deve ser feita entre o potencial de libertação do

H_2 (limite catódico) e o da libertação do O_2 ou da oxidação, no caso de não se trabalhar com elétrodos inertes (limite anódico). Para valores próximos dos valores dos potenciais redox padrão das possíveis reações entre o metal reativo e o meio aquoso, devem surgir na curva de corrente-potencial (*I vs E*), voltamograma cíclico, picos a potenciais próximos dos potenciais redox padrão dos prováveis pares redox (BARD, PARSONS & JORDAN, 1985).

No caso da voltametria unidirecional no sentido catódico, inicia-se o varrimento a um potencial anódico superior ao da formação de compostos (óxidos, hidróxidos, sulfuretos, cloretos, etc.) do respetivo metal ou liga. Em seguida, faz-se o varrimento no sentido catódico a uma velocidade suficientemente baixa, terminando, em geral, no potencial de evolução do H_2. Por regra, quanto menor for a velocidade de varrimento do potencial melhor é a discriminação conseguida para os vários picos catódicos associados à redução eletroquímica dos compostos ou espécies eletroativas, formadas por polarização anódica ou resultantes de reações químicas e eletroquímicas de amostras metálicas expostas a meios mais ou menos agressivos. Obtêm-se, assim, o que hoje se designa por espetros eletroquímicos de sensores metálicos.

Uma montagem eletroquímica, para aplicação da técnica de voltametria cíclica ou de varrimento catódico do potencial, consiste numa célula eletroquímica, normalmente, de três elétrodos: o elétrodo de trabalho, ET, ao qual o potencial é aplicado relativamente a um elétrodo de referência, ER. O circuito é fechado com um contra-elétrodo, também designado por elétrodo secundário, ES, construído a partir de um material inerte; platina ou carbono vítreo.

Através da geradora de ondas de potencial, o experimentador programa os limites de potencial, o sentido e a velocidade de varrimento. A geradora de ondas liga-se a um potencióstato que controla, em cada instante, o potencial aplicado ao elétrodo de trabalho.

A CV e a LSV fornecem informação qualitativa, através da monitorização do modo como os picos variam em número, na forma, no tamanho (corrente de pico) e posição (potencial de pico), e proporcionam informação quantitativa através da carga associada a cada pico,

permitindo mesmo determinar a espessura de filmes muito finos, na ordem dos nanómetros.

A montagem das amostras é, para Kelly *et al.* (2003: 103), um dos seus principais problemas, pois pode ser extremamente difícil montar uma amostra com um contacto elétrico isolado e uma área de superfície controlada.

3.2.3.2 – Condições de utilização

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Grupo de Corrosão e Sensores Eletroquímicos do Centro de Ciências Moleculares e Materiais (CCMM) da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Recorreu-se a uma solução eletrolítica de 0.1 M de citrato trisódico dihidratado. A solução foi preparada com $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ de grau analítico (Riedel-de Haën) e água tridestilada purificada através do sistema Millipore®, Milli-Q, e com uma resistividade de 18 MΩ.cm. O pH da solução foi de 8.2, medido à temperatura ambiente através de um elétrodo convencional de vidro ligado a um aparelho medidor pH-Meter E 350B, da Metrohm®. Antes de cada ensaio, a solução foi desoxigenada por borbulhamento com N_2 puro, durante cerca de 15 minutos. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente (22 °C) e usou-se uma célula de vidro convencional de dois compartimentos cheia com cerca de 50 mL de solução eletrolítica.

O elétrodo de referência usado foi o comercial de tipo mercúrio|sulfato de mercúrio saturado (SME, de saturated mercury|mercurous sulfate electrode) com sulfato de potássio [Hg|$HgSO_4$, K_2SO_4(*aq*) sat.] e com um E^0 = +0.64 V *versus* o elétrodo padrão de hidrogénio (SHE, de standard hydrogen electrode). Como elétrodo secundário utilizou-se uma hélice de platina. Os elétrodos de trabalho foram as amostras em Ag 999‰ e Ag 925‰: (i) de controlo negativo, designadas por brancos; (ii) de controlo positivo, sujeitas a atmosferas controladas em laboratório; e (iii) sujeitas a atmosferas naturais de exposição na Catedral do Porto; como amostradores passivos. A montagem de cada elétrodo de trabalho foi feita através da

sua soldadura a um fio de cobre, inserção num tubo de vidro e selagem com resina epoxídica.

Para melhor conhecimento do sistema, concretamente da fase inicial do processo de oxidação, os brancos foram sujeitos a ensaios de CV e LSV no sentido catódico. Todas as outras amostras foram apenas sujeitas a ensaios de LSV no sentido catódico.

As medições eletroquímicas foram feitas recorrendo a um potencióstato Ecochimie Autolab® PGSTAT 12 controlado por um computador pessoal usando o software GPES® (de general purpose electrochemical system) 4.9. A velocidade de varrimento de potencial foi de 10 mV/s. De modo a converter a intensidade de corrente em densidade de corrente, foram determinadas com exatidão as áreas de todas as amostras, que funcionaram como elétrodos de trabalho. Foram registadas as curvas catódicas, identificadas os valores dos potenciais de cada pico, bem como integradas as cargas associadas a cada um. A integração de cargas foi feita através do software Origin® 7.5.

A espessura dos filmes pode ser determinada com base nos valores das cargas através da equação referida na literatura por vários autores, por exemplo, por Scholz *et al*. (1991):

$$m = (M/zF)Q \tag{3.5}$$

onde m (g/cm^2) representa a quantidade da massa, M é o peso molar (g/mol), z é o número de eletrões envolvido no processo redox, F é a constante de Faraday (C/mol) e Q (C/cm^2) é a carga sob o correspondente pico catódico.

A espessura do filme correspondente ao composto cuja redução está associada ao pico em análise está relacionada com a densidade do respetivo composto através da igualdade:

$$l = m/p \tag{3.6}$$

onde l representa a espessura e p a densidade, considerando os valores indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Densidade de compostos de prata, selecionados em sintonia com o seu maior interesse para o estudo em desenvolvimento.

	Composto de prata		
	AgCl	**Ag_2O**	**Ag_2S**
Densidade (g/cm^3)	5.56	7.14	7.23

Fonte: A partir de Dean (1999: 3.48).

Admite-se que os filmes são não porosos e não hidratados, o que nem sempre é válido (CAPELO *et al*., 2013).

3.2.4 – Espetroscopia de fotoeletrões de raios X (XPS)

3.2.4.1 – Fundamentos

A excitação de uma superfície por uma radiação eletromagnética ou corpuscular de energia suficiente dá origem à emissão de eletrões com um espetro de energias que contém informação da composição elementar e estado de ligação química dos átomos que constituem a superfície (SÁ, 1997: 191). Este é o fundamento da análise de superfícies por XPS, assumindo-se uma análise de superfície como a análise da composição elementar da camada atómica mais externa de um sólido.

A base física da XPS assenta no bombardeamento dos átomos de um sólido com um feixe de fotões de raios X, geralmente a partir de fonte de ânodo de alumínio (Al) ou magnésio (Mg) (ou duplo) com energia concentrada na risca Kα (Al Kα/Mg Kα) (BRIGGS & SEAH, 1990: 53) e nas colisões inelásticas que daí resultam, nas quais o fotão muda de direção perdendo totalmente a sua energia cinética. Na colisão com um eletrão, o fotão é absorvido e, ao desaparecer, cede-lhe toda a sua energia, provocando a sua ejeção (como fotoeletrão), ao mesmo tempo que a ionização do átomo. Após a emissão do fotoeletrão, o átomo tem de relaxar, o que pode acontecer, conforme se ilustra na Fig. 3.11, através: (i) da emissão de um fotão de raios X, também conhecida por fluorescência de raios X; (ii) ou da ejeção de um eletrão Auger.

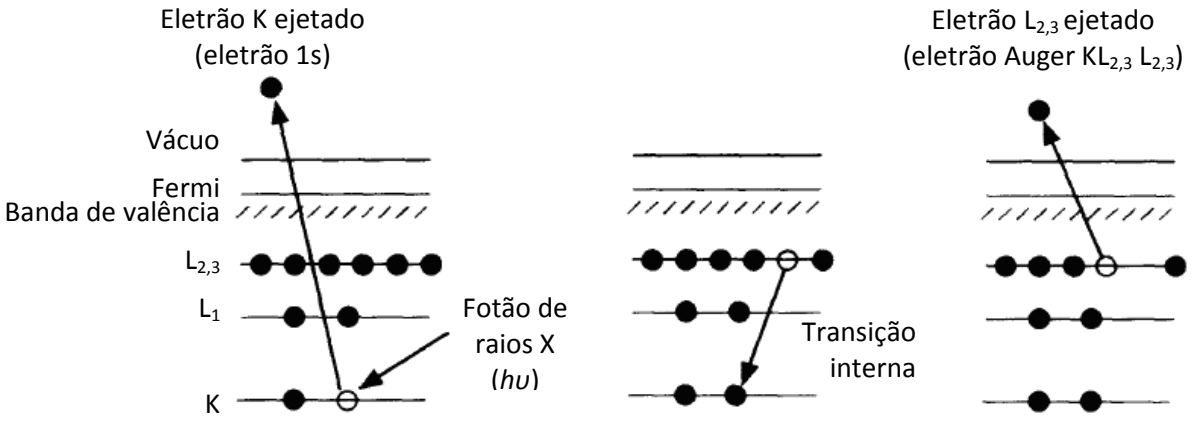


Fig. 3.11 – Emissão do fotoeletrão e relaxação do átomo por emissão do eletrão Auger (a partir de WATTS & WOLSTENHOLME, 2003: 8).

Os fotoeletrões e os eletrões Auger são, portanto, os únicos eletrões emitidos no interior do sólido por ação dos fotões. Ao longo do seu percurso até à superfície, têm interações elásticas e inelásticas com outros eletrões, perdendo gradualmente a sua energia cinética. É a quantidade desta energia que é experimentalmente medida pelo espetrómetro, mas, como depende da energia do fotão de raios X usado, não é uma propriedade intrínseca do material. O parâmetro que identifica especificamente o eletrão, em termos quer do seu elemento de origem quer do seu nível atómico de energia, é a sua energia de ligação (E_L). A relação entre os parâmetros envolvidos na análise é, a partir de Watts & Wolstenholme (2003: 6):

$$E_L = h\upsilon - E_C - \Phi \qquad (3.7)$$

onde $h\upsilon$ é a energia do fotão, E_C é a energia cinética do eletrão e Φ é a função de trabalho do espetrómetro. Uma vez que as três quantidades à direita da equação são conhecidas ou mensuráveis, resta apenas calcular a energia de ligação do eletrão. Na prática, esta tarefa é assegurada por sistemas de dados e controlos eletrónicos associados ao espetrómetro e o operador seleciona apenas a escala de energia que considera mais apropriada.

A frequência com que, no seu percurso, os eletrões interatuam com perda de energia (por interação inelástica) carateriza-se pelo livre percurso médio inelástico (IMFP, de inelastic mean free path) (λ). Apenas os eletrões que são gerados na vizinhança da superfície

conseguem emergir para o exterior conservando a sua energia cinética caraterística, o que, embora a intensidade dos eletrões varie com a profundidade, corresponde àqueles que emergem de uma profundidade inferior a 3 λ e que têm um IMFP de apenas alguns nanómetros. São estes eletrões que possuem informação relevante e que contribuem para os picos que se formam no espetro, enquanto os que emergem com perda de energia contribuem para o seu fundo. Para além disso, o espetro reproduz de forma muito precisa a estrutura eletrónica de um elemento, uma vez que nele aparecem todos os eletrões com energia de ligação inferior à energia do fotão (Fig. 3.12).

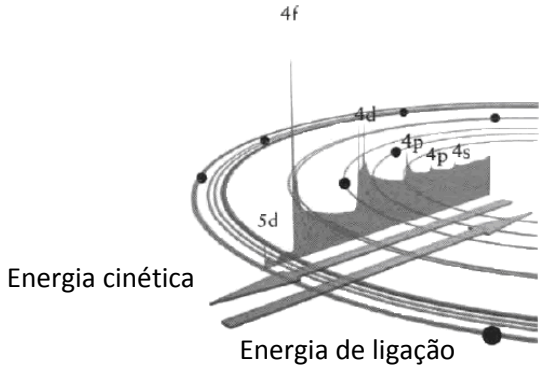


Fig. 3.12 – Espetro do fotoeletrão do chumbo. Exemplo para demonstrar o modo como os eletrões que emergem do sólido podem contribuir para o espetro. Este, está sobreposto à estrutura eletrónica do chumbo para demonstrar como cada orbital origina linhas fotoeletrónicas (a partir de WATTS & WOLSTENHOLME, 2003: 7).

Dependendo da composição da amostra e da energia dos raios X utilizados, o espetro apresenta picos de energia que correspondem à emissão de fotoeletrões de diversos níveis de energia bem como riscas Auger, traduzindo a diversidade de interações ocorridas pela excitação da superfície por raios X. É disposto como um gráfico das energias de ligação eletrónicas *versus* o número de eletrões detetado. As energias de ligação refletem o estado eletrónico do material e proporcionam informação quanto à sua composição química elementar, do lítio ao urânio, permitindo a sua caraterização com recurso a tabelas caraterísticas dos átomos de todos os elementos (SÁ, 1997: 194).

O deslocamento de energia dos picos XPS é usado para avaliar o estado químico de um elemento e pode ser interpretado quimicamente, tal como o aparecimento de picos

satélites. Contudo, um espetro XPS pode possuir uma estrutura mais complexa do que esta descrição pode fazer pensar pois a presença de vários estados de ligação química do mesmo elemento dá, frequentemente, origem a um pico alargado, constituído por diferentes picos sobrepostos, o que pode suscitar a necessidade da sua modelação a uma série de curvas teóricas (BRIGGS & SEAH, 1990: 559); o ajuste do conjunto de picos a um pico principal, supondo um modelo de referência.

Em termos de notação, os fotoeletrões de um elemento observados num espetro são descritos através dos seus números quânticos: (i) o principal (n = 1, 2, 3...); (ii) o de momento orbital (por uma letra s, p, d ... correspondendo a l = 0, 1, 2, 3...); (iii) e o de momento angular total (j = 1/2, 3/2, ...). No caso da Ag, a designação para as suas riscas caraterísticas é: Ag 3s, Ag $3d_{3/2}$, Ag $3d_{5/2}$. Para descrever os eletrões Auger, adota-se a notação usada em espetroscopia de raios X para identificar os níveis quânticos: o número quântico principal designa-se por uma letra (K, L, M…, para n = 1, 2, 3… e V para a banda de valência), a que se associa o número quântico de momento orbital (l = 0, 1, 2…). Tal identificação integra o nível de ionização primária e dois níveis de energia (SÁ, 1997: 200).

A análise quantitativa baseia-se na intensidade dos picos caraterísticos de todos os elementos presentes e recorre a fatores de sensibilidade ou a medidas de intensidade realizadas sobre padrões. Sendo o mais simples, o método das sensibilidades é o mais usado nas situações de análise corrente e permite uma precisão de 10 - 30%, enquanto o recurso a padrões, difíceis de obter com uma superfície de composição bem conhecida, permite uma precisão de 10%. Os modelos de quantificação supõem uma composição superficial homogénea, em extensão e em espessura, para a região envolvida na análise, o que, a não verificar-se, requer a aplicação de correções compatíveis com tais modelos. Embora dependa da amostra, de acordo com Briggs & Seah (1990: 20), o limite de deteção típico em XPS é da ordem de 0.1% atómico.

A resolução espacial de uma análise por XPS é elevada. No entanto, registam-se diferenças de várias ordens de grandeza entre a considerada em espessura e a lateral. A resolução em espessura é determinada pelo IMFP dos eletrões e, conforme Powell & Jablonski (2010), de

0.5 a 5 nm para a gama de energias habitualmente usadas; até cerca de 2 keV. A resolução lateral é determinada pela extensão da superfície em que têm origem os fotoeletrões úteis para análise, correspondendo à área iluminada pela fonte de raios X. Nos analisadores mais comuns, tal área tem uma dimensão diametral de alguns milímetros, mas, em analisadores geradores de imagem, os sistemas óticos podem reduzi-la para a escala dos micrómetros; de alguns a poucas centenas.

Os sistemas de análise em XPS requerem que sejam asseguradas condições experimentais que limitem a contaminação da superfície analisada a níveis compatíveis e que permitam a remoção das camadas contaminadas. Para tal, estão integradas: (i) uma câmara de análise a operar a uma pressão ≤ 10^{-8} Pa (BRIGGS & SEAH, 1990: 146), isto é, em ultra-alto-vácuo (UHV, de ultra-high vacuum); (ii) uma câmara de preparação de amostras a operar em UHV, a que se devem associar todas as precauções de manipulação e restrição de materiais (compatibilidade), relativas à operação em UHV; (iii) e uma unidade de erosão iónica.

A erosão da superfície por pulverização iónica implica o seu bombardeamento por um feixe de eletrões acelerados e origina o arrancamento de átomos da superfície, que emergem como iões e átomos neutros das várias espécies. Permite analisar uma espessura de alguns nanómetros a alguns micrómetros e caraterizar a variação da composição em espessura e obter um perfil da distribuição elementar podendo, no entanto, resultar em erosão preferencial, em danos térmicos e mesmo na redução de compostos.

A elevada sensibilidade da XPS à composição da superfície justifica o aumento do interesse pela sua utilização em estudos de fenómenos de corrosão, caraterizados por superfícies ativas e camadas/interfaces muito finas, por permitir caraterizar a evolução da composição da superfície desde uma fase muito inicial, ainda invisível.

3.2.4.2 – Condições de utilização

As análises por XPS foram realizadas no Laboratório de Análises de Superfícies (LAS) do CEMUP, recorrendo a uma unidade ESCALAB 200A da VG Scientific, com software de aquisição e análise de dados PISCES®. A fonte de raios X utilizada para análise era acromática

de Al Kα e operou a 15 kV (300 W). A aquisição de dados foi efectuada em UHV, a uma pressão inferior a 10^{-6} Pa.

O espetrómetro foi calibrado à risca Ag $3d_{5/2}$ (368.3 eV) e operado em modo de energia de análise constante (CAE, de constant analyser energy) com energia de passagem de 50 eV para a aquisição dos espetros globais, que possibilitam a identificação dos elementos presentes na sua superfície, e de 20 eV para aquisição de espetros parciais a cada elemento. Não houve necessidade de corrigir efeitos de carga.

Os espetros do sinal de alguns elementos foram modelados com recurso ao programa XPSPEAK® 4.1, desenvolvido por Kwok (2000).

4 ENSAIOS LABORATORIAIS

4.1 Objetivos

4.2 Materiais e métodos

4.3 Resultados e discussão

4.4 Considerações

CAPÍTULO 4 – ENSAIOS LABORATORIAIS

4.1 – Objetivos

Perante a complexidade da corrosão atmosférica da prata e da sua liga mais comum, com elevado número de variáveis presentes num ambiente natural, ensaiou-se a criação de ambientes mais simples, em contextos simulados em laboratório, para isolar as variáveis com mais interesse para o estudo, obter informação útil ao entendimento dos mecanismos de corrosão e ponderação relativa à sua importância no contexto museológico: (i) o sulfureto de hidrogénio, considerado pela comunidade científica como o principal responsável pela reação de escurecimento; e (ii) os aerossóis de cloreto, simplificação das misturas de aerossóis marinhos, a que muitos museus nas zonas costeiras estão sujeitos.

Com estes ensaios, produziram-se amostras de controlo negativo (brancos), não expostas, e de controlo positivo, expostas a atmosferas controladas, pretendendo-se o desenvolvimento de referenciais relativos a caraterísticas morfológicas e químicas de superfícies e produtos de alteração.

4.2 – Materiais e métodos

4.2.1 – Amostras: natureza, preparação e reserva

Definiram-se dois tipos de amostras simuladoras de objetos/coleções para submeter aos ensaios laboratoriais previstos: Ag 999‰ e Ag 925‰. Chapas de qualidade controlada foram cortadas em coupons de 50x10x1 mm que, para distinção entre as suas naturezas, foram perfurados numa extremidade com brocas de diâmetros diferentes: Ag 999‰ - Ø1 mm; Ag 925‰ - Ø2 mm. Perspetivando o seu exame e análise por técnicas distintas, foram seccionados em três partes com 15x10x1 mm, em que uma foi reservada para análise por XPS e SEM-EDS, outra para voltametria e outra para reserva, como réplica suplente.

As amostras foram preparadas de forma distinta: (i) por suave abrasão mecânica com papel de carboneto de silício (SiC) de grão muito fino (1200), sempre no mesmo sentido de modo a obter-se uma superfície homogénea, seguida de lavagem com acetona de pureza analítica, no caso das amostras de referência para controlo positivo e das amostras de controlo negativo para análise por XPS, SEM-EDS e para réplica suplente; (ii) por polimento mecânico com pasta de alumina de 0.3 a 0.05 µm, até se atingir uma superfície espelhada, e lavadas com água duplamente destilada, no caso das amostras de controlo negativo para análise por voltametria. Todas as amostras foram mantidas em excicador envolto em película de alumínio, ao abrigo não só de interferências termohigrométricas, mas também de radiações visíveis e invisíveis, sabendo-se dos efeitos da sua interação tanto com a prata como com o cobre (GRAEDEL, FRANEY & KAMMLOTT, 1984).

4.2.2 – Produção de amostras de referência para ensaios de controlo positivo, em condições de reação acelerada

Os ensaios de reação acelerada suscitam sempre algumas questões associadas ao potencial risco inerente de poderem estimular mecanismos de corrosão distorcidos da realidade (JORDAN, 2011b). Não obstante a consciência de que os processos de alteração que ocorrem ao longo da vida dos artefactos podem diferir dos provocados por este tipo de ensaio, em linha com Brimblecombe (1994: 67), considerou-se que a sua simplicidade seria muito útil concretamente no que diz respeito à indução de formação de produtos de corrosão (NEISER *et al*., 2009), para sua identificação e posterior estudo comparativo dos constituintes de camadas de alteração formadas *in situ*, na realidade dos contextos de exposição em estudo.

4.2.2.1 – Formação de filmes em atmosfera de cloreto de sódio

4.2.2.1.1 – Aparato instrumental e produção de atmosfera

Numa câmara, produziu-se um nevoeiro salino com base numa solução de cloreto de sódio de pureza analítica a 3.5%.

4.2.2.1.2 – Condições de exposição

As amostras foram suspensas na câmara, paralelamente e com fio de poliamida. As

condições termohigrométricas foram monitorizadas (Termohigrómetro Omega®, HH 314A) e mantiveram-se a 43 °C e 41% de HR durante o período dos ensaios: 5 h.

4.2.2.2 – Formação de filmes em atmosfera de sulfureto de hidrogénio

4.2.2.2.1 – Aparato instrumental e produção de atmosfera

O aparato instrumental constou de dois frascos lavadores de vidro ligados entre si por tubagem inerte e flexível. Nas extremidades, um foi ligado a um funil e o outro a uma câmara de vidro selada. Durante os ensaios, o aparato foi mantido dentro de uma hotte devidamente controlada e às escuras para assegurar as exigidas condições de segurança e a não interferência do ambiente luminoso nas reações em curso.

Dentro da câmara, produziu-se uma atmosfera de sulfureto de hidrogénio a 1000 ppm, a partir da reação entre solução a 25% de ácido sulfúrico e sulfureto de ferro(II) finamente moído, ambos de pureza analítica, conforme:

$$H_2SO_4(aq) + FeS(s) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2S(g) \qquad (4.1)$$

A quantidade de FeS necessária para vir a obter a concentração de 1000 ppm dentro da câmara foi calculada assumindo que:

(i) 1 mole de FeS + 2H $\rightarrow$ H_2S

(ii) 1 mole de FeS (87.9 g) $\rightarrow$ 1 mole de H_2S

(iii) 1 mole de um gás perfeito a Pressão e Temperatura Normais (PTN) ocupa 22.4 L

(iv) O volume da câmara ($V_{câm}$ = 14.8 L) $\rightarrow$ n.º de moles = 0.66 moles

(v) 0.66 moles correspondiam a ter toda a câmara cheia de gás, ou seja 10^6 ppm. Para obter uma concentração de 1000 ppm seria necessário 0.66×10^{-3} moles

87.9 g (FeS) $\rightarrow$ 1 mole

X $\rightarrow$ 0.66×10^{-3}

X = $58 \text{ g} \times 10^{-6} = 58$ mg

Foram pesados 58 mg de FeS e vazados para o primeiro frasco. Através do funil, foram adicionados 25 mL de solução de H_2SO_4 a 25%. A solução foi aquecida em banho-maria. Verificado o total consumo do FeS na reação, adicionou-se água destilada com o objetivo de

arrastar o H_2S formado, obrigando-o a passar pelo segundo frasco, que continha pentóxido de fósforo de pureza analítica como excicante, e a percorrer o circuito até à câmara, onde se encontravam já as amostras suspensas por fio de poliamida.

4.2.2.2.2 – Condições de exposição

A disposição das amostras na câmara teve em conta a sua equidistância a partir do centro, onde se localizava o tubo de entrada do H_2S. O terminal do tubo ficou ao nível inferior da câmara, de modo a que o gás ao entrar se difundisse uniformemente de baixo para cima. As condições termohigrométricas foram monitorizadas (Termohigrómetro Omega®, HH 314A) e mantiveram-se a 21 °C e 53% de HR durante o período dos ensaios: 24 h.

4.3 – Resultados e discussão

As amostras foram identificadas de acordo com as referências na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Referências de identificação das amostras de controlo.

Controlo	**Negativo**	**Positivo**	
Natureza	**Brancos**	**Atmosfera de NaCl a 3.5%, 43 °C e 41% HR, durante 5 h**	**Atmosfera de H_2S a 1000 ppm, 21 °C e 53% HR, durante 24 h**
Ag 999‰	PB	PCl5	PS24
Ag 925‰	LB	LCl5	LS24

4.3.1 – Caraterísticas colorimétricas

Os resultados da observação macroscópica e registo fotográfico digital das superfícies exibidas pelas amostras de controlo encontram-se apresentados na Fig. 4.1.

É possível percecionar deformações regulares, na forma de arranhões/estrias paralelas, causadas pela abrasão inerente ao sistema de preparação das amostras com papel de SiC, cuja dureza é muito superior à da Ag 999‰ e à da Ag 925‰; 9.5 - 9.75 na escala de Mohs,

de acordo com Liethschmidt (2005: 22855). Porque escurecidas, tais deformações são mais evidentes nas amostras de controlo positivo, principalmente nas sujeitas à atmosfera de NaCl, o que denuncia o papel de tal rugosidade na constituição de sítios de nucleação de produtos de alteração e a sua importância para a velocidade desta.

Ag 999‰		**Ag 925‰**	
			
PB		LB	
			
PCl5 - Após 5 h de exposição a atmosfera de NaCl a 3.5%, 43 °C e 41% HR	PS24 - Após 24 h de exposição a atmosfera de H_2S a 1000 ppm, 21 °C e 53% HR	LCl5 - Após 5 h de exposição a atmosfera de NaCl a 3.5%, 43 °C e 41% HR	LS24 - Após 24 h de exposição a atmosfera de H_2S a 1000 ppm, 21 °C e 53% HR

Fig. 4.1 – Registo fotográfico digital da observação macroscópica das amostras de controlo. Caraterísticas de brilho e cor das suas superfícies.

Embora não muito significativas, registam-se diferenças de reação entre as amostras em Ag 999‰ e as em Ag 925‰; mais acentuada nestas últimas, o que se manifesta pelo maior escurecimento que exibem, se traduz na sua maior vulnerabilidade e se atribui à presença do cobre na liga.

A análise semiquantitativa relativa à refletância das amostras, com recurso ao histograma das suas imagens em modo CIE L*a*b*, permitiu a obtenção de caraterísticas colorimétricas por coordenadas, que se apresentam na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Caraterísticas de refletância das amostras. Resultados colorimétricos semiquantitativos, a partir das coordenadas CIE L*a*b* dos histogramas das suas imagens, no programa Adobe Photoshop® 7.

Características / Amostras Ag 999‰	L*				a*				b*			
	Média	Desvio padrão	Mediana	ΔL^*_{PB}	Média	Desvio padrão	Mediana	Δa^*_{PB}	Média	Desvio padrão	Mediana	Δb^*_{PB}
PB	233.4	5.26	233	**0**	129.1	0.95	129	**0**	139.5	1.12	139	**0**
PCl5	228.3	7.41	230	**-5.1**	128.4	1.07	128	**-0.7**	143.2	1.58	143	**+3.7**
PS24	186.1	4.65	186	**-47.3**	132.1	1.10	132	**+3.0**	145.3	1.24	145	**+5.8**
Amostras Ag 925‰				ΔL^*_{LB}				Δa^*_{LB}				Δb^*_{LB}
LB	227.6	5.14	227	**0**	129.3	0.86	129	**0**	139.9	1.07	140	**0**
LCl5	219.9	5.22	220	**-7.7**	129.2	0.85	129	**-0.1**	145.8	1.10	146	**+5.9**
LS24	175.9	4.55	176	**-51.7**	133.0	2.96	133	**+3.7**	148.5	1.74	149	**+8.6**

Calculadas as diferenças relativamente aos brancos, é possível verificar que, no que diz respeito à:

- Coordenada L*_luminosidade (ΔL^*_{PB} e ΔL^*_{LB}), todas as amostras evidenciam perda de brilho e escurecimento, de forma muito acentuada na PS24 e na LS24, sujeitas a atmosfera de H_2S em concentração muito elevada. Proporcionalmente e comparando as amostras sujeitas ao mesmo tipo de atmosfera, verifica-se que a LS24 escureceu mais em relação à PS24 (Δ -4.4) do que a LCl5 escureceu em relação à PCl5 (Δ -2.6). Tal relacionar-se-á com o tipo de camada de alteração, em termos de caraterísticas de cobertura da superfície, espessura e tom dos produtos formados, sabendo-se que os sulfuretos de prata são escuros e que os cloretos são claros, se ao abrigo das radiações visíveis e invisíveis, como foi o caso;

- Coordenada a*_vermelho-verde (Δa^*_{PB} e Δa^*_{LB}), as amostras PCl5 e LCl5, sujeitas a atmosfera de NaCl exibem um desvio no sentido da coloração verde, embora muito ligeiro, enquanto as amostras PS24 e LS24 se alteram mais no sentido da coloração vermelha;

- Coordenada b*_amarelo-azul (Δb^*_{PB} e Δb^*_{LB}), todas as amostras indicam valores que traduzem o seu amarelecimento. Ao contrário do que se passa com a coordenada L*, comparando as amostras sujeitas ao mesmo tipo de atmosfera, verifica-se que o amarelecimento da LS24 em relação à PS24 (Δ +2.8) não é muito díspare do amarelecimento da LCl5 em relação à PCl5 (Δ +2.2).

Considera-se que as colorações resultantes das alterações às coordenadas a* e b* estarão relacionadas com as diferentes espessuras das camadas de alteração e com a formação de cores de interferência, isto é, interferência entre a luz refletida das superfícies exterior e interior da camada: 10-100 nm, amarela, vermelha, azul, conforme Selwyn (2004: 137-8), Hacke, Carr & Brown (2004: 421) e Homem (2006: 100) e em global harmonia com os resultados dos estudos com recurso a verdadeiros colorímetros, como os de Ankersmit, Doménech-Carbó & Tennent (2004: 157-166) e os de Luxford & Thickett (2007).

4.3.2 – Micrografias e espetros EDS

Na Fig. 4.2 apresentam-se micrografias, com o SEM a operar em modo de SE, das morfologias das superfícies das amostras de controlo. Os resultados da microanálise por EDS de diferentes aspetos morfológicos, objetivando a identificação dos produtos de alteração formados, são apresentados nas Fig. 4.3 e 4.4, relativas às amostras de Ag 999‰ e Ag 925‰, respetivamente. Nelas, os espetros são acompanhados de micrografias com o SEM a operar em modo de BSE, para melhor perceção das zonas analisadas.

É possível observar que a rugosidade das superfícies, resultante da sua preparação, possui especial nitidez nas amostras LB e PB e esta evidencia deformação plástica por arrastamento, na forma de estrias, mais profunda do que a LB, em coerência com as suas diferentes caraterísticas de dureza.

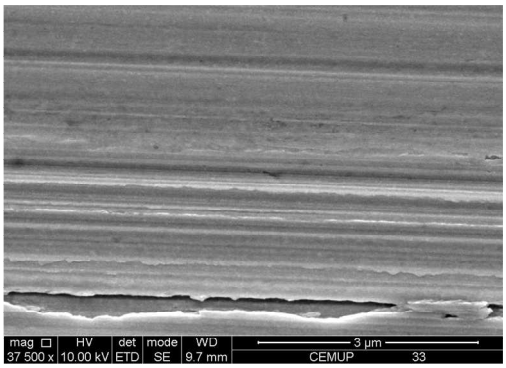
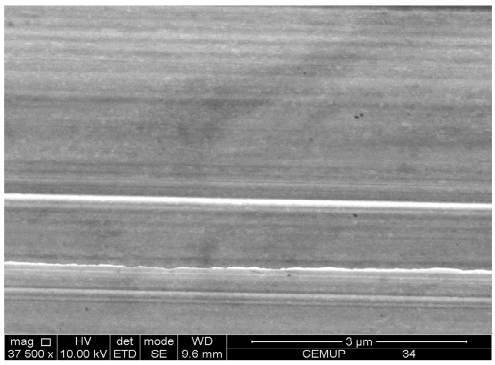
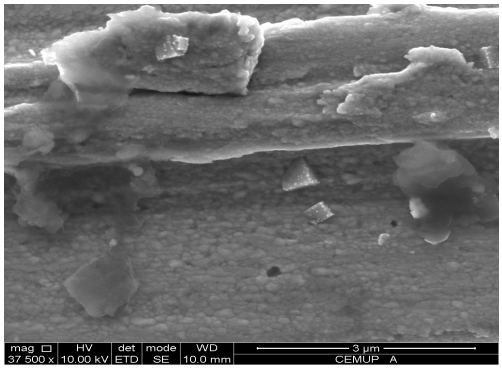
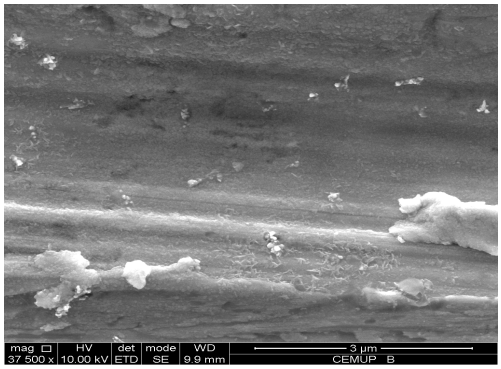
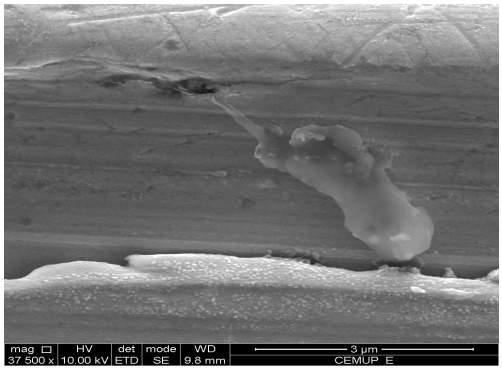
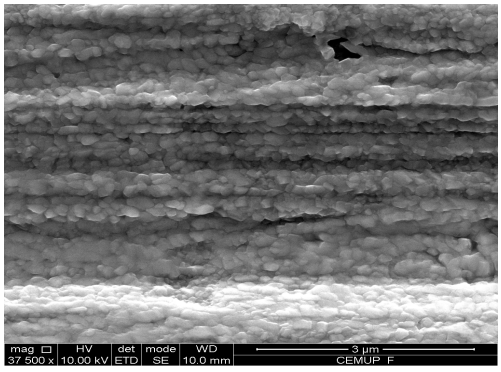
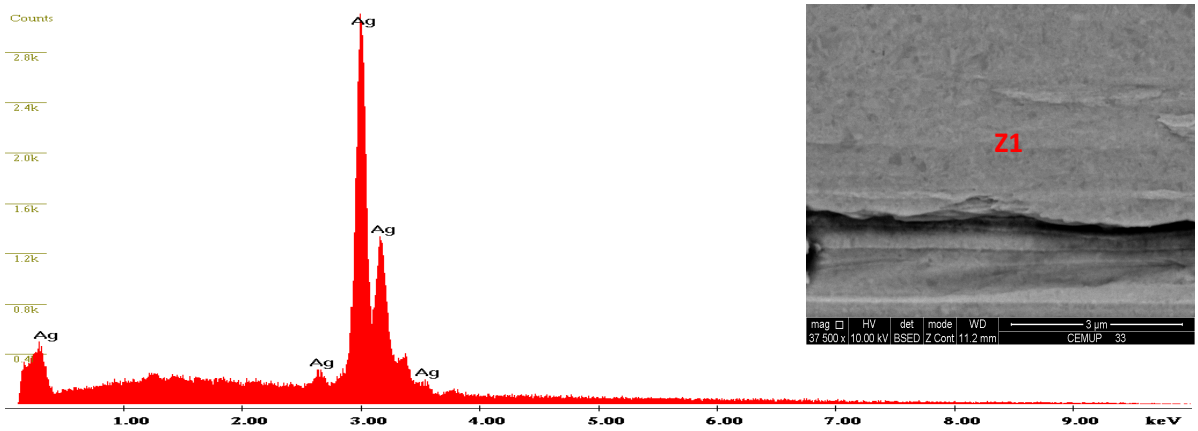
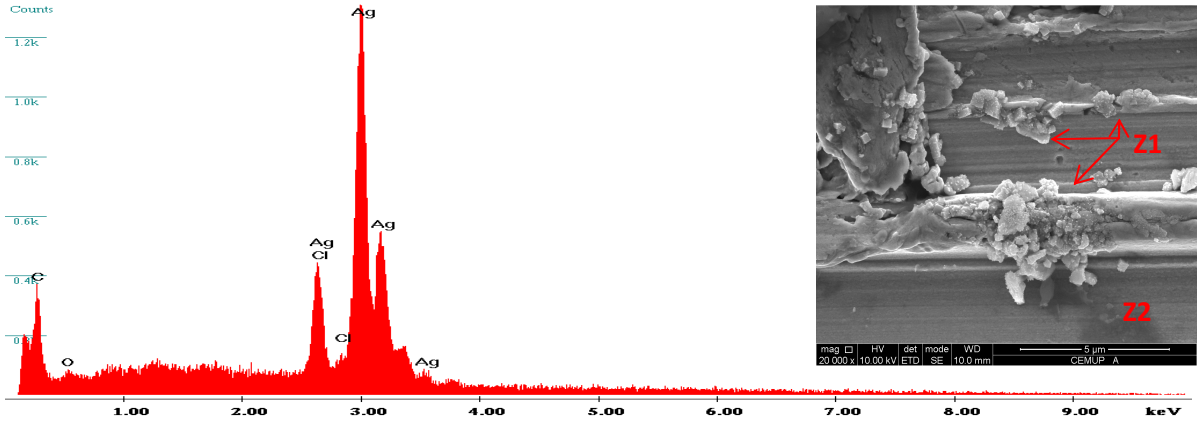
Ag 999‰	Ag 925‰
	
PB (X37500)	LB (X37500)
	
PCl5 – Após 5 h de exposição a atmosfera de NaCl a 3.5%, 43 °C e 41% HR (X37500)	LCl5 – Após 5 h de exposição a atmosfera de NaCl a 3.5%, 43 °C e 41% HR (X37500)
	
PS24 – Após 24 h de exposição a atmosfera de H_2S a 1000 ppm, 21 °C e 53% HR (X37500)	LS24 – Após 24 h de exposição a atmosfera de H_2S a 1000 ppm, 21 °C e 53% HR (X37500)

Fig. 4.2 – Micrografias, com o SEM em modo de SE, da morfologia das superfícies das amostras de controlo.

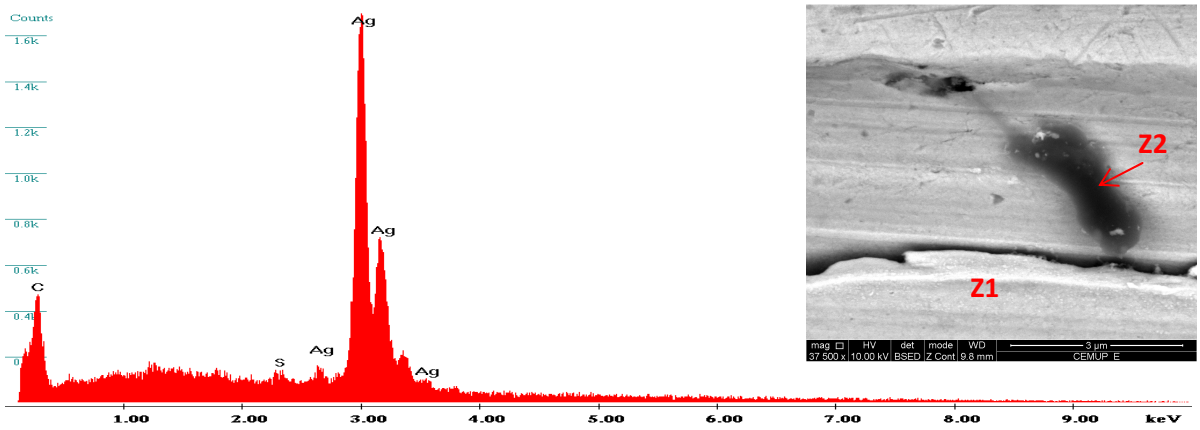
Ag 999‰



PB. Micrografia (X37500) e espetro EDS da **Z1**



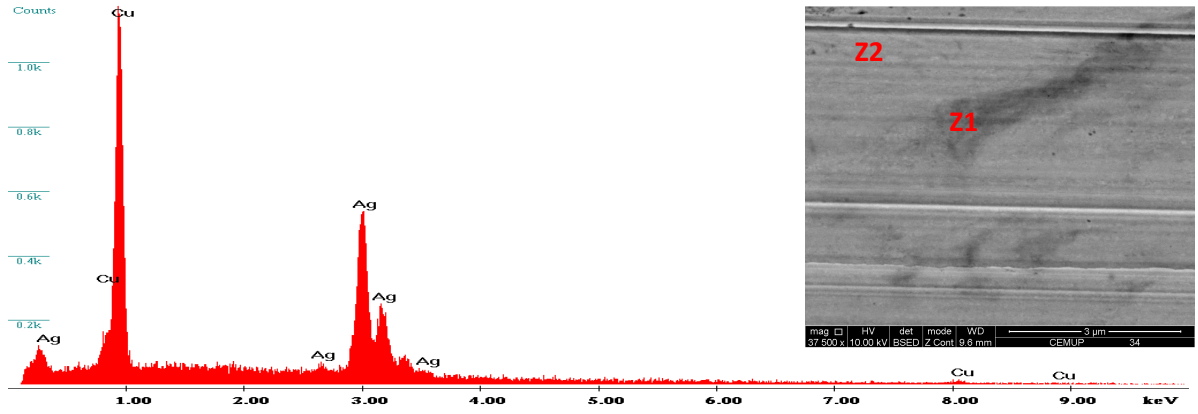
PCl5. Micrografia (X37500) e espetro EDS da **Z1**, evidenciando a formação de cloretos de prata, na presença de partículas orgânicas, **Z2**



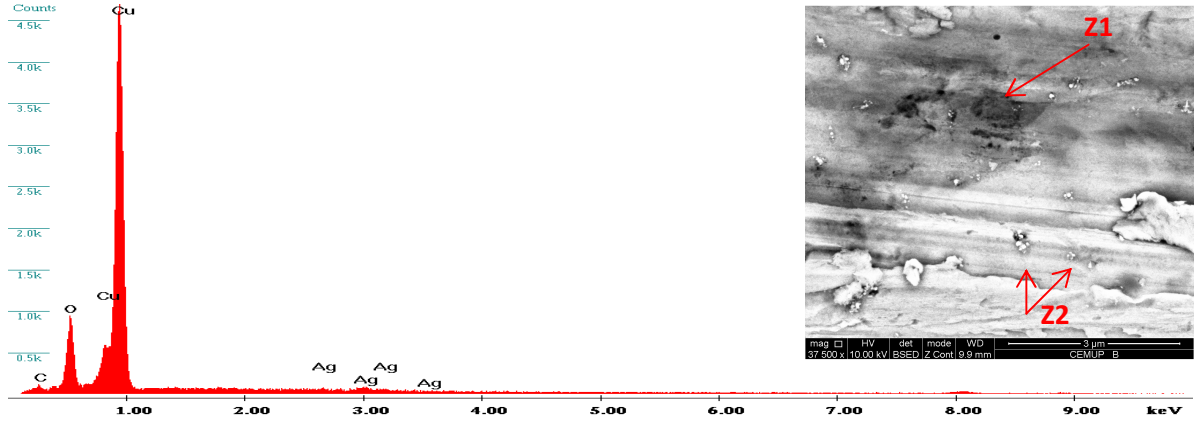
PS24. Micrografia (X37500) e espetro EDS da **Z1**, evidenciando a formação de sulfuretos de prata, na presença de partículas orgânicas, **Z2**

Fig. 4.3 – Microanálise elementar por EDS das superfícies das amostras de controlo em Ag 999‰ e respetivas micrografias, com o SEM em modo de BSE.

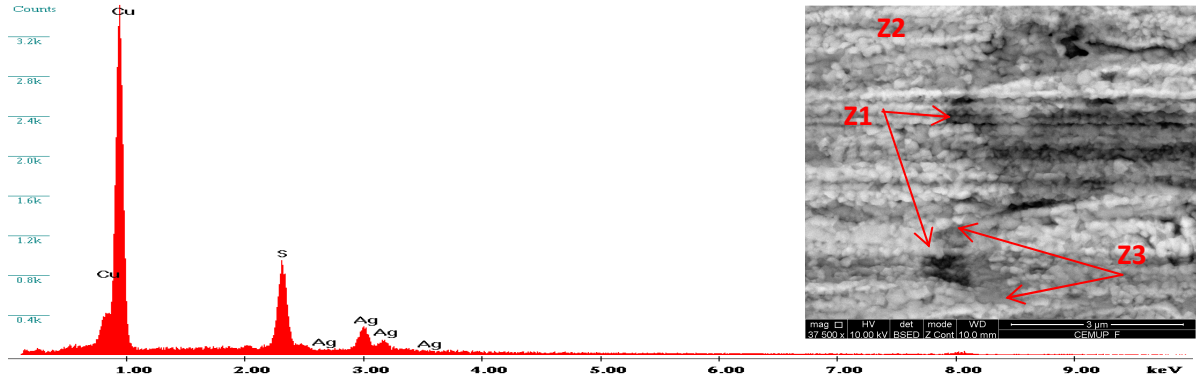
Ag 925‰



LB. Micrografia (X37500), onde é possível distinguir manchas escuras, correspondentes à fase α, rica em cobre, heterogeneamente disseminada pela prata, fase β, **Z2**. Espetro EDS da **Z1**



LCl5. Micrografia (X37500) e espetro EDS da **Z1**, evidenciando a formação de óxidos de cobre na presença de partículas orgânicas e na vizinhança de cloretos de prata, **Z2**



LS24. Micrografia (X37500) e espetro EDS da **Z1**, evidenciando a formação de sulfuretos de cobre, na vizinhança de sulfuretos de prata, **Z2**, e/ou diferentes sulfuretos de prata e cobre, **Z3**

Fig. 4.4 – Microanálise elementar por EDS das superfícies das amostras de controlo em Ag 925‰ e respetivas micrografias, com o SEM em modo de BSE.

4.3.2.1 – Contaminações de referência

Considera-se importante realçar e ter como referência a presença de contaminações, inevitáveis, nas superfícies estudadas:

- Partículas inorgânicas e residualmente, apenas na PCl5. Apesar dos cuidados na lavagem durante a preparação, detetaram-se partículas de SiC cravadas na superfície da amostra, Fig. 4.5, o que suscita a reflexão sobre como ultrapassar esta dificuldade que é reportada por vários investigadores, na medida em que os resíduos dos vários processos de preparação/polimento são muito tenazes e difíceis de remover, mesmo após repetição das lavagens, tal como Wharton, Maish & Ginell (1990) alertam e vários estudos confirmam e debatem, como os de Wadsak *et al.* (2000), Kleber *et al*. (2002), Dowsett *et al*. (2005), Palitsin *et al.* (2006) ou Awad, Abdel Ghany & Dahy (2010). Kleber, Hilfrich & Schreiner (2007) chegam mesmo a admitir que tiveram de desistir de qualquer método de preparação da sua amostra de prata pura, substituindo-a por um cristal de quartzo revestido a prata;

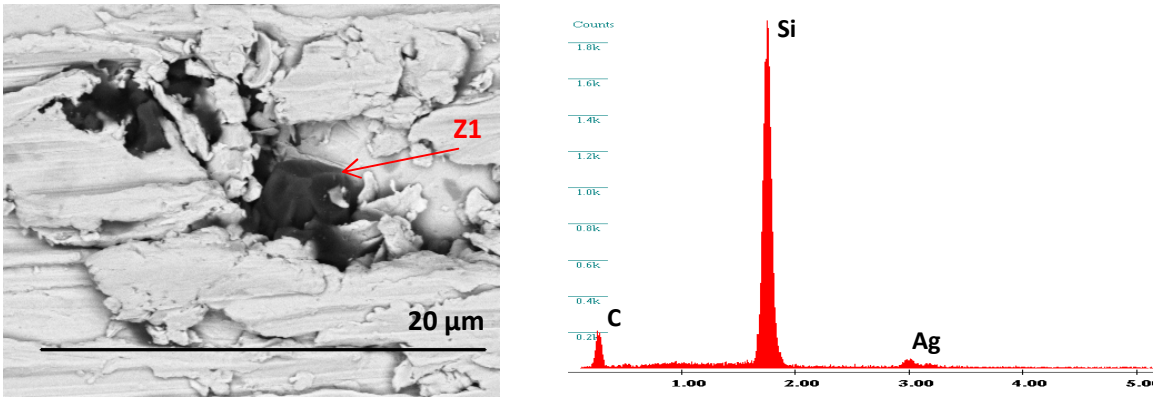


Fig. 4.5 – Micrografia, em modo BSE, de partículas de SiC detetadas na amostra PCl5, em zona de rugosidade e junto a partículas de natureza orgânica. Espetro EDS da partícula de maior dimensão, **Z1**.

- Partículas orgânicas, especialmente em zonas de rugosidade, apenas nas amostras sujeitas aos ensaios. Não foram detetadas na PB nem na LB pois a sua preparação foi imediatamente seguida de inserção no sistema de HV do SEM. Apesar das várias réplicas de ensaios, não foi possível eliminar tal contaminação. O mesmo problema reportam Dowsett *et al*. (2005) e Palitsin *et al.* (2006). Andryushechkin, Eltsov & Shevlyuga (1999) realizam as suas

experiências em câmaras de UHV e, ainda assim e após vários ciclos de bombardeamento iónico com argon (1 keV) seguido de recozimento a 850 °K para limpeza da superfície, registam concentrações de contaminação de O, S e C de cerca de 1%. De facto, mesmo em contextos de UHV, a contaminação de carbono é conhecida desde 1967 e é até frequente o aumento da sua concentração dentro do espetrómetro sobre superfícies, quer de materiais condutores (SHARMA, DIBONA & WIEGAND, 1982) quer isolantes, poliméricos, o que leva a que a energia de ligação do C 1s (285.0 ± 0.2 eV) seja, muitas vezes, usada como energia de referência (BRIGGS, 1990: 438; SEAH, SWIFT & SHUTTLEWORTH, 1990: 543).

Trata-se de material rico em compostos de carbono que constituem o designado aerossol carbonoso ou carbonáceo. Foi graças aos estudos de Novakov, Chang & Harker (1974) que este tipo de aerossol ganhou importância e que foi sendo aceite pela comunidade científica como comum na atmosfera, admitindo-se o seu impacte significativo no aquecimento global do planeta. Não obstante ter sido um dos últimos poluentes a ser investigado pela comunidade contemporânea, já Faraday (1908: 159) chamava cientificamente a atenção para o problema da produção de carbono a partir da combustão incompleta de combustíveis contendo carbono e sabe-se que terá sido dos primeiros poluentes a ser reconhecido como tendo consequências ambientais significativas. Pelo menos em Inglaterra, a partir de Brimblecombe (1976; 1978; & BOWLER, 1992), é possível fazer recuar a sua história ao século XIII e até mesmo ao Império Romano.

De acordo com Penner & Novakov (1996), os aerossóis carbonáceos podem ser primários ou secundários, dependendo das suas fontes e mecanismos de formação. Os primários, produzidos por combustão, são também conhecidos vulgarmente por fuligem ou por fumo, no passado e associado à queima de carvão. A fuligem, preta, possui: (i) uma componente orgânica, designada por carbono orgânico, composta por um grande número de compostos individuais, a maioria dos quais solúvel num solvente orgânico; e (ii) uma componente que é insolúvel nos solventes orgânicos e resistente à oxidação a temperaturas inferiores a 400 °C, designada por carbono negro ou por carbono elementar ou grafítico. A principal fonte antropogénica de carbono orgânico e de carbono negro é a combustão incompleta dos combustíveis fósseis e de biomassa e as principais fontes naturais são as emissões a partir da

vegetação (carbono orgânico) e os fogos naturais (carbono orgânico e carbono negro). Para além da componente primária, a matéria orgânica dos aerossóis carbonáceos contém uma componente secundária produzida na atmosfera por conversão de gás-partícula de gases e vapores precursores e a formação de novas partículas resulta de mecanismos de nucleação e de condensação dos compostos sobre partículas pré-existentes; enfim, um filme líquido no qual se encontram dissolvidos vários hidrocarbonetos.

Para Odum *et al.* (1997) e Griffin *et al*. (1999), estes aerossóis orgânicos secundários (AOS) contribuem com uma fração significativa para a matéria particulada fina; de 50 a 80% em regiões poluídas, conforme os estudos de Turpin & Huntzicker (1995). Os de Odum *et al.* (1996) indicam que, apesar dos compostos orgânicos voláteis antropogénicos poderem ser oxidados para formar matéria particulada, só os compostos aromáticos produzem quantidades significativas de aerossóis estimando que, num ambiente urbano, a oxidação de 1 Kg de compostos aromáticos contribua para a formação de 30 g de partículas.

Embora o carbono orgânico constitua uma grande fração do aerossol urbano (NOVAKOV, 1982: 19), a importância relativa das fontes de aerossol orgânico primário e secundário tem sido muito disputada e a distinção entre os dois tipos não é simples (CHU & MACIAS, 1981; TURPIN & HUNTZICKER, 1995). As suas dimensões médias, em geral associadas ao diâmetro aerodinâmico equivalente, permitem a sua integração no grupo das PM_{10} e das $PM_{2.5}$, embora os estudos de Turpin & Huntzicker (1995) indiquem que os secundários são maioritariamente encontrados no modo de acumulação de 0.1-1.0 μm. Assim, considera-se que as amostras em estudo fornecem dados de referência também do ponto de vista da qualidade do ar do Porto e do contaminante de tipo aerossol carbonáceo, na medida em que é possível identificar exemplares de partículas, tanto de PM_{10} [Fig. 4.6 (a), (a_1) e (a_2)] como de $PM_{2.5}$ [Fig. 4.6 (b) e (c)]. Entre estas, a (c) apresenta caraterísticas que parecem permitir a sua integração na fração dos AOS, em sintonia com o descrito por Turpin & Huntzicker (1995), Odum *et al.* (1997) e Griffin *et al*. (1999).

A identificação precisa das espécies presentes nestes aerossóis atmosféricos é de grande complexidade, não é possível pelas técnicas analíticas de que se fez uso nem é objetivo

deste estudo. Não obstante, é admitida a presença dos compostos que predominam nas atmosferas urbanas, que, de acordo com Alves, Carvalho e Pio (2002), são os de origem pirogénica e petrogénica, com relevo para os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, constituintes cíclicos associados às emissões dos veículos motorizados, ácidos *n*-alcanóicos e ácidos dicarboxílicos alifáticos, não excluindo espécies oxigenadas e derivados terpénicos, caraterísticos de vegetação e em fração maioritária nas áreas rurais e florestais.

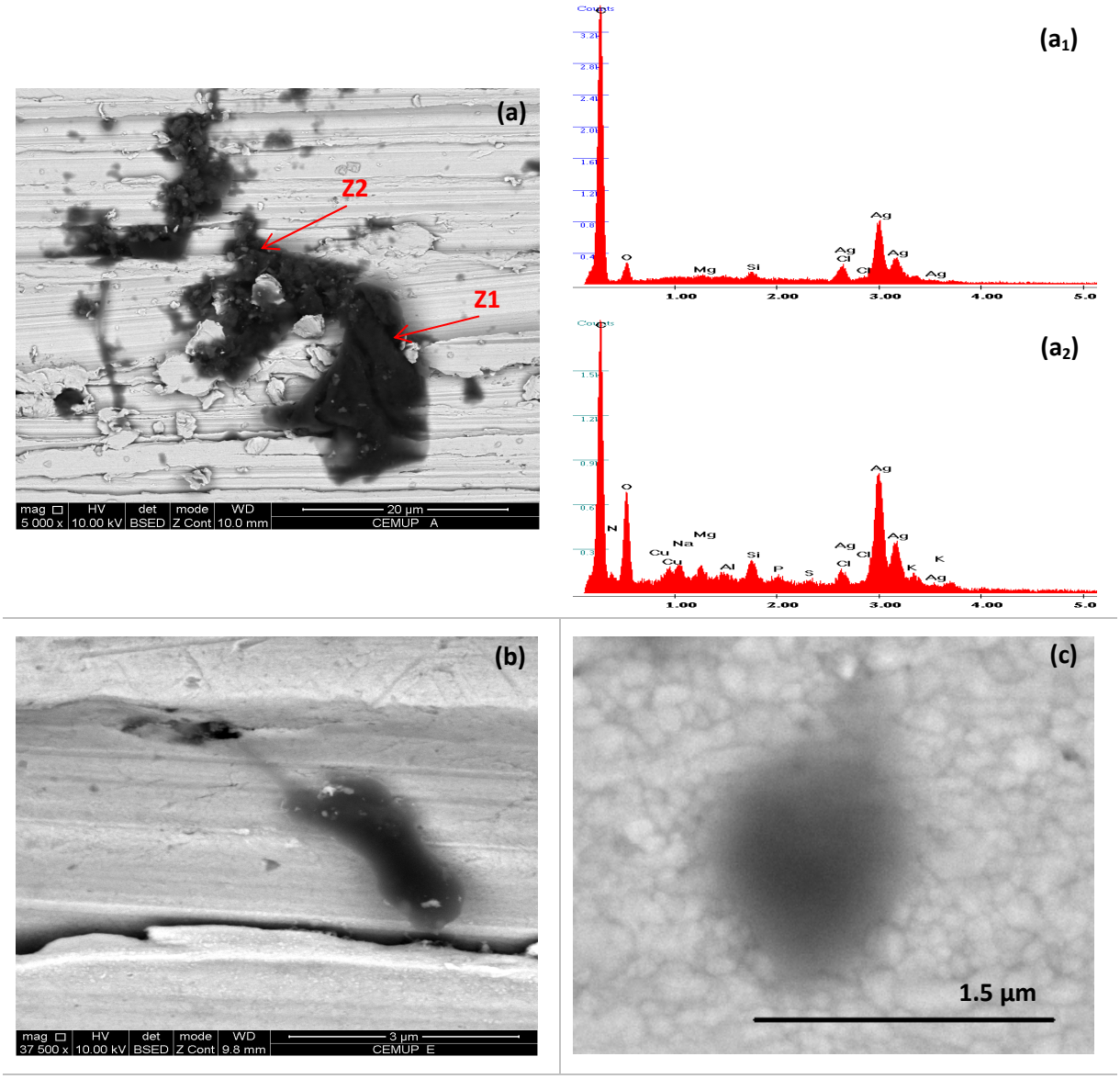


Fig. 4.6 – Micrografia, em modo BSE, de partículas detetadas nas amostras sujeitas aos ensaios: (a) Exemplar de PM_{10} (amostra PCl5_escala 20 µm); (a_1) Espetro EDS da zona central da partícula em (a), **Z1**; (a_2) Espetro EDS da extremidade da partícula em (a), **Z2**; (b) Exemplar de $PM_{2,5}$ (amostra PS24_escala 3 µm); (c) Exemplar de $PM_{2,5}$ (amostra PCl5).

4.3.2.2 – Reações das amostras à atmosfera de cloreto de sódio

A investigação relativa à formação de AgCl sobre prata data, pelo menos, da década de 70 do século XX (KATAN, SZPAK & BENNION, 1974; ROVIDA & PRATESI, 1975) e é muito abundante, dado o interesse pela sua aplicação em vastos campos da indústria. No entanto, subsiste alguma falta de entendimento quanto ao mecanismo de nucleação e crescimento das suas camadas. O modelo mais consensual [Birss & Smith (1987); Wu *et al.* (1992); Jović, Jović & Dražić, (1995); Hecht & Strehblow (1997); Andryushechkin *et al*. (1998)] propõe: (i) uma primeira etapa, de formação de uma monocamada de AgCl bidimensional por processo de adsorção-dessorção, a partir da adsorção de aniões de cloreto; e (ii) uma segunda etapa, de nucleação tridimensional de AgCl e subsequente processo de crescimento de grãos.

Nas Fig. 4.7 e 4.8 representam-se morfologias do que se consideram ser estádios evolutivos do processo de nucleação e crescimento dos grãos e filmes de AgCl na superfície das amostras PCl5 e LCl5, respetivamente. Perante a exposição às mesmas condições, as duas amostras manifestam reações diferenciadas, o que resultará da sua natureza e caraterísticas inerentes.

No caso da amostra PCl5, Fig. 4.7, a partir da prata pura policristalina, PB (a), observa-se, em (b), que os cristais aumentam a sua largura e altura médias, adquirindo uma geometria arredondada, e a rugosidade da superfície aumenta, o que está em harmonia com os resultados obtidos por Kleber, Hilfrich & Schreiner (2007). Em termos de caraterização elementar da superfície (10 keV), o EDS detetou apenas Ag e C. Em (c) observa-se o que parece ser uma fase de transição, em que as formas são menos bem definidas por aparente processo de coalescência, o que respeita o descrito por Kashchiev (2000: 130), e assiste-se à nucleação heterogénea 3D de partículas de AgCl, de morfologia granular esférica/oblonga e de modo não-contínuo, tal como observado também por Katan, Szpak & Bennion (1974) e Ha & Payer (2011). A micrografia em (d) ilustra a formação de aglomerados de grânulos de AgCl de maiores dimensões, tendendo a organizar-se estrutural e morfologicamente e a concentrar-se em locais de defeitos ao longo das estrias resultantes da preparação, por abrasão, da superfície. Estádios de mais acentuado crescimento registam-se em (e) e em (f), onde é possível distinguir, apenas analiticamente, o crescimento de AgCl junto a cristais de

NaCl, em zonas de microfissura da superfície da Ag, em estrias. O contexto parece permitir inferir a penetração de iões cloreto através das microfissuras e formação subsequente de AgCl que, estruturalmente, começa a adotar a mesma morfologia do NaCl; cubo de face centrada, em harmonia com Smyth & McCormick (1995: 9). Este tipo de reação aponta para um enquadramento semelhante ao de Wu *et al.* (1992), que defendem a formação 3D de ilhas de AgCl rodeadas de prata metálica e propõem a interação do cloro com a prata através da sua superfície defeituosa.

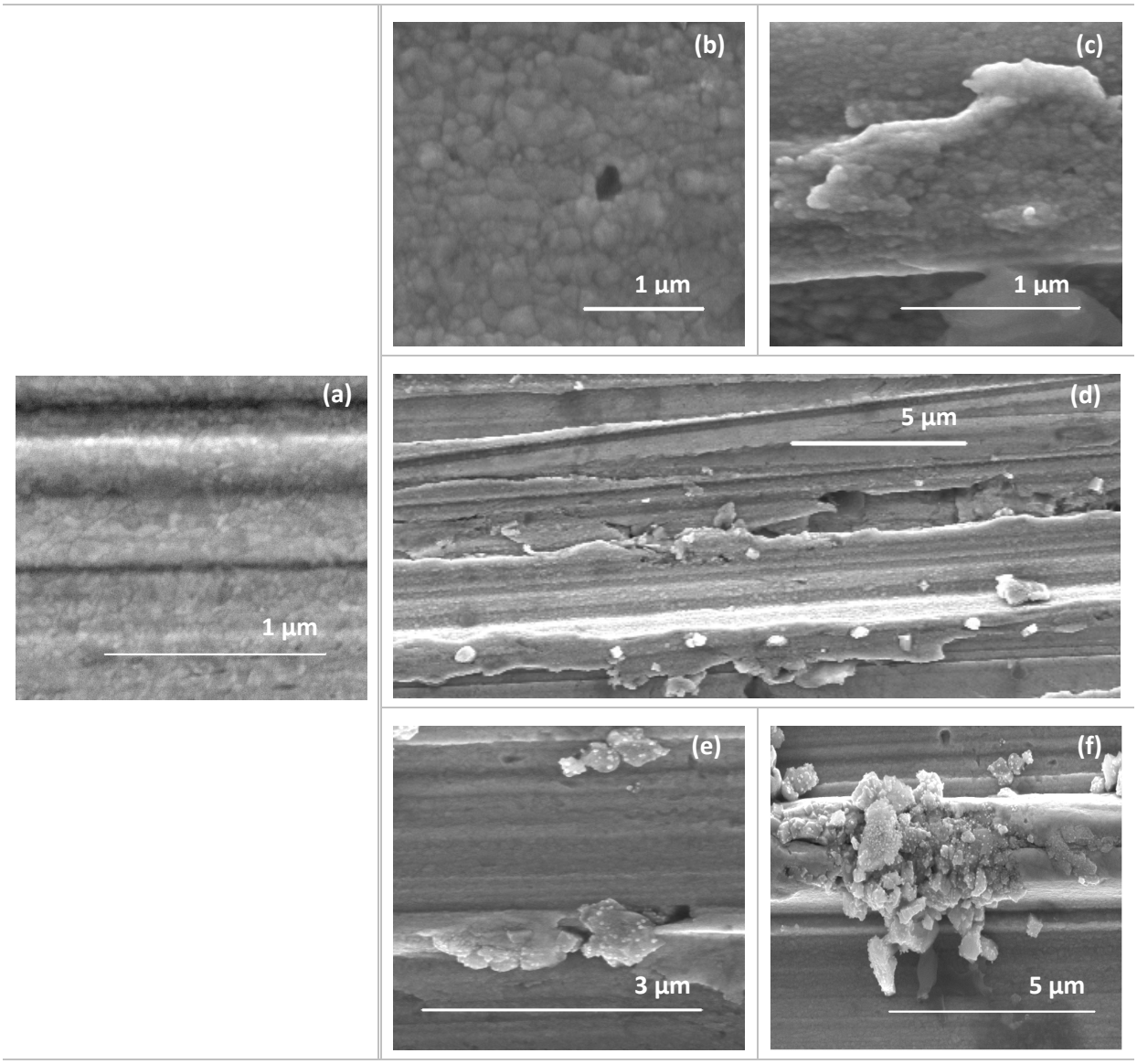


Fig. 4.7 – Micrografias, em modo SE, da superfície da amostra de controlo negativo, PB, (a) e da superfície da amostra PCl5 ilustrando diferentes morfologias associadas à nucleação de AgCl e crescimento de filme [(b), (c), (d), (e) e (f)].

Relativamente à PCl5, a amostra LCl5, Fig. 4.8, apresenta nucleação e filme de AgCl com caraterísticas distintas, em termos quer de morfologia quer de crescimento quer, ainda, de dispersão pela superfície. Em comum, a sua descontinuidade. A partir da superfície limpa da liga, LB (a), parece ocorrer inicialmente (b) a nucleação heterogénea de nanométricos agregados 3D em forma de calote hemisférica/esférica, que promovem o aumento da rugosidade da superfície e crescem aleatoriamente, à semelhança do reportado por Burstein & Misra (1983b), Andryushechkin *et al.* (1999b) e Bozzini, Giovannelli & Mele (2007). A proximidade e contacto entre si promovem a sua coalescência e a sua forma alonga-se. Elementarmente, o EDS (10 keV) permitiu a deteção apenas de Ag, Cu e C. Em (c), verifica-se o crescimento, aparentemente gemelar, destes agregados, lateralmente e em altura, evoluindo para uma morfologia estrelada, a partir da qual se forma uma partícula esférica/oblonga de AgCl, semelhante à da Fig. 4.7 (c). Sobre ela, empilha-se outra e outra, originando uma pilha de partículas globulares em forma de cacho de uva. Embora a formação de partículas esféricas/oblongas esteja em harmonia com os resultados obtidos tanto por Katan, Szpak & Bennion (1974) como por Ha & Payer (2011), não se encontraram paralelos nem para a morfologia de pilhas/cachos de partículas nem para a antecessora morfologia estrelar. Em (d), pode verificar-se que as pilhas/cachos de partículas se localizam na superfície com alguma equidistância e, em (e) e (f), dão origem a múltiplos agregados com hábito cristalino cúbico incipiente, que parecem emergir da superfície e se disseminam por ela homogeneamente, em termos de dimensões e distância entre si, independentemente da existência ou não de estrias de abrasão. De realçar, no entanto, a existência de zonas bem demarcadas onde estes agregados não se desenvolvem e que correspondem à fase α da liga, domínio do cobre. É nas zonas entre a fase α e β que, pontualmente, se localizam as partículas esféricas/oblongas de AgCl em nucleação e as pequenas pilhas/cachos apresentados em (c) e (d).

A reação do cobre presente na liga resultou na sua alteração para a aparente forma de óxido (Fig. 4.4), em global sintonia com o reportado por Wadsak *et al.* (2000), Kleber *et al.* (2002) e Kleber, Hilfrich & Schreiner (2007), ou potencial hidróxido, o que é coerente com as energias de Gibbs padrão de formação para as espécies de cobre em causa, apresentadas na Tabela 4.3. Não obstante, não foram detetadas evidências de cloretos de cobre.

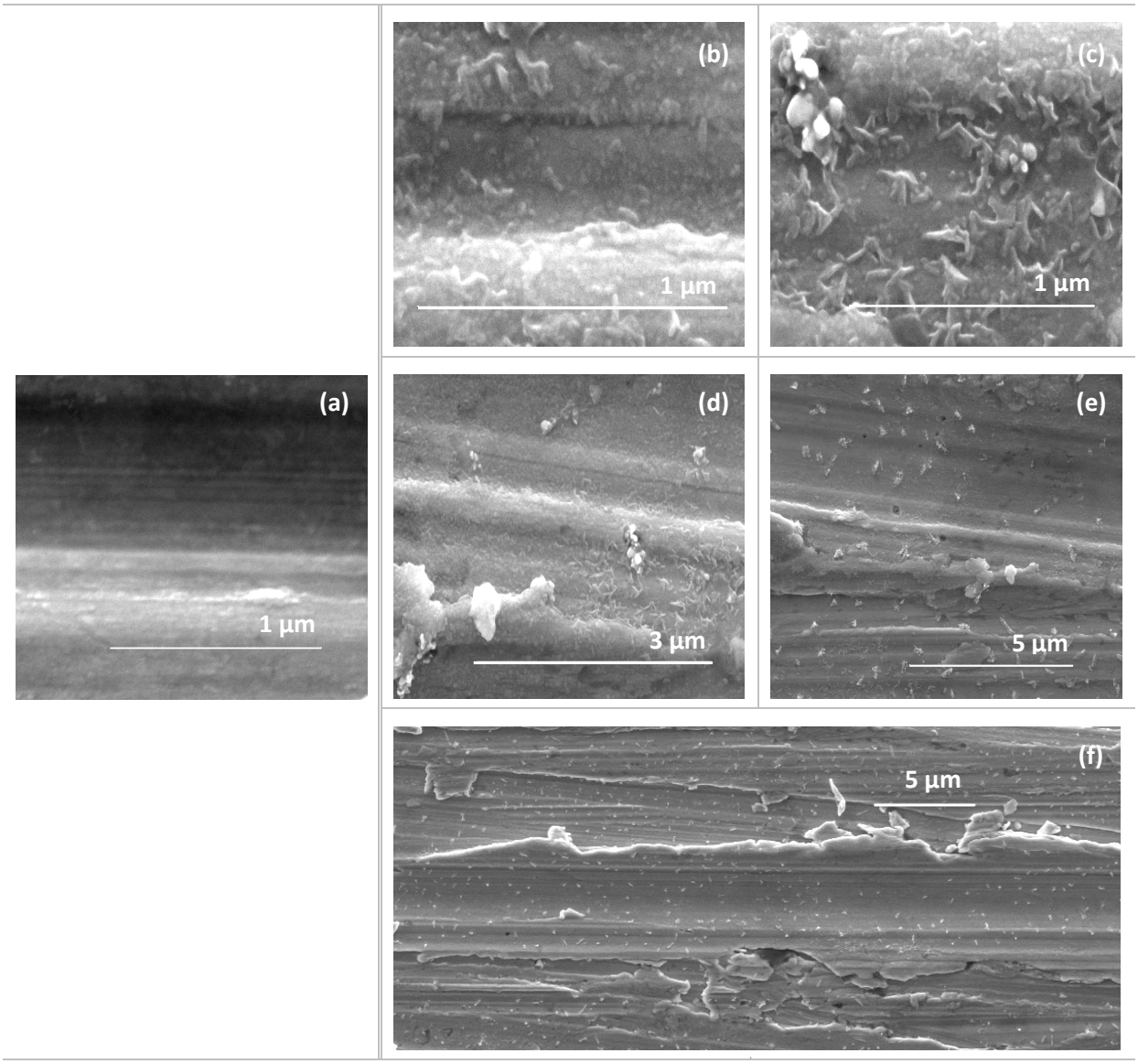


Fig. 4.8 – Micrografias, em modo SE, da superfície da amostra de controlo negativo, LB, (a) e da superfície da amostra LCl5 ilustrando diferentes morfologias associadas à nucleação de AgCl e crescimento de filme [(b), (c), (d), (e) e (f)].

Pode concluir-se que a adição de cobre à prata, interfere nas caraterísticas de reação da liga: (i) ao aumentar a sua dureza, reduz a densidade de defeitos da superfície e, assim, o número de sítios ativos de nucleação preferencial, promovendo uma disseminação mais homogénea do AgCl; (ii) ao reagir mais rapidamente do que a prata, retarda o índice de crescimento dos cristais de AgCl, que apresentam, sob as mesmas condições de exposição, dimensões médias muito inferiores às observadas na prata pura.

Tabela 4.3 – Energia de Gibbs padrão de formação para as espécies de cobre com interesse para os sistemas em estudo.

Espécie	ΔG°_{f} (kJ/mol)	Espécie	ΔG°_{f} (kJ/mol)
Cu^{2+}	65.52	CuO	-129.7
Cu^{+}	50.00	Cu_2O	-149.0
Cu	0	$CuCl_2$	-157.7
CuS	-53.7	$Cu(OH)_2$	-373.0
Cu_2S	-86.2	$CuSO_4$	-662.2
CuCl	-119.9	$CuSO_4.5H_2O$	-1880.04

Fonte: A partir de Dean (1999: 6.91).

É de realçar que o feixe de eletrões primários induz alterações na morfologia do AgCl formado na superfície das amostras. O efeito de dano é observável em contínuo e é acompanhado pela diminuição do pico EDS do Cl; tanto mais quanto maior a densidade da corrente e o tempo de exposição. Na Fig. 4.9, relativa à amostra PCl5, é evidente o caráter destrutivo do feixe de eletrões primários, à semelhança do reportado por Andryushechkin *et al.* (1999a).

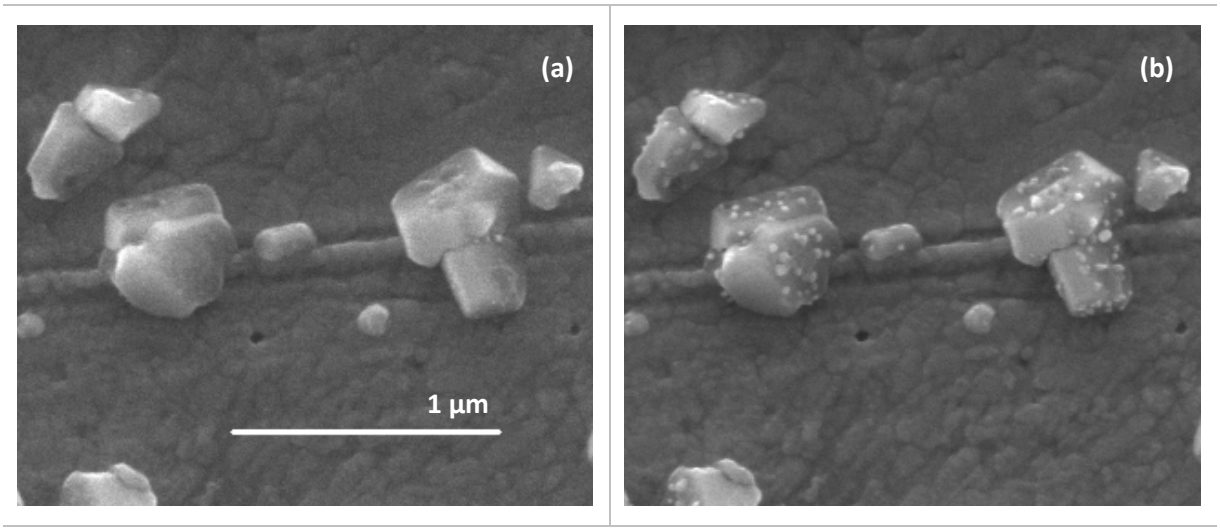


Fig. 4.9 – Micrografias, em modo SE, de detalhe da superfície da amostra PCl5, ilustrando a alteração ocorrida nos cristais de AgCl após exposição a feixe de eletrões primários (10 keV): (a), uma passagem, para obtenção de imagem; (b) após 30 s de acumulação de energia, para obtenção de espetro EDS.

Parece ser possível inferir um processo de sublimação do AgCl, cujas formas cristalinas perdem definição à superfície e nela se evidencia a presença de múltiplas partículas esféricas/oblongas.

Por outro lado, é ainda observável um aumento, embora discreto, da rugosidade da superfície da prata policristalina, em que os espaços entre os seus cristais, se apresentam um pouco mais profundos, o que permite ponderar a possibilidade de ocorrência de sublimação de algo presente, mas não detetável/identificável por SEM-EDS. Poderá, eventualmente, tratar-se de camada aquosa formada em função das condições de HR dos ensaios (41%), com cerca de 2 monocamadas de acordo com a Fig. 2.3, salina e onde possa existir o complexo iónico aquoso $AgCl_2^-$.

É igualmente de realçar a porosidade das amostras; tanto das de controlo negativo como das sujeitas a ensaios. Neste caso e relativamente à amostra LCl5, verifica-se, na Fig. 4.10, que a porosidade tende a ser diminuída pelo processo de nucleação e crescimento lateral dos pequenos agregados apresentados na Fig. 4.8.

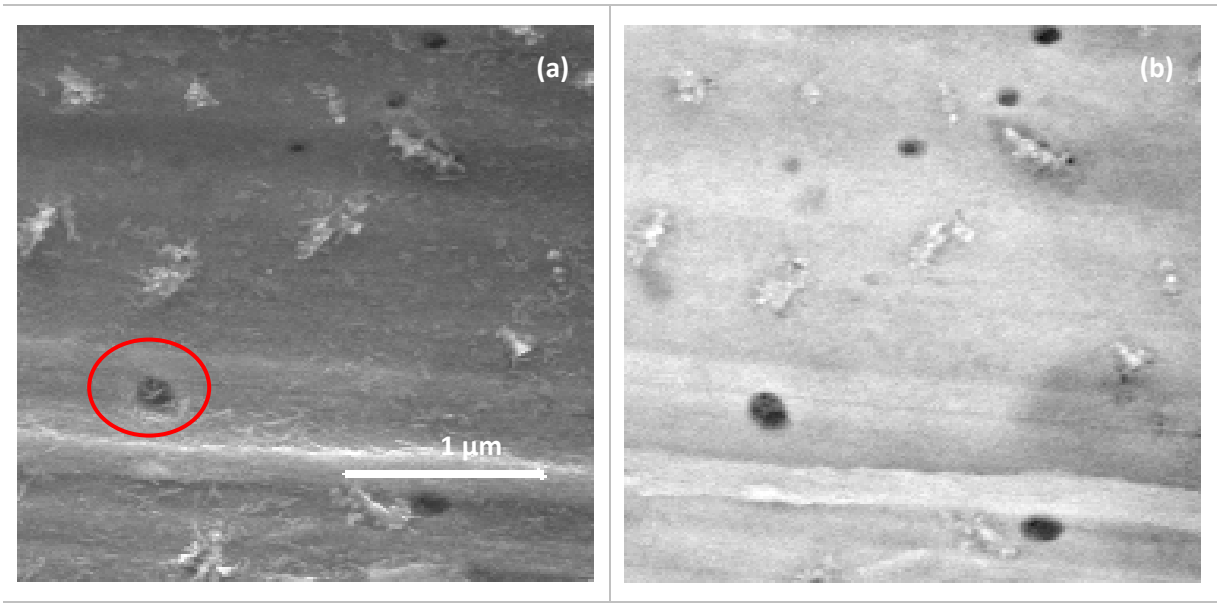


Fig. 4.10 – Micrografias de detalhe da superfície da amostra LCl5, demonstrando a porosidade da superfície e assinalando a sua colmatação através do crescimento de filmes: (a) em modo SE; (b) em modo BSE.

4.3.2.3 – Reações das amostras à atmosfera de sulfureto de hidrogénio

Nas Fig. 4.11 e 4.12, apresentam-se os resultados da interação das amostras PS24 e LS24, respetivamente, com o H_2S da atmosfera dos ensaios e as morfologias das espécies minerais formadas, relacionando-se com o seu processo de nucleação e crescimento de filmes. Tal como nos ensaios em atmosfera de NaCl, também neste contexto as amostras manifestam reações diferenciadas, em resultado da sua natureza e caraterísticas inerentes.

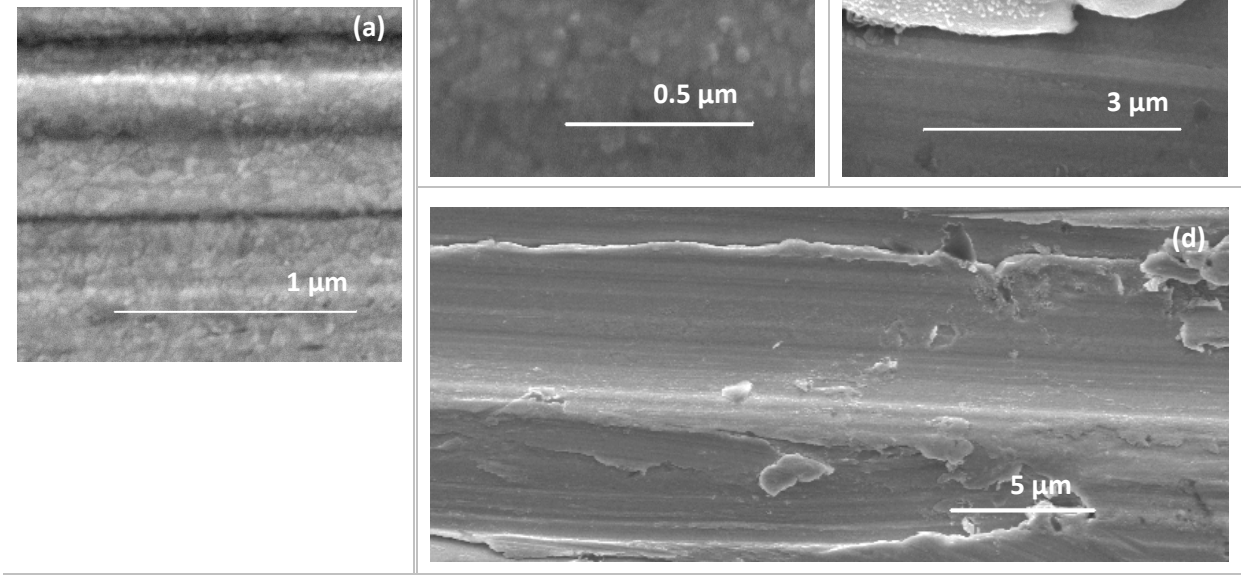


Fig. 4.11 – Micrografias, em modo SE, da superfície da amostra PB, (a) e da superfície da amostra PS24, ilustrando diferentes morfologias associadas à nucleação de Ag_2S e crescimento de filme [(b), (c) e (d)].

No caso da amostra PS24, Fig. 4.11, a partir da prata pura policristalina, PB (a), observa-se, em (b), a nucleação heterogénea de nanométricos (diâmetro médio de 55 nm) agregados 3D em forma de calote hemisférica/esférica que coalescem e se disseminam aleatoriamente pela superfície, em (c) e (d), aumentando a rugosidade; sulfureto de prata, Ag_2S, previsivelmente, acantite.

A morfologia dos filmes de sulfureto de prata não tem beneficiado de investigação dedicada

e aprofundada, mas conhecem-se os diferentes tipos de cristais que pode exibir, a partir dos estudos de Fischmeister & Drott (1959), de Drott (1960) e de Kleber *et al.* (2008). Apesar da elevada dose de exposição, os resultados obtidos nos ensaios estão em harmonia com o que Fischmeister & Drott (1959) designam por estádio inicial de nucleação e crescimento à temperatura ambiente, não se registando evidências da formação de cristais em forma de agulha, típicos de um segundo e terceiro estádios. No caso da amostra LS24, Fig. 4.12, a sua taxa de reação é substancialmente mais acentuada.

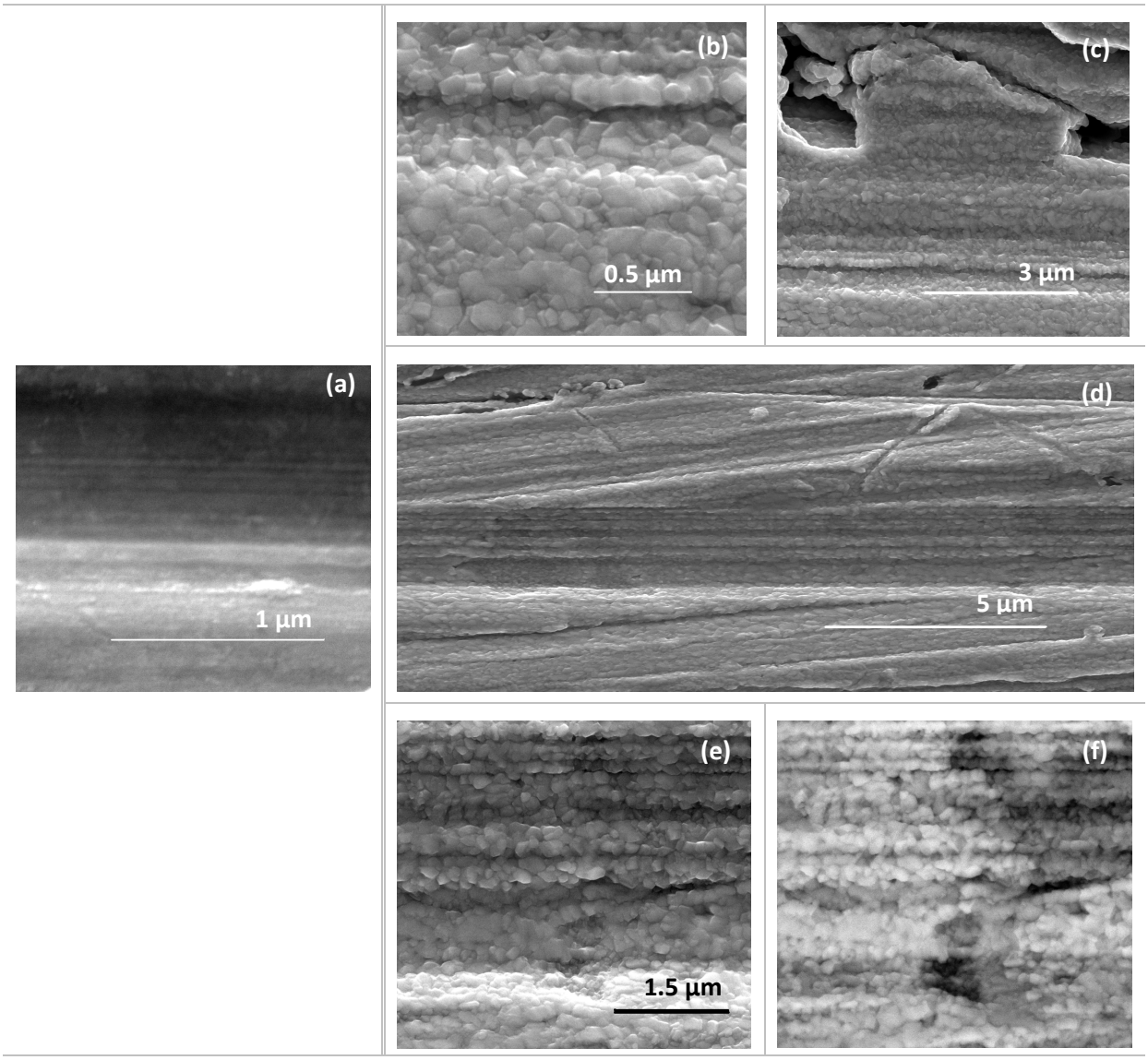


Fig. 4.12 – Micrografias, em modo SE, da superfície da amostra LB, (a) e da superfície da amostra LS24 exibindo diferentes morfologias associadas à nucleação de Ag_2S e crescimento de filme [(b) e (c)], de sulfuretos de cobre e sulfuretos de prata e cobre e crescimento do filme [(d), (e) e, em modo BSE, (f)].

A partir da superfície limpa da liga, LB (a), observa-se, em (b), a formação de cristais com aparente hábito cristalino monoclínico, de dimensões variadas, mas atingindo larguras máximas de cerca de 150 nm, formando um filme que se dissemina homogeneamente por toda a superfície, tendendo a preencher espaços e a uniformizar irregularidades, observável em (c) e (d); Ag_2S, acantite. Em (d), denunciam-se zonas correspondentes à fase α da liga, domínio do cobre; mais escuras e com cristais de aparentes diferentes dimensões. Estas diferenças são mais visíveis em (e) e em (f), onde é possível identificar, elementarmente por EDS, a existência de sulfuretos de cobre e sulfuretos de prata e cobre na vizinhança do Ag_2S (Fig. 4.4), o que é termodinamicamente coerente com as energias de Gibbs padrão de formação para as espécies de prata, apresentadas na Tabela 2.14.

Atendendo complementarmente às propriedades cristalográficas das espécies minerais em causa, nomeadamente de volume, densidade e estrutura, apresentadas na Tabela 4.4, considera-se que, em (f): (i) os cristais mais claros, correspondem ao Ag_2S, acantite; (ii) os cristais mais escuros e de menor dimensão, podem corresponder ao CuS, covelite; (iii) os cristais de tom cinzento escuro podem corresponder ao Cu_2S, calcocite; e (iv) os cristais de diferentes tons cinzentos claros podem corresponder a um ou vários sulfuretos de prata e cobre do tipo dos apresentados na Tabela 4.5, uma vez que a sua presença (com exceção da mckinstrite) foi detetada em nielo.

Tabela 4.4 – Propriedades cristalográficas selecionadas para as espécies minerais de sulfuretos com interesse para o sistema em estudo.

Propriedade / Espécie	**Vol. unit. cél. ($Å^3$)**	**Vol. molar (cm^3)**	**Densidade (calc.) (mg/m^3)**	**Sist. cristalino**
CuS - Covelite	203.68	20.447	4.676	Hexagonal
Cu_2S - Calcocite	2190.9	27.491	5.789	Monoclínico
Ag_2S - Acantite	227.45	34.248	7.236	Monoclínico

Fonte: A partir de Smyth & McCormick (1995: 9).

O contexto promove a reflexão quanto à capacidade de progressão do Ag_2S, mas não permite confirmar a sua capacidade para se sobrepôr a outras superfícies, tal como

reportam Egan & Mendizza (1960), sobre a camada de ouro de uma prata dourada, e Van Langh, Ankersmit & Joosten (2004: 137), sobre camada de sulfureto de cobre, por sua vez sobre liga de prata:cobre.

Tabela 4.5 – Sulfuretos de prata e cobre.

Nome químico	Nome do mineral	Fórmula química
Sulfureto de prata(I) e cobre(I)	Jalpaíte	Ag_3CuS_2
Sulfureto de prata(I) e cobre(I)	Mckinstrite	$(Ag.Cu)_2S$
Sulfureto de prata(I) e cobre(I)	Stromeierite	AgCuS

Fonte: A partir de Selwyn (2004: 137).

Confirma-se, no entanto, que a adição de cobre à prata aumenta a taxa de escurecimento e que o crescimento do filme de sulfuretos tende a diminuir a porosidade da superfície do metal. No entanto, apesar da sua densidade e espessura, que se estima ser cerca de 100 nm, a partir de Selwyn (2004: 137), o filme de sulfuretos não deixa de se evidenciar poroso, conforme se pode observar na Fig. 4.13. Assim, ainda permitiria a difusão do H_2S, embora esta se torne cada vez mais difícil à medida do seu crescimento.

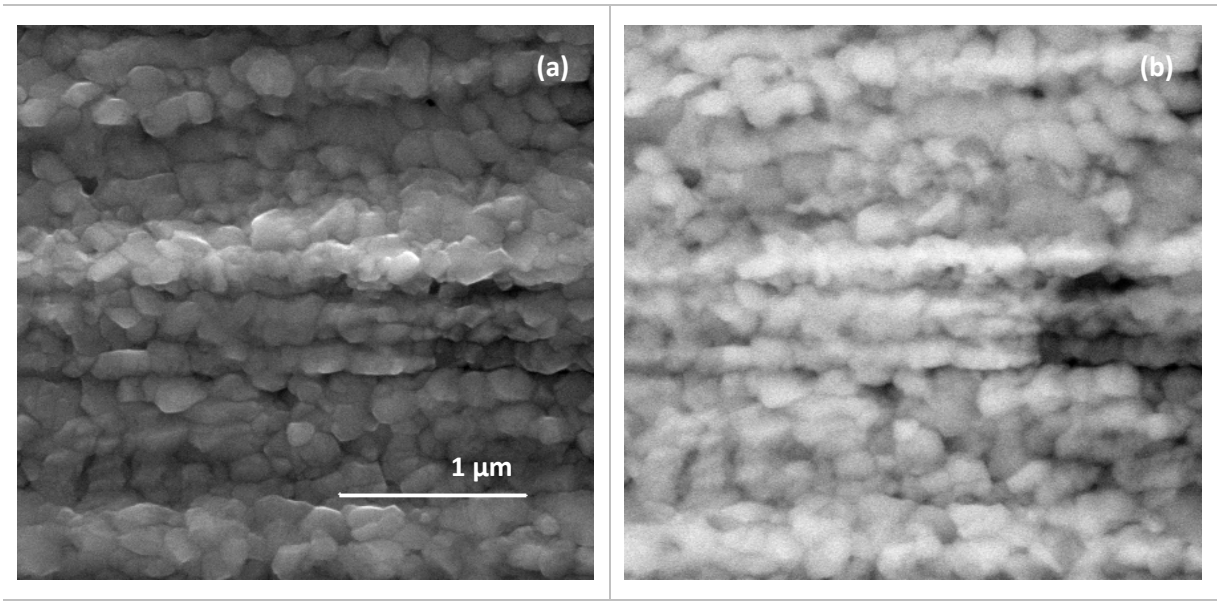


Fig. 4.13 – Micrografias de detalhe da superfície da amostra LS24, demonstrando a porosidade da superfície do filme: (a) em modo SE; (b) em modo BSE.

4.3.3 – Voltamogramas cíclicos e unidirecionais catódicos

4.3.3.1 – CV e LSV catódico das amostras de controlo negativo

O voltamograma cíclico, entre -1.8 V e 0 V *vs* SME, e o espetro resultante do varrimento linear catódico das amostras de controlo negativo, não expostas (brancos), são apresentados na Fig. 4.14.

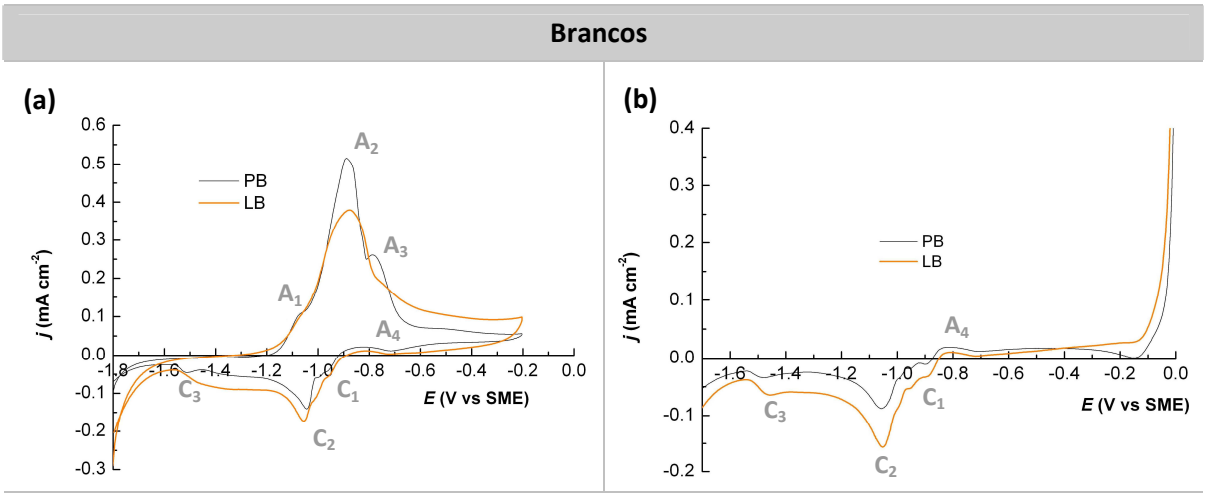


Fig. 4.14 – Voltamograma cíclico (a) e de varrimento linear catódico (b) das amostras de controlo negativo (brancos), imersas em solução de 0.1 M de citrato de sódio. v = 10 mV/s.

A porção anódica do CV caraterizou-se pela existência de duas regiões de potencial: uma ativa, conducente à formação de filmes que originam outra; a passiva.

No caso da amostra PB e na região ativa da porção anódica observam-se três picos anódicos; A_1, a -1.07 V, A_2, a ≈ -0.88 V, e A_3, a ≈ -0.78 V, a preceder a região passiva. O varrimento de inversão de potencial fez detetar uma pequena região de ativação de corrente anódica entre ≈ -0.6 V e -0.9 V, A_4, e três picos catódicos: C_1, a ≈ -1.0 V; C_2, a ≈ -1.04 V, e C_3, a ≈ -1.5 V.

A curva anódica parece concordar globalmente com os resultados dos estudos de Burstein & Newman (1980), Teijelo, Vilche & Arvía (1982, 1984 e 1988), Hepel, Tomkiewicz & Forest (1986), Iwasaki, Sasaki & Nishina (1988), Abd El Rehim *et al.* (1998), Jović, Jović & Stafford (1999), Zaky *et al.* (2004), Hur & Chung (2005) e Hassan *et al*. (2010). Com base neles e também nos de Droog, Alderliesten & Bootsma (1979), sabe-se que, em soluções alcalinas, a oxidação da prata se processa através de mecanismo bi-etápico, em que: (i) a primeira etapa

é a da oxidação da Ag para Ag_2O, que é suposto ser uma reação de difusão controlada e em que o controlo da difusão é estabelecido na fase sólida. O crescimento da camada de óxido de prata sob um varrimento linear de potencial demonstrou envolver uma primeira etapa de formação de monocamadas de Ag_2O ou AgOH a potenciais perto do potencial reversível do par Ag/Ag_2O. Estas monocamadas crescem através de mecanismo de difusão sólida para formar um óxido de prata(I) primário tridimensional, conforme o confirmam os estudos, também por SEM, de Hur & Chung (2005); (ii) a segunda etapa é a oxidação do Ag_2O para Ag_2O_2*, que se processa por nucleação e crescimento de cristal, de acordo com Hepel, Tomkiewicz & Forest (1986).

Iwasaki, Sasaki & Nishina (1988) demonstraram, por espetroscopia Raman *in situ*, que átomos de oxigénio ficam adsorvidos na superfície da Ag e que, neste estado, esse oxigénio atómico é instável e passa a espécies hidroxilo. De facto, os estudos consultados mostram que partículas de OH^- estão sempre presentes e, em soluções alcalinas, são adsorvidas à superfície do metal, ocorrendo a eletrodissolução da Ag para $[Ag(OH)_2]^-$ através de adsorção de OH^- e dessorção e difusão de $[Ag(OH)_2]^-$ solúvel:

$$Ag + 2OH^-_{ads} \leftrightarrow [Ag(OH)_2]^-_{ads} + e^- \quad (4.2)$$

$$[Ag(OH)_2]^-_{ads} \leftrightarrow [Ag(OH)_2]^-(aq) \quad (4.3)$$

Burstein & Newman (1980) defendem que é a cobertura, ao nível de uma monocamada, de espécies Ag(I) intermediárias, AgOH, que facilita a formação da primeira monocamada de Ag_2O, quando a concentração do complexo excede os produtos de solubilidade do Ag_2O e ocorre a sua precipitação, e Jović, Jović & Stafford (1999) consideram que o AgOH e Ag_2O só estão estabilizados quando na forma de uma única monocamada adsorvida:

$$Ag + Ag(OH)_{ads} \leftrightarrow Ag_2O_{ads} + H^+ + e^- \quad (4.4)$$

Os ensaios de Teijelo, Vilche & Arvía (1988), que procederam igualmente a extensa revisão

* Ao contrário do que se possa pensar, o Ag_2O_2 (muito frequentemente indicado como AgO) não é um óxido de prata(II), mas sim um óxido de prata em estado de oxidação misto; prata(I, III). O óxido de prata(II) não existe cristalograficamente, o que é explicável por ciclos termoquímicos, de acordo com Jenkins & Tudela (2003) (em TUDELA, 2008).

bibliográfica, demonstram que o primeiro nível de oxidação corresponde, de facto, à formação de espécies AgOH à superfície e indicam que este intermediário pode estabilizar, na forma de camada de hidróxido de prata hidratado e, subsequentemente, começar a formar uma nova fase, ou sofrer dissolução, como espécies Ag(I) e posterior precipitação, conduzindo à formação de uma camada cuja estrutura hidróxido-óxido não é homogénea, contendo uma fase semelhante a um gel, uma fase sólida e espécies solúveis de Ag(I) na matriz semelhante a gel, o que é o mais comum acontecer e foi confirmado por Zerbino *et al.* (1985), através de estudos de elipsometria e com o elétrodo rotativo de disco e anel.

Assim, e com base nos estudos citados, considera-se que o primeiro pico anódico, A_1, poderá estar relacionado com a formação de monocamadas de AgOH e Ag_2O e os picos A_2 e A_3 estarão relacionados com a formação de multicamadas de Ag_2O, por nucleação e crescimento, na superfície da prata:

$$2Ag + 2OH^- \leftrightarrow Ag_2O + H_2O + 2e^- \quad (4.5)$$

Em sintonia com Teijelo, Vilche & Arvía (1988), o pico A_2 estará relacionado com uma camada mais interna de Ag_2O hidratado, enquanto o A_3 se relacionará com uma camada externa de Ag_2O anidro. As caraterísticas da curva de polarização parecem estar em linha com as conclusões de Zerbino *et al.* (1985), que defendem que a camada de Ag_2O hidratado se comporta como uma estrutura porosa e possui, em média, uma espessura cerca de 2.5 vezes maior que a do óxido anidro, relativamente mais compacta.

Em coerência com as condições de preparação, exposição e análise da amostra, não foi detetado o pico, tipicamente agudo e a potenciais mais positivos (0.5 V *vs* SCE), resultante da conversão do Ag_2O em Ag_2O_2, que ocorreria conforme:

$$Ag_2O + 2OH^- \leftrightarrow Ag_2O_2 + H_2O + 2e^- \quad (4.6)$$

A existência do pequeno pico anódico A_4, na curva do varrimento de inversão e nos limites de potencial dos picos A_3 e A_2, sugere a ocorrência da reativação do processo e poderá ser atribuída à contínua nucleação e crescimento da camada de Ag_2O em resultado da eletrooxidação da Ag metálica subjacente, corroborando a indicação relativa à porosidade

das multicamadas. Foi também reportada por Stonehart (1968), Abd El Rehim *et al.* (1998), Assaf, Zaky & Abd El-Rehim (2002), Hassan *et al*. (2010) e Grekulović *et al.* (2012).

Na curva catódica, o pico C_1 estará conjugado com o A_3 e o pico C_2 com o A_2 e resultarão, em princípio, da eletroredução, a Ag, do Ag_2O presente nas diferentes multicamadas. O pico C_3 conjugar-se-á com o A_1, resultando da eletroredução, a Ag, do Ag_2O e AgOH presentes nas monocamadas. A boa definição, elevada densidade de corrente e consequentemente de carga, significam que este é um dos principais processos, um dos que conduz a um maior crescimento do filme formado pelo composto associado ao pico. Conjugar-se-á complementarmente também com o A_4.

No caso das ligas de prata:cobre, os estudos dedicados são escassos e, para além disso, focam-se, maioritariamente, em ligas usadas na indústria, em que a quantidade de cobre na liga é substancialmente superior à existente na liga em estudo. Tal é o caso dos de Assaf, Zaky & Abd El-Rehim (2002) e Zaky, Abd El-Rehim & Mohamed (2006), Rajčić-Vujasinović *et al.* (2010) e Grekulović *et al.* (2012). Não obstante, tais estudos corroboram plenamente os resultados obtidos com a amostra PB e manifestam coerência com os obtidos com a amostra LB, não deixando de ponderar as diferentes concentrações dos metais nas ligas. Os seus resultados apresentam curvas de polarização anódica que se caraterizam pela existência de duas regiões de potencial separadas por um potencial crítico, antes do potencial de evolução de oxigénio. A região de potencial subcrítico é a mesma que a do cobre puro e exibe três picos [Cu_2O, $Cu(OH)_2$ e CuO], pelo que se conclui que esta região representa a dissolução seletiva do cobre, com a consequente formação dos respetivos óxidos/hidróxidos. Na região de potencial para além do crítico, os voltamogramas são similares ao da prata pura, apresentando picos semelhantes aos anteriormente identificados na amostra PB.

No caso da amostra LB e em termos do tipo de liga, apenas se encontraram paralelismos com o estudo de Skogvold *et al*. (2006) que, para além da Ag 999‰ e Ag 830‰, consideraram também a Ag 925‰, embora em condições de ensaio distintas; solução de NaOH 1 M, a 100 mV/s. O voltamograma da LB não exibe duas regiões de potencial, mas apenas uma, sendo algo semelhante ao da amostra PB, facto que se justificará pela pequena

quantidade de cobre na liga; 75‰. Tal, poderá indicar que ambos os componentes da liga se dissolvem simultaneamente. No entanto, é possível verificar que a curva de polarização anódica começa a formar-se a potencial cerca de 0.1 V mais negativo, denunciando uma dissolução inicial preferencial do cobre, componente menos nobre da liga. Em coerência, o pico A_1, tão suavizado que quase é suprimido, começa a formar-se a cerca de -1.25 V, refletindo-se no pico C_3 com um desvio proporcional para potenciais mais positivos e um aumento de intensidade. O pico A_2 perde intensidade enquanto o C_2 a aumenta, mas ambos se alargam. O pico A_3 perde definição, passando a uma região alargada também quase suprimida, tal como o C_1. A região do pico A_4 apresenta limites e intensidade de corrente mais reduzidos. As alterações de intensidade e desvios de potencial dos picos estão em conformidade com os resultados de Skogvold *et al*. (2006) e de Rajčić-Vujasinović *et al.* (2010) e devem-se à presença do cobre que, para além de se oxidar antes da prata e reoxidar depois dela, interfere no seu processo de reação. Assim, o pico principal, o A_2, resulta da soma das correntes de oxidação do cobre e da prata, sendo possível concluir que a taxa de dissolução da prata é menor quando esta se encontra em liga com o cobre do que quando em estado puro. Em coerência, os vários estudos indicam que a taxa de dissolução do cobre aumenta com o teor de prata na liga.

Conforme Pourbaix (1987: 131), é possível a formação de Cu(OH), Cu_2O, $Cu(OH)_2$, CuO e Cu_2O_3, de acordo com as reações:

$$Cu^{+} + H_2O \leftrightarrow Cu(OH) + H^{+} \quad (4.7)$$

$$2Cu^{+} + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2H^{+} \quad (4.8)$$

$$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2 + 2H^{+} \quad (4.9)$$

$$Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrow CuO + 2H^{+} \quad (4.10)$$

$$2Cu^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Cu_2O_3 + 6H^{+} \quad (4.11)$$

Pickering & Pyrne (1971), em Assaf, Zaky & Abd El-Rehim (2002), consideram que o processo de dissolução do cobre é limitado pela difusão no estado sólido de átomos de cobre a partir da liga para a sua superfície e que a estrutura da camada passivante de óxido de cobre depende do potencial e do tempo de sua formação.

Embora fértil em discordâncias, a abundante literatura aponta globalmente para a formação inicial de uma camada porosa de Cu_2O, para a progressiva dissolução do Cu no seio dos poros desse filme e formação de $Cu(OH)_2$. À medida que os poros são bloqueados com este hidróxido, a corrente anódica tende a decrescer, indicando a estabelecimento de região de passivação parcial. Posteriormente, a corrente volta a crescer, indicando a passagem de Cu_2O a CuO, conduzindo a uma camada passiva de $CuO/Cu(OH)_2$.

Em concordância e atendendo ao perfil voltamétrico da amostra, considera-se que: o pico C_1 (≈ -0.95 V) se relaciona com a eletroredução, a Ag, do Ag_2O anidro da camada exterior, aqui com menor participação; o pico C_2 (≈ -1.06 V), se relaciona com a eletroredução, a Ag, do Ag_2O hidratado da camada interna mais porosa e com a do $Cu(OH)_2$, a Cu; e o pico C_3 (≈ -1.45 V), com a eletroredução, a Ag, do Ag_2O e AgOH e com a do Cu_2O a Cu.

De salientar, a importância destes resultados. Macroscopicamente, este estádio inicial de oxidação das amostras não é percetível e não foi detetado por SEM-EDS (Fig. 4.3 e 4.4), pelo que os filmes formados serão tão finos que estarão para além dos seus limites de resolução espacial e de deteção.

4.3.3.2 – LSV catódicos das amostras de controlo positivo

4.3.3.2.1 – Sujeitas a atmosfera de cloreto de sódio

Os voltamogramas de varrimento linear no sentido catódico, entre 0 V e -1.8 V *vs* SME, resultantes dos ensaios às amostras sujeitas a atmosfera de cloreto de sódio são apresentados na Fig. 4.15, comparativamente aos brancos.

Constata-se que a presença de iões Cl^- conduziu a alterações do perfil voltamétrico, relativamente às amostras PB e LB. Normalmente, as curvas de polarização catódica dos filmes de AgCl que englobam as etapas de sua formação definidas pelo modelo mais consensual entre os investigadores caraterizam-se pela existência de dois picos relativos à redução dos núcleos de AgCl formados pelos dois mecanismos de nucleação, conforme reportam Birss & Smith (1987), Jović, Jović & Dražić, (1995) e Hecht & Strehblow (1997).

Amostras após 5 h de exposição a atmosfera de NaCl a 3.5%, 43 °C e 41% HR

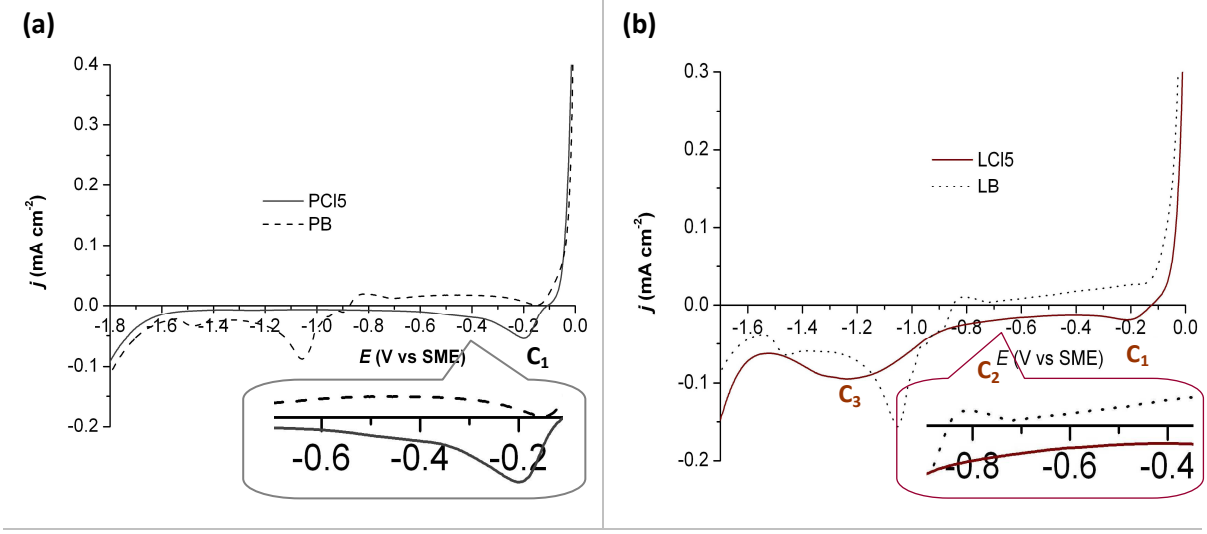


Fig. 4.15 – Voltamograma de varrimento linear catódico das amostras PCl5 (a) e LCl5 (b), imersas em solução de 0.1 M de citrato de sódio, comparativamente aos respetivos brancos. v = 10 mV/s.

No caso do voltamograma da amostra PCl5, parece haver maior sintonia com outros estudos, como os de Jaya, Rao & Rao (1987), Jović, Jović & Dražić (1995) e Hassan *et al.* (2010), pois apresenta apenas um pico catódico (C_1), denunciando a nucleação tridimensional e subsequente processo de crescimento de grãos de AgCl, expectavelmente de cloroargirite ou cerargirite.

Trata-se de um pico não simétrico, com início a -0.1 V, em sintonia com o reportado por Doménech-Carbó, Doménech-Carbó & Costa (2009: 139), e com a sua intensidade máxima a -0.20 V. Não obstante muito suaves, é possível detetar ainda dois ombros a potenciais mais negativos; um entre ≈ -0.26 V e -0.34 V e outro entre ≈ -0.35 V e -0.6 V. Crê-se que possam traduzir diferentes estádios de formação e crescimento, estruturas e morfologias, tal como observado em SEM e apresentado na Fig. 4.7.

O voltamograma da amostra LCl5 exibe um pico C_1 com intensidade máxima também a cerca de -0.20 V, tal como reportam Costa & Dubus (2007: 64), mas a ter início a ≈ -0.13 V e com muito menor intensidade que em PCl5. Não obstante e à sua semelhança, indica a nucleação tridimensional e crescimento de grãos de AgCl, comprovada pelos estudos

previamente citados e complementados com os de Hazzazi *et al.* (2008) e Grekulović & Rajčić-Vujasinović (2010). É ainda possível detetar-se uma região de muito reduzida intensidade, C_2, ≈ -0.5 V e -0.82 V, e um pico muito largo e de elevada intensidade, entre ≈ -0.9 V e -1.5 V; C_3.

Quanto ao pico C_3, considera-se possível defender que se relacione apenas com a redução de espécies de cobre, tendo sido suprimidos, na PCl5, os picos relativos à presença de Ag_2O e Ag_2O/AgOH e concentrando-se na zona intermédia dos seus potenciais de redução. Trata-se de pico similar ao que se começa a delinear no CV da amostra LB (Fig. 4.14), com intensidades de corrente e de carga também similares cerca dos -1.22 V. Apesar de muito subtis, uma observação de detalhe permite percecionar, no pico da LCl5, dois patamares; a ≈ -1.22 V e ≈ -1.32 V. Comparando os resultados obtidos com os da amostra LB, atribui-se o observado a ≈ -1.22 V à presença de $Cu(OH)_2$ e o observado a ≈ -1.32 V à presença de Cu_2O, e respetiva eletroredução; ambos a Cu. Assume-se que, neste contexto de ensaios, não se tenham reunido condições para conseguir resolver os potenciais de redução das duas espécies, à semelhança de que aconteceu a muitas equipas de investigadores. Outras, conseguem obter um par de picos bem distintos e separados, típico da presença também de CuO, mas não conseguem resolver o que surge a potencial mais positivo, fazendo-o corresponder à eletroredução quer do CuO quer do $Cu(OH)_2$.

A questão da estrutura da camada de passivação formada pelo cobre é complexa e prolífera em literatura. De proeminente importância e dignos de realce, os estudos de Nakayama *et al*. (2007), que demonstram que o CuO se reduz primeiro (a potenciais mais positivos) que o Cu_2O, e os de Jayalakshmi & Balasubramanian (2008) que os corroboram e, através de CV com pó de cobre imobilizado em elétrodo de grafite impregnado de parafina (PIGE, de paraffin impregnated graphite electrode), em solução de 0.1 M de KOH, domínio de potencial entre -1.1 V e 0.5 V *vs* Ag/AgCl e ν = 50 mV/s, conseguem a perfeita separação entre as três espécies num dos vários ciclos de varrimento em que o potencial superior foi limitado a 0.3 V, conforme: (i) CuO, a ≈ -0.28 V; (ii) $Cu(OH)_2$, a ≈ -0.45 V ; e (iii) Cu_2O, a ≈ -0.85 V.

O voltamograma da amostra LCl5 parece estar em linha com estes resultados, tanto mais se

se atender à região assinalada como pico C_2. Pondera-se, assim, que possa corresponder à presença, embora pouco significativa, do CuO e à sua eletroredução direta a Cu, tal como os resultados de Nakayama *et al*. (2007) demonstram, em que uma amostra parcialmente reduzida evidencia uma estrutura Cu|Cu_2O|Cu.

Uma conclusão importante a equacionar na interpretação de resultados é a de Jayalakshmi & Balasubramanian (2008), que indicam que tanto o CuO como o Cu_2O presentes no filme de óxido hidratado se reduzem a potenciais mais negativos que os seus contrapartes no estado anidro.

Para além de óxidos e hidróxidos de cobre e em conformidade com os diagramas de Pourbaix (1987: 178) para o sistema Cu-Cl-H_2O, seriam expectáveis algumas espécies derivadas do cloro. O facto de não ter sido detetada qualquer uma delas por SEM-EDS não exclui a sua presença, mas restringe-a a estádios iniciais de formação, substâncias em solução e filmes muito finos. Neste tipo de contexto, a reação de oxidação do cobre parece obedecer ao mecanismo apresentado em (4.12) e (4.13), que não deixa de ter validade também para soluções neutras (DESLOUIS *et al*., 1988a; 1988b):

$$Cu^{2+} + Cl^- + e^- \leftrightarrow CuCl_{ads} \quad (4.12)$$

$$CuCl_{ads} + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^- \quad (4.13)$$

No entanto, alertam Abrantes, Araújo & Levi (1995), as iniciais espécies cúpricas de mais elevada valência podem ser convertidas no clorocomplexo de cobre $CuCl_2^-$, solúvel, sem acumulação do intermediário cloreto cuproso, insolúvel, conforme (4.14), pelo menos quando a concentração de iões cloreto é elevada, o que se enquadra nas condições dos ensaios em causa.

$$Cu^{2+} + 2Cl^- + e^- \leftrightarrow CuCl_2^- \quad (4.14)$$

Assim, as caraterísticas da região do pico C_2 permitem colocar a hipótese de provável presença também do complexo $CuCl_2^-$, o que concordaria perfeitamente com os resultados de Abrantes, Araújo & Levi (1995) ($CuCl_2^-$ a ≈ -0.2 V enquanto $CuCl_{ads}$ a ≈ 0.2 V *vs* SCE) e globalmente com os de Crousier, Pardessus & Crousier (1988), de Ferreira, Rodrigues &

Fonseca (2004) e de Hazzazi *et al.* (2008). A indicação de Grekulović & Rajčić-Vujasinović (2010), de que as curvas de corrente atribuídas a cloretos de cobre são muito similares às dos óxidos de cobre e só são observadas quando alteradas as altitudes dos picos, ajuda a suportar a hipótese formulada.

É, ainda, possível confirmar que a adição de cobre à liga aumenta a sua reatividade, escurecendo, mas contribui para a redução específica da dissolução da prata ao interferir na formação de AgCl, registando-se uma diminuição da carga associada ao seu pico de redução e confirmando-se, assim, o observado em SEM.

4.3.3.2.2 – Sujeitas a atmosfera de sulfureto de hidrogénio

Os voltamogramas de varrimento linear no sentido catódico registados entre -0.5 V e -1.8 V *vs* SME, resultantes dos ensaios às amostras sujeitas a atmosfera de sulfureto de hidrogénio, são apresentados na Fig. 4.16, comparativamente aos brancos.

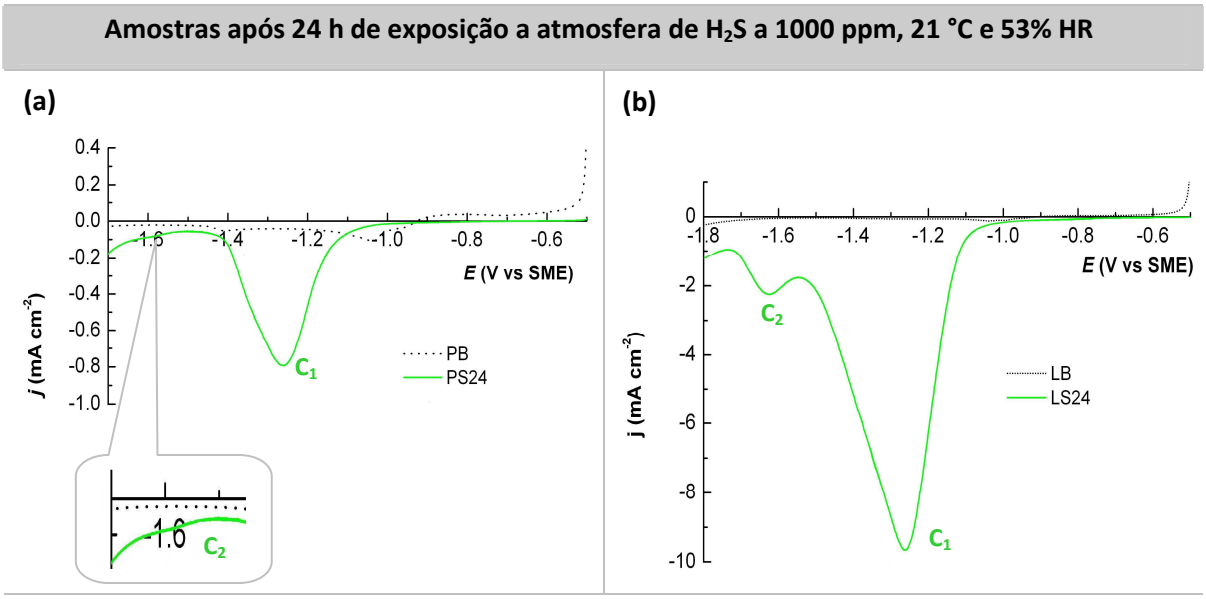


Fig. 4.16 – Voltamograma de varrimento linear catódico das amostras PS24 (a) e LS24 (b), imersas em solução de 0.1 M de citrato de sódio, comparativamente aos respetivos brancos. v = 10 mV/s.

Os estudos de Birss & Wright (1982) demonstram que, à semelhança do que se passa com os óxidos, também a formação de filmes de sulfuretos de metais nobres é precedida de uma

etapa distinta de formação de uma monocamada. Os seus resultados indicam que, inicialmente, o ião hidrogenossulfureto é adsorvido pela superfície da prata, produzindo o ião $Ag(HS^-)_{ads}$ (4.15), e difunde-se rapidamente. Esta reação é seguida de etapa lenta de transferência de carga, dando origem a um composto solúvel; AgHS (4.16). A transferência de eletrões é seguida de rápida difusão do AgHS ao longo da superfície da Ag até um sítio de nucleação, provavelmente o de crescimento dos núcleos bidimensionais do produto final da monocamada. De seguida, o AgHS reage com uma espécie OH^- e forma o produto final da monocamada, Ag_2S, libertando água (4.17). A formação e crescimento de várias monocamadas dão, depois, origem ao Ag_2S primário, tridimensional.

$$Ag + HS^- \leftrightarrow Ag(HS^-)_{ads} \quad (4.15)$$

$$Ag(HS^-)_{ads} \leftrightarrow AgHS + e^- \quad (4.16)$$

$$Ag + AgHS + OH^- \leftrightarrow Ag_2S + H_2O + e^- \quad (4.17)$$

O espetro de redução catódica da amostra PS24, apresenta um pico muito bem definido e de elevada intensidade, C_1, relativo ao Ag_2S, a ter início a -1.0 V e a máxima intensidade a -1.26 V, o que concorda com os resultados de Doménech-Carbó, Doménech-Carbó & Costa (2009: 139) e se aproxima muito dos de Bernard *et al.* (2005), que apontam para -1.3 V, em solução de 22 mM de sesqui-carbonato, e os alinham com o potencial de formação de Ag_2S (-1.29 V *vs* SME).

Verifica-se a ausência de picos associados a óxidos de prata, o que estará relacionado com a elevada concentração de H_2S de exposição, pois Zaky, Abd El Rehim & Mohamed (2005) reportam o Ag_2O, para além do Ag_2S, num contexto de solução de 0.5 M de NaOH contendo concentrações de sulfureto de sódio de 0.0005-0.007 M. Por outro lado, tão elevada concentração de H_2S terá promovido o interessante aparecimento de uma região quase impercetível, C_2, entre ≈ -1.54 V e -1.65 V. Considerando que o cobre está presente em 1‰ e comparando estes resultados com os obtidos com a amostra LS24 e com os de SEM-EDS, acredita-se que tal região corresponderá à eletroredução específica de sulfuretos de cobre ou, conforme defendem Costa & Dubus (2007: 64), de sulfuretos de prata e cobre.

Para Tacconi, Rajeshwar & Lezna (1996), a formação de Cu_2S, a fase calcocite, é favorecida

pela sua baixa solubilidade (K_{sp} = 3.0 X 10^{-49}) e ocorre por etapas:

$$xCu + HS^- \leftrightarrow Cu_x(HS^-)_{ads} \quad (4.18)$$

$$Cu_x (HS^-)_{ads} \leftrightarrow Cu_xS + 2e^- + H^+ \ (1 \leq x \leq 2) \quad (4.19)$$

$$2Cu + HS^- \leftrightarrow Cu_2S + H^+ + 2e^- \quad (4.20)$$

O voltamograma da amostra LS24 é muito similar ao da amostra PS24, distinguindo-se pelas intensidades dos picos, cerca de dez vezes mais elevadas, o que reflete e confirma a interferência do cobre no aumento da vulnerabilidade da liga à ação do H_2S. O pico do Ag_2S, C_1 mantém a sua máxima altitude a -1.26 V. A região C_2 define-se melhor para a forma de pico com altitude máxima a -1.62 V, em sintonia com os resultados de Tacconi, Rajeshwar & Lezna (1996) que atribuem a eletroredução do Cu_2S a potenciais diferentes, de acordo com a concentração de NaS em solução de 0.1 M de NaOH: a -1.58 V (-1.18 V *vs* Ag/AgCl e a 0.5 mM)* e a -1.7 V (-1.3 V *vs* Ag/AgCl e a 5 mM). Os resultados de Tran, Fiaud & Sutter (2005) não são muito divergentes, entre -1.7 V e -1.8 V (-1.3 V e -1.4 V *vs* SCE, a 2 ppm de H_2S, 30 °C e 80% HR), nem os de Zaky, Abd El-Rehim & Mohamed (2006), a cerca de -1.68 V (-1.28 V *vs* SCE, a 0.001 M de NaS em 0.5 M de NaOH).

Constata-se, assim, que a elevada dose de exposição ao H_2S permitiu eliminar a interferência da formação de óxidos e hidróxidos de cobre, com potenciais de eletroredução anteriormente já identificados, o que não aconteceu nos estudos de Rickett & Payer (1995), que reportam a deteção de Cu_2O e Cu_2S (a 50 ppb de H_2S, 23 °C e 70% HR), nem nos de Tran, Fiaud & Sutter (2005), em que o Cu_2S se formou apenas passados 9 meses de exposição, nem nos de Zaky, Abd El-Rehim & Mohamed (2006).

4.3.4 – Espetros XPS de regiões de interesse

4.3.4.1 – Das amostras de controlo negativo

Na Tabela 4.6, são apresentados resultados relativos à análise da amostra PB, concretamente ao estado químico em que se encontram alguns dos elementos identificados. Selecionaram-se para modelação e estudo os espetros da prata (Ag 3d) e do oxigénio (O 1s).

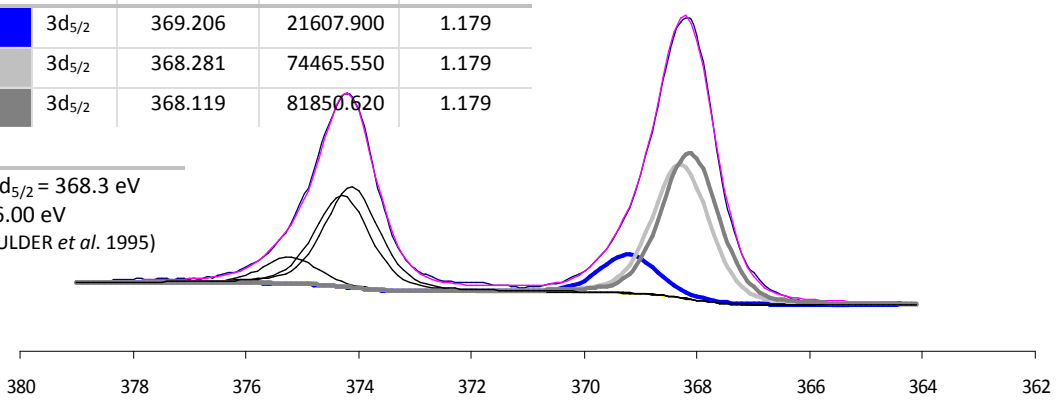
* Conversões de potenciais de elétrodo feitas a partir de Rodgers (2012).

Tabela 4.6 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados na amostra PB.

Ag $3d_{3/2, 5/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$3d_{5/2}$	369.206	21607.900	1.179
2	$3d_{5/2}$	368.281	74465.550	1.179
3	$3d_{5/2}$	368.119	81850.620	1.179

Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV
Δ = 6.00 eV
(MOULDER *et al.* 1995)

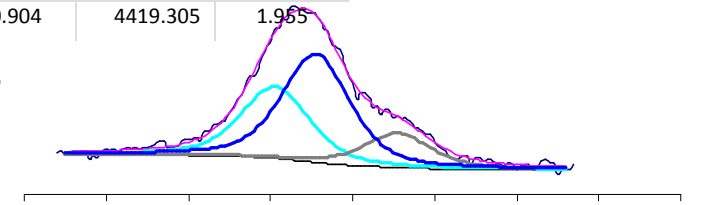


Energia de ligação (eV)

O 1s

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	1s	533.885	9245.325	1.955
2	1s	532.894	13974.740	1.955
3	1s	530.904	4419.305	1.955

O 1s = 531.0 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Energia de ligação (eV)

A modelação do espetro de elevada resolução da Ag 3d permitiu individualizar três pares de picos com energias de ligação para a risca $3d_{5/2}$ de: (1) 369.206 eV; (2) 368.281 eV; e (3) 368.119 eV. Propõe-se a seguinte interpretação:

- A energia de ligação do pico 2 (368.281 eV) parece ser relativa à Ag, estando em total sintonia com Seah & Anthony (em Ikeo *et al.*, 1991: 192) e sendo muito semelhante à indicada por Moulder *et al.* (1995) e usada como referência; 368.3 eV. A sua identificação valida os resultados obtidos por voltametria (Fig. 4.14), explica o surgimento de pico de ativação de corrente anódica e consolida a convicção de que a superfície não está totalmente coberta por filme resultante da sua oxidação;

- A energia de ligação do pico 3 (368.119 eV) parece ser relativa aos óxidos de prata, de acordo com as indicações de Schön (1973), Gaarenstroom & Winograd (1977), Hecht & Strehblow (1997); ≈ 368 eV. Normalmente, a energia de ligação aumenta quando um metal está oxidado, mas não no caso da Ag. Schön (1973) foi pioneiro a reportar esta caraterística, demonstrando que a energia de ligação diminui pela ordem Ag-Ag_2O-Ag_2O_2 e os seus resultados foram corroborados por Gaarenstroom & Winograd (1977). Estes, alertam para a dificuldade em distinguir o Ag_2O do Ag_2O_2, tanto pela energia da risca $3d_{5/2}$, uma vez que o Ag(I) e o Ag(I, III) podem possuir a mesma, quanto pelas energias Auger. Não obstante, equacionando o contexto da amostra e os resultados obtidos por voltametria, considera-se possível relacionar a energia de ligação deste pico com a presença de Ag_2O;

- Quanto ao pico 1, não se encontraram paralelos na literatura para a sua energia de ligação (369.206 eV). No entanto, McIntyre *et al.* (1981) e McIntyre & Chan (1990: 501) indicam que os grupos hidroxilo possuem energias de ligação mais elevadas que os correspondentes óxidos na ordem de ≈ 1-1.5 eV e que a água adsorvida possui energia de ligação mais elevada que os grupos hidroxilo na ordem de 1 eV. Assim, em função de tais indicações e cálculos, considera-se possível associar o pico 1 ao grupo do AgOH.

Quanto ao espetro de elevada resolução do O 1s, a sua modelação permitiu individualizar três picos com energias de ligação de: (1) 533.885 eV; (2) 532.894 eV; e (3) 530.904 eV. Em conformidade com Ikeo *et al*. (1991: 181), Moulder *et al.* (1995), Hecht & Strehblow (1997a e 1997b), Lützenkirchen-Hecht & Strehblow (1998), Zemlyanov *et al.* (1998) e Bastidas *et al.* (2008), a energia de ligação do pico 1 relaciona-se com a água adsorvida, a do pico 2 com o grupo de AgOH e a do pico 3 com o grupo dos óxidos; concretamente com o Ag_2O. Tais resultados corroboram os obtidos a partir da modelação da Ag $3d_{5/2}$ e alicerçam a defesa da existência de AgOH e Ag_2O, na presença de monocamadas de água adsorvida, em coerência com os obtidos por voltametria e em conformidade com Leygraf & Graedel (2000: 10).

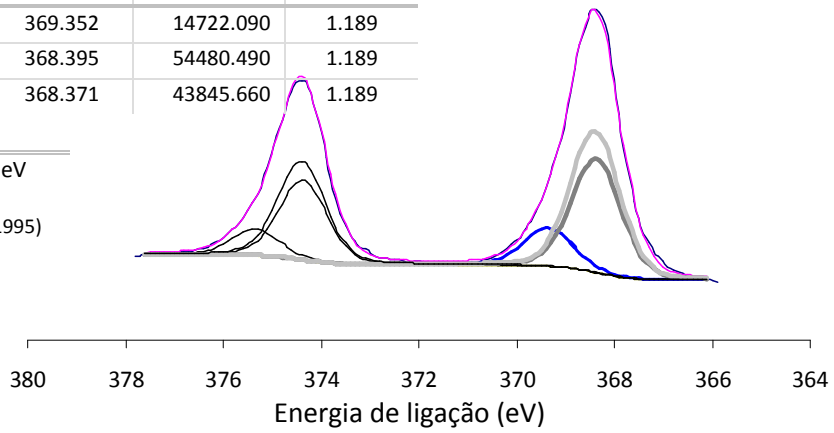
No que diz respeito à amostra LB, selecionaram-se para modelação e estudo os espetros da prata (Ag 3d), do cobre (Cu 2p) e do oxigénio (O 1s), apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados na amostra LB.

Ag $3d_{3/2, 5/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$3d_{5/2}$	369.352	14722.090	1.189
2	$3d_{5/2}$	368.395	54480.490	1.189
3	$3d_{5/2}$	368.371	43845.660	1.189

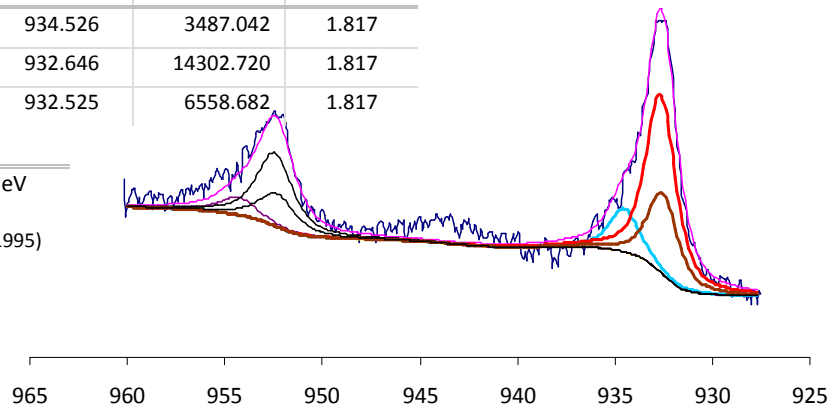
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV
Δ = 6.00 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Cu $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	934.526	3487.042	1.817
2	$2p_{3/2}$	932.646	14302.720	1.817
3	$2p_{3/2}$	932.525	6558.682	1.817

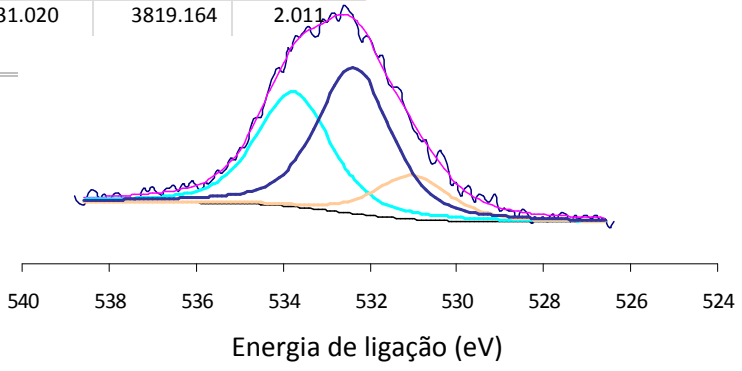
Cu $2p_{3/2}$ = 932.7 eV
Δ = 19.80 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



O 1s

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	1s	533.756	9987.874	2.011
2	1s	532.367	12693.880	2.011
3	1s	531.020	3819.164	2.011

O 1s = 531.0 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Até à data, não se encontraram referências a estudos similares com este tipo de liga pelo que o seu caráter pioneiro não deixa de ser acompanhado de acrescidas dificuldades de interpretação. O espetro de elevada resolução da Ag 3d é muito semelhante ao da amostra PB. A sua modelação permitiu definir três pares de picos com energia de ligação para a risca $3d_{5/2}$ de: (1) 369.352 eV; (2) 368.395 eV; e (3) 368.371 eV:

- A energia de ligação do pico 2 (368.395 eV) enquadra-se nos limites apontados por Moulder *et al.* (1995) para as ligas de Ag (de ≈ 368.1 eV a ≈ 368.8 eV), o que é coerente com a natureza da amostra. Verifica-se, assim, que a adição de cobre à prata produziu um desvio de 0.114 eV no sentido do aumento das energias de ligação associadas à Ag;

- Crê-se ser possível relacionar a energia de ligação do pico 3 (368.371 eV) com o Ag_2O, com base na globalidade dos resultados obtidos anteriormente e tendo presente os estudos tanto de Schön (1973) como de Gaarenstroom & Winograd (1977), que provam que tanto os sais de prata como os de cobre têm desvios de energia de ligação muito pequenos, no sentido da sua diminuição, relativamente ao metal. Por outro lado, tal energia é próxima da obtida por Romand, Roubin & Deloume (1978) em estudos de selenetos de cobre e prata; 368.4 eV. Portanto, a adição de cobre à prata produziu, neste caso, um desvio de 0.252 eV no sentido do aumento das energias de ligação associadas ao Ag_2O;

- A energia de ligação do pico 1 (369.352 eV) está nos limites indicados por McIntyre *et al.* (1981) e McIntyre & Chan (1990: 501) para os grupos hidroxilo, considerando-se a sua associação a AgOH. Assim, o desvio resultante da adição do cobre é de 0.146 eV, no sentido do aumento das energias de ligação.

A modelação do espetro de elevada resolução do Cu 2p resultou na identificação de três pares de picos com energia de ligação para a risca $2p_{3/2}$ de: (1) 934.526 eV; (2) 932.646 eV; e (3) 932.525 eV. O seu perfil, ainda que conotado com a presença de Cu_2O, exibe picos satélites que denunciam a existência de iões de Cu(II), em linha com Ikeo *et al*. (1991: 11) e Jiang *et al.* (2013). Assim, a energia do pico 3 associa-se ao Cu_2O e a do pico 2 ao Cu metálico, corroborando os resultados de Tahir & Tougaard (2012), que indicam que as

energias de ligação dos picos de Cu_2O são desviadas para valores inferiores às do Cu cerca de 0.1 eV, estando próximas das obtidas por Gaarenstroom & Winograd (1977) (932.6 eV e 932.4 eV, respetivamente) e em sintonia com Moulder *et al.* (1995: 220). Quanto à energia do pico 1 e tendo, novamente, presentes as indicações de McIntyre *et al.* (1981) e McIntyre & Chan (1990: 501), indica o início da formação de $Cu(OH)_2$, cuja energia associada não é muito díspare da obtida por Kerber *et al.* (1996); 934.8 eV. Estes resultados estão em sintonia com os obtidos por voltametria e vão ao encontro dos de Strehblow & Titze (1980) que, em ensaios com pH muito semelhante (8.0), descobriram uma estrutura dupla associada à camada oxidada da superfície metálica: o óxido de cobre(I), Cu_2O, à superfície, coberto por um hidróxido de cobre(II); $Cu(OH)_2$. Também Cano *et al*. (2001) reportam que o escurecimento de superfícies de cobre é uma mistura de cuprite, Cu_2O, e hidróxido de cobre, $Cu(OH)_2$, quando em HR entre 40-60%. Quando a 80%, é apenas constituído por $Cu(OH)_2$.

Quanto ao espetro de elevada resolução do O 1s, apresenta-se coerente com os restantes resultados. A sua modelação permitiu individualizar três picos com energias de ligação de: (1) 533.756 eV; (2) 532.367 eV; e (3) 531.020 eV. A energia de ligação do pico 1 relaciona-se com a água adsorvida, a do pico 2 é relativa ao conjunto dos hidróxidos de Cu e de Ag e a do pico 3 ao dos óxidos, também de Ag^+ e de Cu^+. Interessante é o facto do perfil do espetro, apesar de ser semelhante ao da amostra PB (Tabela 4.6), não deixar de refletir a natureza diferente da amostra, pois a adição de Cu à Ag resultou em diferentes desvios de energia. No caso dos óxidos, de 0.116 eV no sentido do seu aumento, muito semelhante ao desvio verificado no espetro Ag 3d entre a Ag e a liga Ag:Cu (0.114 eV). No caso da água, no sentido contrário; -0.129 eV. No mesmo sentido, mas mais acentuado, é o dos hidróxidos: - 0.527 eV. De realçar, o paralelismo com a situação registada nos ensaios por voltametria.

4.3.4.2 – Das amostras de controlo positivo

4.3.4.2.1 – Sujeitas a atmosfera de cloreto de sódio

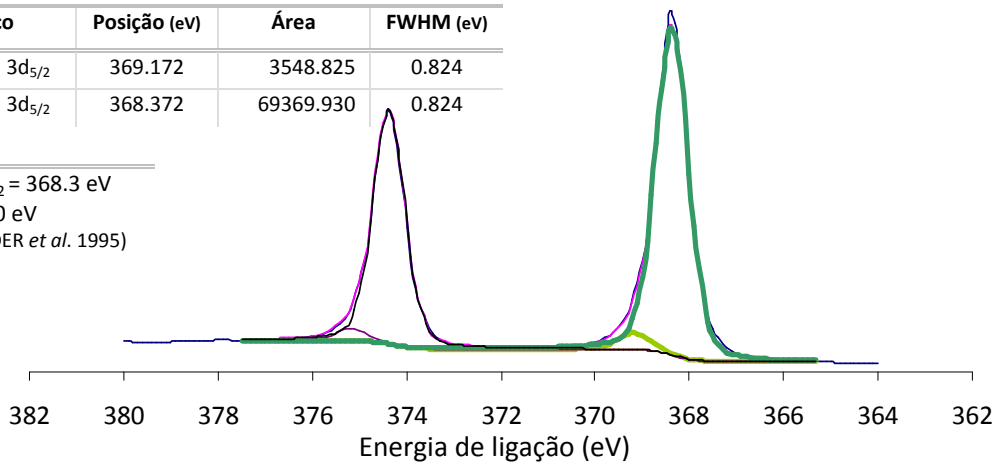
Resultados relativos à análise da amostra PCl5, concretamente ao estado químico em que se encontram alguns dos elementos identificados, são apresentados na Tabela 4.8. Selecionaram-se para modelação e estudo os espetros da prata (Ag 3d), do cloro (Cl 2p) e do oxigénio (O 1s).

Tabela 4.8 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados na amostra PCl5.

Ag $3d_{3/2, 5/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$3d_{5/2}$	369.172	3548.825	0.824
2	$3d_{5/2}$	368.372	69369.930	0.824

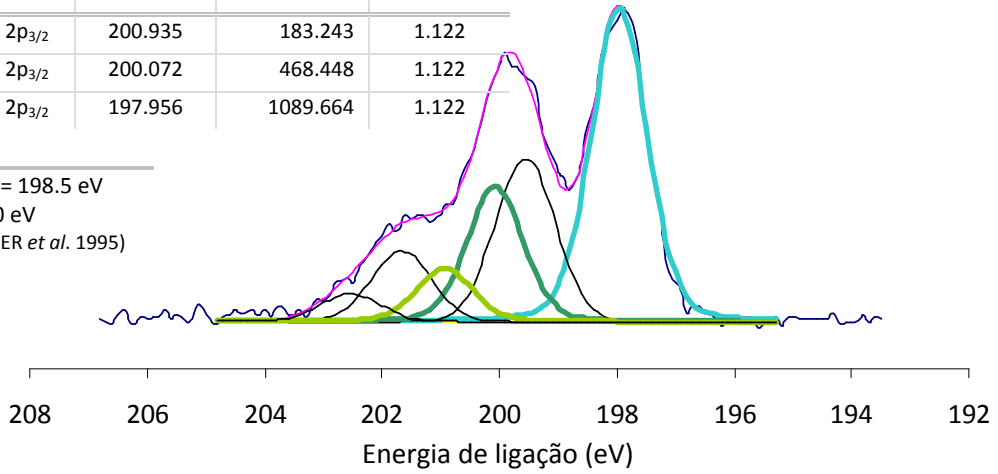
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV
Δ = 6.00 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Cl $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	200.935	183.243	1.122
2	$2p_{3/2}$	200.072	468.448	1.122
3	$2p_{3/2}$	197.956	1089.664	1.122

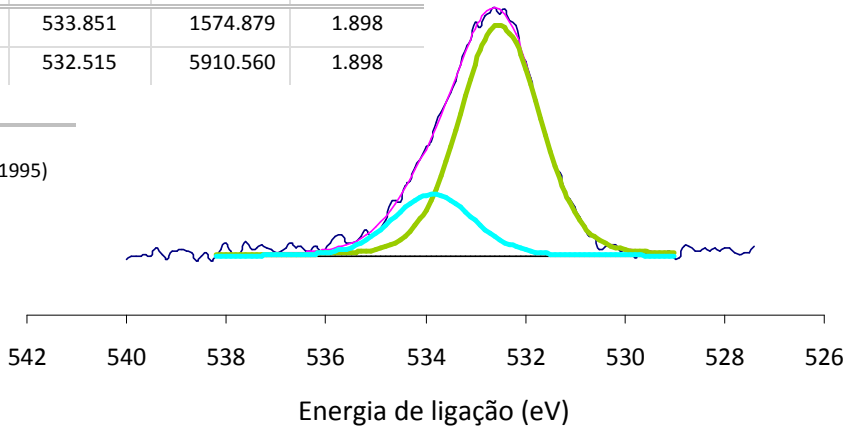
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV
Δ = 1.60 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



O 1s

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	1s	533.851	1574.879	1.898
2	1s	532.515	5910.560	1.898

O 1s = 531.0 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



A modelação do espetro de elevada resolução da Ag 3d resultou na identificação de dois pares de picos com energia de ligação para a risca $3d_{5/2}$ de: (1) 369.172 eV; e (2) 368.372 eV. As referências à energia de ligação do AgCl, cerargirite ou cloroargirite, são ausentes dos manuais dedicados e escassas na literatura. Nesse sentido, é de especial interesse a relação da energia do pico 2 com a presença de AgCl, não se afastando dos resultados reportados por Bastidas *et al.* (2008) nem de Kaushik (1991); 368.3 eV.

Também relevante, foi a deteção do pico 1. A sua energia enquadra-se nos limites dos hidróxidos. Em contextos paralelos, de soluções alcalinas de cloretos, a presença de grupos OH à superfície foi confirmada por Hecht & Strehblow (1997b), que consideram haver uma adsorção competitiva entre o OH^- e o Cl^- à superfície da Ag. O mesmo tipo de situação é também constatado por Hazzazi *et al.* (2008). Ponderando-se os valores de entalpia de formação do AgOH e do AgCl, verifica-se que, apesar de semelhantes, são, ainda assim, favoráveis à formação do AgCl: ΔH_{AgCl} = -127.4 kJ/mol e ΔH_{AgOH} = -125.7 kJ/mol [Anderson & Bromley (1959) e Wilcox & Bromley (1963) respetivamente, ambos em Hecht & Strehblow (1997b)]. Para além disso, cruzando estes resultados com os obtidos por voltametria (Fig. 4.15), considera-se possível afastar a possibilidade de formação de AgOH, defendendo-se antes que o pico corresponda à presença do complexo aquoso $AgCl_2^-$, em virtude da reação:

$$AgCl(s) + Cl^- \leftrightarrow AgCl_2^- \quad (4.21)$$

Tal hipótese vai ao encontro do observado em SEM-EDS, a propósito do efeito de dano por parte do feixe de eletrões primários (Fig. 4.9) e poderá ajudar a explicar a existência de ombros no pico do AgCl, no respetivo voltamograma, tendo em conta que o processo de precipitação é complexo, que as espécies podem passar pelo estado coloidal antes de atingir a fase sólida e que a taxa de formação do precipitado é mais limitada pela taxa de crescimento do que pela de nucleação (LEYGRAF & GRAEDEL, 2000: 20).

Em resultado da modelação do espetro de elevada resolução do Cl 2p, identificaram-se três pares de picos com energia de ligação para a risca $2p_{3/2}$ de: (1) 200.935 eV; (2) 200.072 eV; e (3) 197.956 eV. Para Kaushik (1991), é possível relacionar energias de ligação entre ≈ 198.3 eV e ≈ 198.5 eV com a presença de NaCl e energias entre ≈ 198.6 eV e ≈ 200.2 eV com a

presença de AgCl. Assim, embora não perfeitamente coincidentes, o contexto parece permitir relacionar o pico 3 com o NaCl, cuja presença é corroborada por SEM-EDS, e o pico 2 com o AgCl. Quanto ao pico 1, defende-se que se relacione com a presença de $AgCl_2^-$.

A modelação do espetro de elevada resolução do O 1s, proporcionou a identificação de dois picos com energia de ligação de: (1) 533.851 eV; e (2) 532.515 eV. Em harmonia com os resultados anteriores, a energia do pico 1 relaciona-se com a água adsorvida e a do pico 2 representa a participação do $AgCl_2^-$ em solução.

No que diz respeito à amostra LCl5, os espetros de interesse para modelação e estudo foram os da prata (Ag 3d), do cobre (Cu 2p), do cloro (Cl 2p) e do oxigénio (O 1s), apresentados na Tabela 4.9.

O perfil do espetro da Ag 3d é muito semelhante ao da amostra PCl5. Também a sua modelação resultou na identificação de dois pares de picos com energia de ligação para a risca $3d_{5/2}$ de: (1) 368.102 eV, associada à presença de $AgCl_2^-$; e (2) 367.211 eV, à do AgCl. Neste contexto e em resultado da adição de Cu, confirma-se o desvio das energias de ligação associadas aos dois picos, na ordem de ≈ -1 eV.

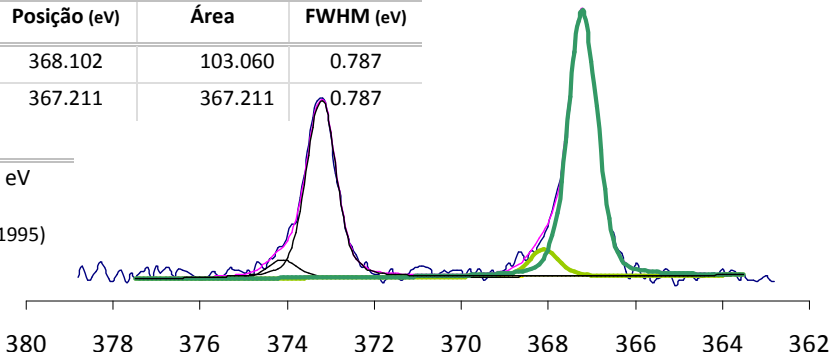
Já quanto ao espetro de elevada resolução do Cu 2p, as diferenças relativamente ao seu equivalente da amostra LB (Tabela 4.7) são bem nítidas. O seu perfil é reconhecido como assinalando a presença de CuO, distinguindo-se de forma clara do relativo ao Cu_2O e concordando com Ikeo *et al*. (1991: 11), Biesinger *et al*. (2008) e Jiang *et al.* (2013). A sua modelação resultou na identificação de quatro picos com energias de ligação para a risca $2p_{3/2}$ de: (1) 937.175 eV; (2) 934.872 eV; (3) 933.505 eV; e (4) 931.474 eV. A energia de ligação do pico 4 parece relacionar-se com a presença do Cu_2O, embora um pouco inferior à registada na amostra LB e com uma participação muito reduzida, quase residual. A do pico 3 relaciona-se com o CuO, muito aproximada da apresentada por Jiang *et al.* (2013) e da sua energia de referência, conforme Moulder *et al*. (1995); 933.6 eV. A do pico 2 refere-se ao $Cu(OH)_2$ e situa-se entre a energia identificada na amostra LB e a indicada por McIntyre *et al.* (1981) para o mesmo composto; 935.1 eV.

Tabela 4.9 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados na amostra LCl5.

Ag $3d_{3/2, 5/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$3d_{5/2}$	368.102	103.060	0.787
2	$3d_{5/2}$	367.211	367.211	0.787

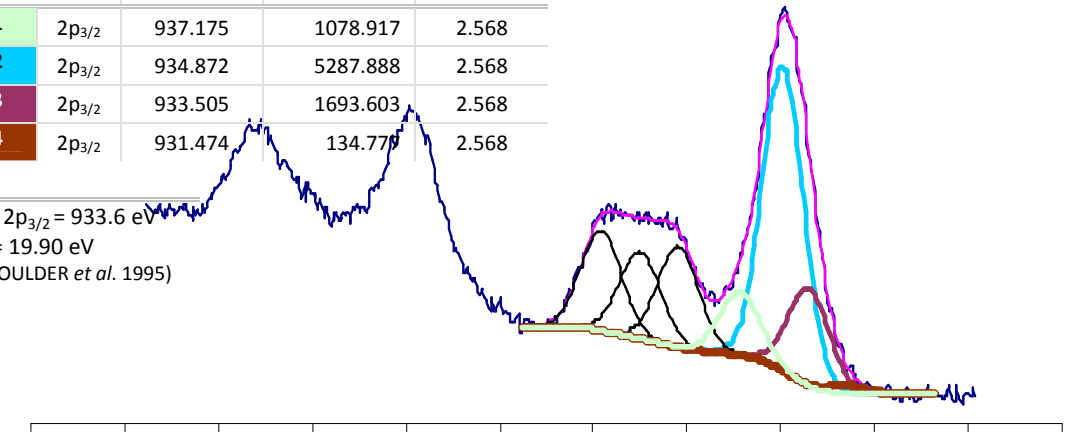
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV
Δ = 6.00 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Cu $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	937.175	1078.917	2.568
2	$2p_{3/2}$	934.872	5287.888	2.568
3	$2p_{3/2}$	933.505	1693.603	2.568
4	$2p_{3/2}$	931.474	134.779	2.568

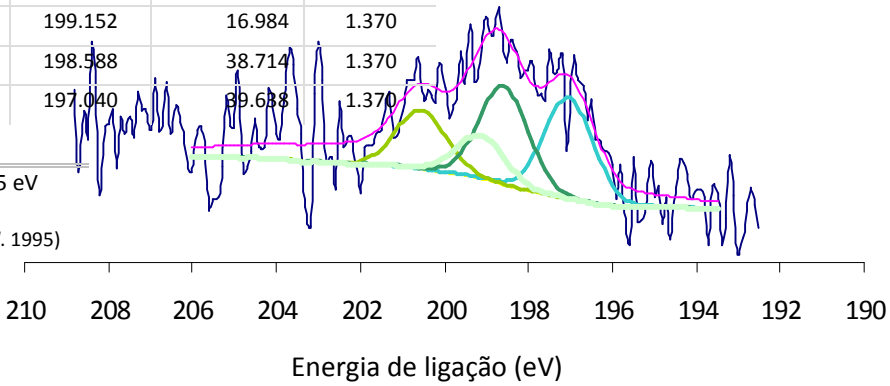
Cu $2p_{3/2}$ = 933.6 eV
Δ = 19.90 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Cl $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	200.547	22.928	1.370
2	$2p_{3/2}$	199.152	16.984	1.370
3	$2p_{3/2}$	198.588	38.714	1.370
4	$2p_{3/2}$	197.040	89.638	1.370

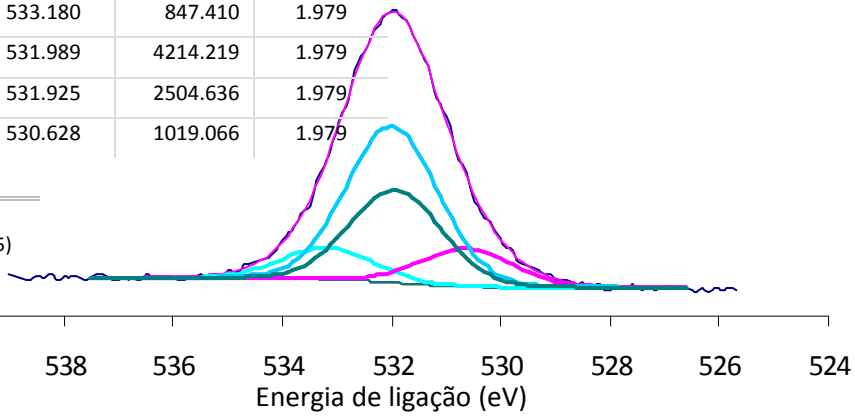
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV
Δ = 1.60 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



O 1s

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	1s	533.180	847.410	1.979
2	1s	531.989	4214.219	1.979
3	1s	531.925	2504.636	1.979
4	1s	530.628	1019.066	1.979

O 1s = 531.0 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



540 538 536 534 532 530 528 526 524
Energia de ligação (eV)

Como em várias situações, não se encontraram paralelos para a energia do pico 1. Acredita-se que se relacionará com a participação do $CuCl_2^-$, não deixando de equacionar que a literatura indica energias para o $CuCl_2$ na ordem dos 935.0 eV (ed. WAGNER *et al.*, 1979: 171).

Assim, as evidências apontam para a presença de um filme complexo de CuO e $Cu(OH)_2$, formado sobre o Cu_2O e à sua custa, tal como a formação de espécie derivada do cloro cujas reações tornam expectáveis derivados de cobre estáveis em meio oxidado e contendo cloro. Considera-se que estes resultados corroboram e alicerçam a hipótese formulada a partir da interpretação do voltamograma da amostra (Fig. 4.15).

No espetro de elevada resolução do Cl 2p foi possível identificar quatro pares de picos com energia de ligação para a risca $2p_{3/2}$ de: (1) 200.547 eV e (2) 199.152 eV, com provável associação aos complexos aquosos de $AgCl_2^-$ e $CuCl_2^-$, respetivamente, em coerência com o contexto; (3) 198.588 eV, identificando a presença do AgCl; e (4) 197.040 eV, a do NaCl. À semelhança do ocorrido no espetro da Ag 3d, também aqui e em resultado da presença do Cu, se regista um desvio das energias de ligação para valores inferiores. De salientar a redução significativa, relativamente à amostra PCl5, das áreas correspondentes às comparticipações das espécies de Ag, o que está em perfeita harmonia com os resultados obtidos por voltametria e por SEM-EDS.

No que concerne a modelação do espetro de elevada resolução do O 1s, ela permitiu detetar igualmente quatro picos, com energia de ligação de: (1) 533.180 eV; (2) 531.989 eV; (3) 531.925 eV; e (4) 530.628 eV. O pico 1 revela a presença da água adsorvida, enquanto a do pico 2, na área de energias dos hidróxidos, se relaciona com o $Cu(OH)_2$. Em solução, os complexos $AgCl_2^-$ e $CuCl_2^-$ corresponderão ao pico 3, não se tendo conseguido resolver as espécies. Também no caso do pico 4 não se logrou distinguir as energias relativas aos dois óxidos de cobre, pelo que corresponderá ao conjunto da comparticipação do Cu_2O e do CuO, embora a presença deste seja mais significativa.

4.3.4.2.2 – Sujeitas a atmosfera de sulfureto de hidrogénio

Na Tabela 4.10, são apresentados resultados relativos à análise da amostra PS24. Selecionaram-se para modelação e estudo os espetros da prata (Ag 3d), do enxofre (S 2p), do oxigénio (O 1s) e também do cobre (Cu 2p). Este, para despiste da validade da observação relativa à possibilidade de identificação de sulfuretos de cobre, devido à elevada dose de exposição ao H_2S, efetuada a propósito dos resultados obtidos por voltametria e apresentados na Fig. 4.6.

Foi possível individualizar dois pares de picos, a partir da modelação do espetro de elevada resolução da Ag 3d, com energia de ligação para a risca $3d_{5/2}$ de: (1) 369.091 eV; e (2) 368.214 eV. A energia do pico 2 integra-se nos limites apontados por Moulder *et al.* (1995) para o Ag_2S, entre ≈ 367.9 eV e ≈ 368.4 eV, embora seja um pouco superior à reportada por Romand, Roubin & Deloume (1978) e por Buckley, Wouterlood & Woods (1989); 368.1 eV e 368.0 eV, respetivamente. Também não se encontraram paralelos na literatura para a energia de ligação do pico 1. No entanto, a partir de McIntyre *et al.* (1981) e McIntyre & Chan (1990: 501), crê-se ser possível relacioná-la com o hidrogenossulfureto de prata, AgHS, em sintonia com as reações (4.15 – 4.17).

No que diz respeito ao espetro do S 2p, a sua modelação denunciou e confirma a presença de sulfuretos, tanto das duas espécies de Ag como de Cu, que se apresentam com energias de ligação para a risca $2p_{3/2}$ de: (1) 162.379 eV; (2) 161.560 eV; e (3) 161.200 eV. Atribui-se a energia do pico 1 ao AgHS e a do pico 3 ao Ag_2S, estando esta próxima dos resultados

obtidos por Buckley, Wouterlood & Woods (1989) e por Scaini *et al.* (1995), 161.3 eV, e em plena sintonia com os de Zemek *et al.* (2000) e de Liang, Yang & Huang (2011); 161.2 eV. A energia do pico 2 refere-se, certamente, a sulfuretos de cobre. Portanto e apesar da sua quantidade, foi possível detetar a sua presença, embora sem conseguir resolver as espécies. Bhide *et al.* (1981) manifestam a mesma dificuldade e indicam a mesma energia para o Cu_2S e para o CuS; 161.3 eV. Já os estudos de Šetkus *et al.* (2001) apontam para uma energia de ligação de 161.5 eV, relacionando-a com o Cu^+.

A presença da água adsorvida e do AgHS é percecionada no espetro do O 1s, cuja modelação permitiu a sua relação com as energias de ligação do pico 2 (533.535 eV) e 3 (532.138 eV), respetivamente. A muito elevada energia do pico 1 (535.784 eV) e a falta de paralelos em contextos de corrosão da prata ou do cobre suscitou dúvidas quanto à sua interpretação. No entanto, em conformidade com os dados compilados por Naumkim *et al*. (2000), pode associar-se a substâncias orgânicas, o que é coerente com este contexto de ensaios, correspondendo à presença de partículas, aerossóis depositados na forma de contaminação atmosférica, tal como foi observado por SEM-EDS.

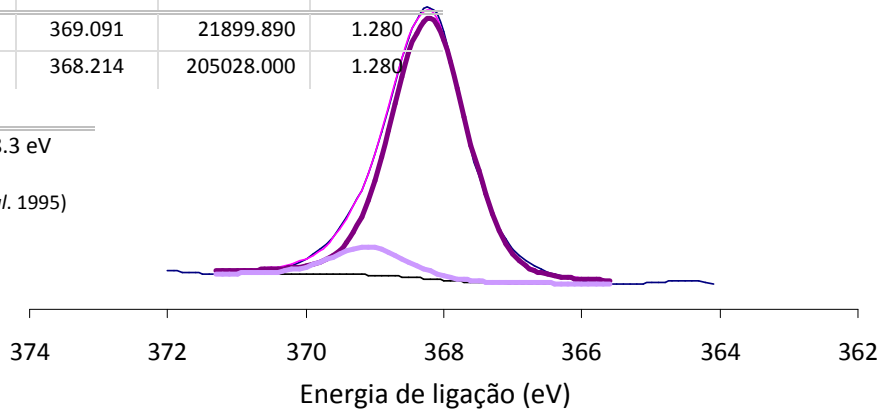
As espécies de sulfuretos de cobre foram resolvidas a partir da modelação do espetro do Cu 2p. O seu perfil, com pico satélite ≈ 944.04 eV, denuncia a presença de iões Cu(II) e espécies oxidadas. Foi possível detetar 3 pares de picos apresentando energias de ligação para a risca $2p_{3/2}$ de: (1) 934.847 eV; (2) 933.300 eV; e (3) 932.857 eV. A energia do pico 3 está em linha com a apresentada por Gusmano *et al*. (2004), 932.9 eV, e relaciona-se com a fase calcocite, Cu_2S, enquanto a do pico 1 é relativa à fase covelite, CuS, e está próxima da identificada por Nefedov *et al.* (1980); 935.0 eV. A energia do pico 2 permite a sua associação ao CuO. A sua deteção reveste-se de grande interesse, admitindo concluir que, pelo menos nas condições termohigrométricas dos ensaios, poderá ser o constituinte mais externo da camada de passivação previamente formada por óxidos e hidróxidos de cobre, em linha com o que os dados por voltametria parecem indicar. É, assim e em relação aos sulfuretos, validada a observação efetuada a partir desses ensaios. Já quanto ao Cu_2O, o domínio de potencial de execução dos ensaios e as diferenças de intensidade de carga face ao Ag_2S não permitiram a sua deteção. Todo o conjunto está igualmente fora dos limites de deteção do SEM-EDS.

Tabela 4.10 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados na amostra PS24.

Ag $3d_{3/2, 5/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$3d_{5/2}$	369.091	21899.890	1.280
2	$3d_{5/2}$	368.214	205028.000	1.280

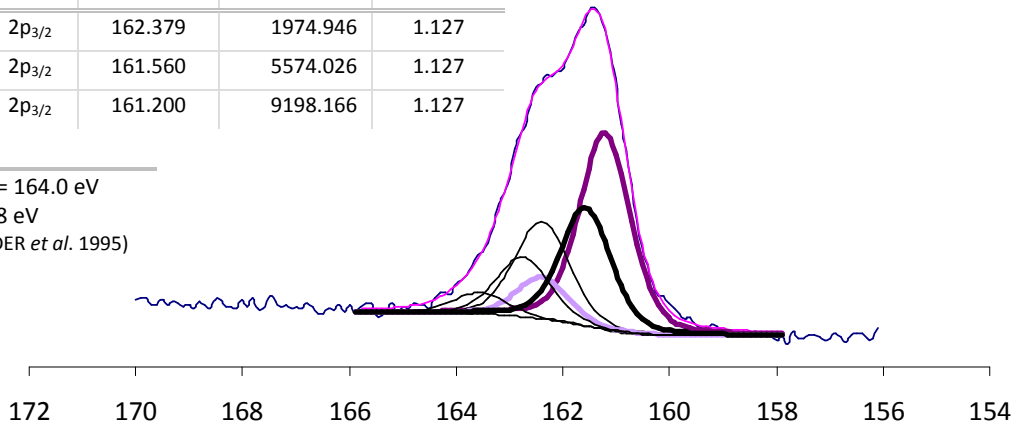
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV
Δ = 6.00 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



S $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	162.379	1974.946	1.127
2	$2p_{3/2}$	161.560	5574.026	1.127
3	$2p_{3/2}$	161.200	9198.166	1.127

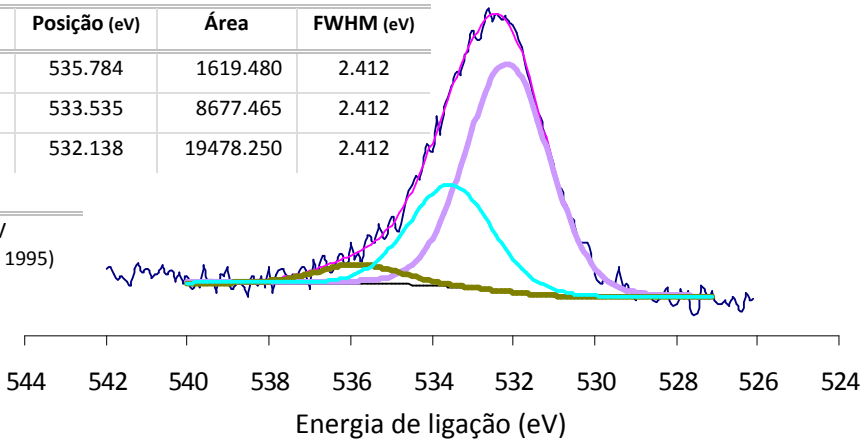
S $2p_{3/2}$ = 164.0 eV
Δ = 1.18 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



O 1s

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	1s	535.784	1619.480	2.412
2	1s	533.535	8677.465	2.412
3	1s	532.138	19478.250	2.412

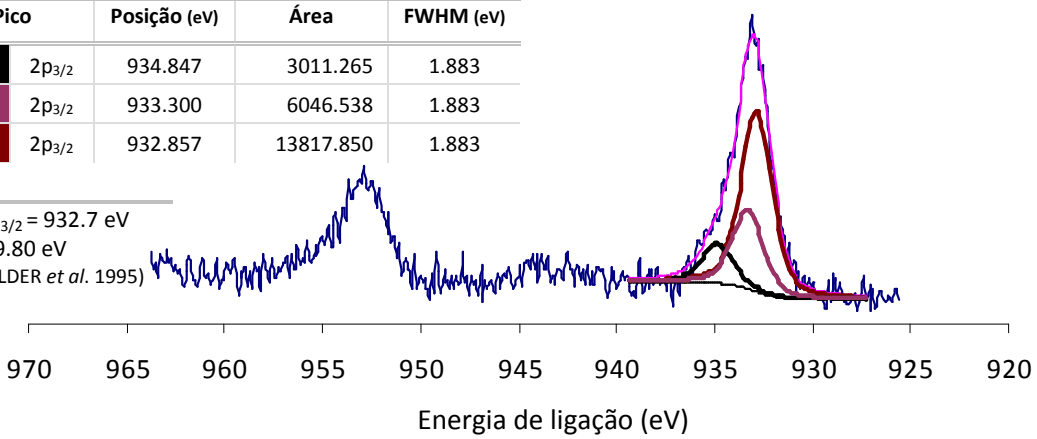
O 1s = 531.0 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Cu $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	934.847	3011.265	1.883
2	$2p_{3/2}$	933.300	6046.538	1.883
3	$2p_{3/2}$	932.857	13817.850	1.883

Cu $2p_{3/2}$ = 932.7 eV
Δ = 19.80 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Os resultados de interesse relativos à análise da amostra LS24 são apresentados na Tabela 4.11, concretamente os espetros da prata (Ag 3d), do cobre (Cu 2p), do enxofre (S 2p) e do oxigénio (O 1s), sujeitos a modelação e estudo.

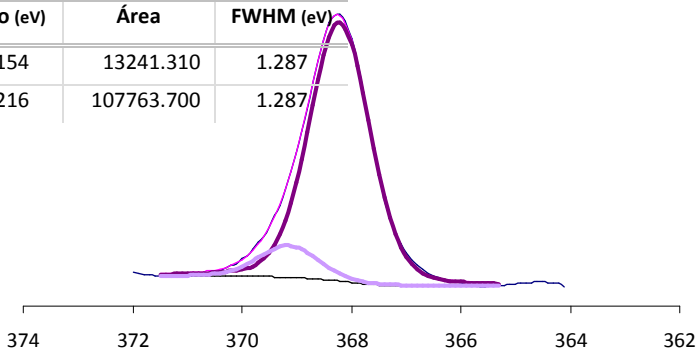
O espetro da Ag 3d é muito similar ao da amostra PS24. Foi possível individualizar dois pares de picos com energias de ligação para a risca $3d_{5/2}$ de: (1) 369.154 eV; e (2) 368.216 eV. A energia do pico 1, relativa ao AgHS, manifesta um desvio muito ligeiro no sentido do seu aumento (0.063 eV), mas a do pico 2, relativa ao Ag_2S, é praticamente coincidente (Δ 0.002 eV), confirmando-se que, pelo menos neste contexto, ela é superior à de Romand, Roubin & Deloume (1978) e Buckley, Wouterlood & Woods (1989).

Tabela 4.11 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados na amostra LS24.

Ag $3d_{3/2, 5/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$3d_{5/2}$	369.154	13241.310	1.287
2	$3d_{5/2}$	368.216	107763.700	1.287

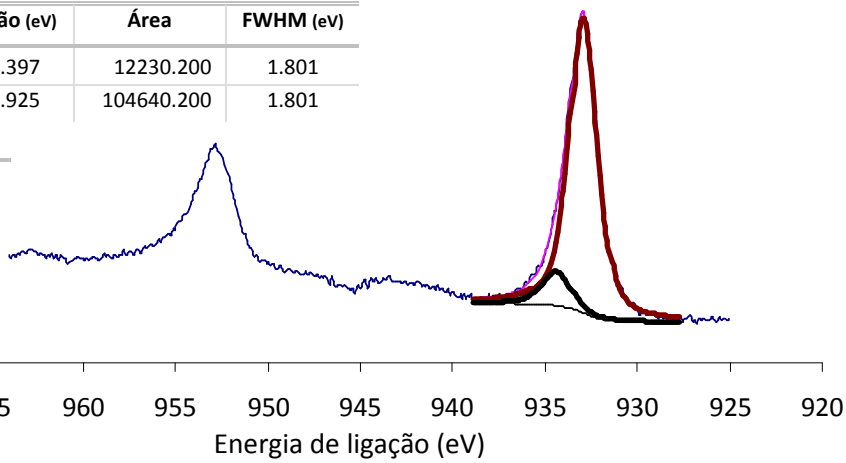
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV
Δ = 6.00 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



Cu $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	934.397	12230.200	1.801
2	$2p_{3/2}$	932.925	104640.200	1.801

Cu $2p_{3/2}$ = 932.7 eV
Δ = 19.80 eV
(MOULDER *et al.* 1995)

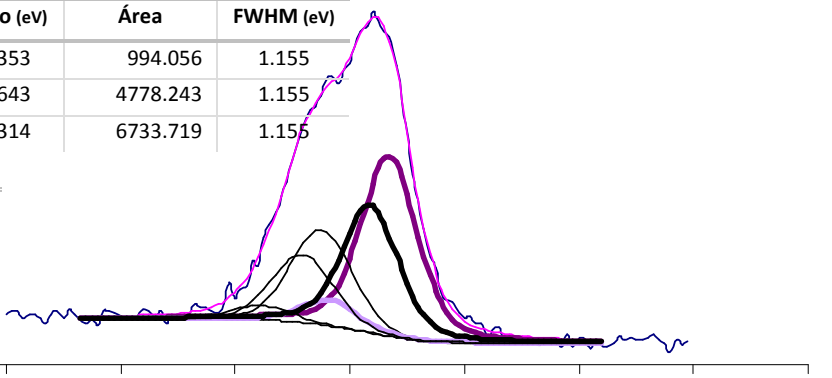


970 965 960 955 950 945 940 935 930 925 920
Energia de ligação (eV)

S $2p_{1/2, 3/2}$

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	$2p_{3/2}$	162.353	994.056	1.155
2	$2p_{3/2}$	161.643	4778.243	1.155
3	$2p_{3/2}$	161.314	6733.719	1.155

S $2p_{3/2}$ = 164.0 eV
Δ = 1.18 eV
(MOULDER *et al.* 1995)

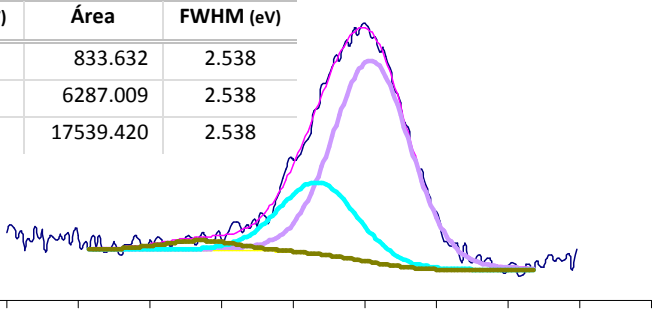


170 168 166 164 162 160 158 156 154
Energia de ligação (eV)

O 1s

Pico		Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
1	1s	536.561	833.632	2.538
2	1s	533.294	6287.009	2.538
3	1s	531.806	17539.420	2.538

O 1s = 531.0 eV
(MOULDER *et al.* 1995)



544 542 540 538 536 534 532 530 528 526 524
Energia de ligação (eV)

No que diz respeito ao espetro do Cu 2p e relativamente ao da amostra PS24, as diferenças de perfil são claras, evidenciando a supressão de espécies oxidadas e a presença de espécies no seu estado reduzido. Apresenta dois pares de picos com energias de ligação para a risca

$2p_{3/2}$ de: (1) 934.397 eV, do CuS; e (2) 932.925 eV, do Cu_2S. As diferenças que se registam, em termos de valores energéticos e em relação à PS24, prendem-se, assume-se, com as comparticipações das espécies; bastante diferenciadas, em coerência com a natureza das amostras. Já as suas semelhanças globais com as energias do $Cu(OH)_2$ e do Cu_2O têm suscitado dúvidas de interpretação a vários autores. No entanto e neste contexto, a partir dos resultados obtidos por SEM-EDS, nomeadamente quanto às caraterísticas elementares (Fig. 4.4) e morfológicas dos cristais (Fig. 4.12), considera-se possível confirmar a relação destas energias com a presença dos dois sulfuretos, cuja interação com iões de Ag^+ poderá ocorrer, a partir de Vinkevičius, Možginskienė & Jasulaitienė (1998), conforme:

$$CuS + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2S + Cu^{2+} \quad (4.22)$$

$$Cu_2S + 4Ag^+ \leftrightarrow 2Ag + Ag_2S + 2Cu^{2+} \quad (4.23)$$

Como esperado, também a modelação do espetro do S 2p resultou similar ao da amostra PS24, identificando-se três pares de picos com energia de ligação para a risca $2p_{3/2}$ de: (1) 162.353 eV, do AgHS; (2) 161.643 eV, do conjunto dos sulfuretos de Cu; e (3) 161.314 eV, do Ag_2S. Proporcionalmente e em coerência com a natureza da amostra, registou-se um aumento da comparticipação dos sulfuretos de Cu em relação à do Ag_2S e não deixaram de se manifestar os desvios energéticos inerentes à presença do cobre.

Tal como na PS24, a presença da água adsorvida e do AgHS foi detetada através da modelação do espetro do O 1s, por picos associados a energias de ligação de 533.294 eV (2) e 531.806 eV (3). Registam-se novamente evidências da presença de aerossóis orgânicos de contaminação atmosférica, a uma energia de ligação ainda mais elevada do que a registada na amostra PS24; 536.561 eV, no pico 1.

4.4 – Considerações

Para sistematização dos resultados, melhor perceção dos desvios energéticos associados aos diferentes contextos e tentativa de estabelecimento de valores de referência, orientadores para o estudo de caso, apresentam-se, na Tabela 4.12, os potenciais de

redução associados às espécies detetadas por LSV e, na Tabela 4.13 as energias de ligação associadas às espécies detetadas por XPS.

Tabela 4.12 – Espécies detetadas por LSV e respetivos potenciais de eletroredução.

E_{red} (V *vs* SME)	Espécie	Amostra
-0.20 (≈ -0.10 _ ≈ -0.6) -0.20 (≈ -0.13 _ ≈ -0.3)	AgCl → Ag	PCl5 LCl5
≈ -0.50 _ ≈ -0.82	$CuCl_2^-$ → Cu CuO → Cu	LCl5
≈ -0.95	Ag_2O (multicamada, anidro) → Ag	LB
≈ -1.00	Ag_2O (multicamada, anidro) → Ag	PB
≈ -1.04	Ag_2O (multicamada, hidratado) → Ag	PB
≈ -1.06	Ag_2O (multicamada, hidratado) → Ag $Cu(OH)_2$ → Cu	LB
≈ -1.22 (≈ -0.90 _ ≈ -1.50) ≈ -1.32	$Cu(OH)_2$ → Cu Cu_2O → Cu	LCl5
≈ -1.26	Ag_2S → Ag	PS24; LS24
≈ -1.45	AgOH/Ag_2O (monocamadas) → Ag Cu_2O → Cu	LB
≈ -1.50	AgOH/Ag_2O (monocamadas) → Ag	PB
≈ -1.54 _ ≈ -1.65	Cu_2S/CuS → Cu	PS24
-1.62	Cu_2S/CuS → Cu	LS24

Tabela 4.13 – Espécies detetadas por XPS e respetivas energias de ligação.

Espetro parcial (eV)*		Cu $2p_{3/2}$ (932.7)	O 1s (531.0)	Ag $3d_{5/2}$ (368.3)	Cl $2p_{3/2}$ (198.5)	S $2p_{3/2}$ (164.0)
Espécie	Amostra	[FWMH]	[FWMH]	[FWMH]	[FWMH]	[FWMH]
Ag	PB			368.281 [1.179]		
	LB			368.395 [1.189]		
AgOH	PB		532.894 [1.955]	369.206 [1.179]		
	LB			369.352 [1.189]		
Ag_2O	PB		530.904 [1.955]	368.119 [1.179]		
	LB			368.371 [1.189]		
AgCl	PCl5			368.372 [0.824]	200.072 [1.122]	
	LCl5			367.211 [0.787]	198.588 [1.370]	

$AgCl_2^-$	PCl5		532.515 [1.898]	369.172 [0.824]	200.935 [1.122]	
	LCl5			368.102 [0.787]	200.547 [1.370]	
Ag_2S	PS24			368.214 [1.280]		161.200 [1.127]
	LS24			368.216 [1.287]		161.314 [1.155]
AgHS	PS24		532.138 [2.412]	369.091 [1.280]		162.379 [1.127]
	LS24		531.806 [2.538]	369.154 [1.287]		162.353 [1.155]
Cu	LB	932.646 [1.817]				
Cu_2O	LB	932.525 [1.817]				
	LCl5	931.474 [2.568]				
$Cu(OH)_2$	LB	934.526 [1.817]				
	LCl5	934.872 [2.568]	531.989 [1.979]			
CuO	LCl5	933.505 [2.568]				
	PS24	933.300 [1.883]				
Cu_2O/CuO	LCl5		530.628 [1.979]			
$CuCl_2^-$	LCl5	937.175 [2.568]			199.152 [1.370]	
Cu_2S	PS24	932.857 [1.883]				
	LS24	932.925 [1.801]				
CuS	PS24	934.847 [1.883]				
	LS24	934.397 [1.801]				
Cu_2S/CuS	PS24					161.560 [1.127]
	LS24					161.643 [1.155]
Ag_2O/Cu_2O	LB		531.020 [2.011]			
$AgCl_2^-/CuCl_2^-$	LCl5		531.925 [1.979]			
NaCl	PCl5				197.956 [1.122]	
	LCl5				197.040 [1.370]	
$Ag(OH)/Cu(OH)_2$	LB		532.367 [2.011]			
H_2O	PB		533.885 [1.955]			
	LB		533.756 [2.011]			
	PCl5		533.851 [1.898]			
	LCl5		533.180 [1.979]			
	PS24		533.535 [2.412]			
	LS24		533.294 [2.538]			
Aerossóis	PS24		535.784 [2.412]			
orgânicos	LS24		536.561 [2.538]			

***** Energias de ligação de referência a partir de Moulder *et al.* (1995)

Em sintonia com Leygraf & Graedel (2000: 9) e com Kleber, Hilfrich & Schreiner (2007b), confirma-se a importância do tipo de superfície do metal no seu processo de interação com o meio ambiente, nomeadamente no que diz respeito à existência de monocamadas de água

adsorvida, em função da humidade relativa atmosférica, e de defeitos e distorções resultantes de trabalho a frio e/ou de efeitos de abrasão, e do seu papel no processo de nucleação, coalescência e crescimento de produtos de corrosão.

A adição de cobre à prata induz a um maior índice de escurecimento da liga, em resultado da acelerada dissolução anódica do cobre em relação à da prata, o que se constata macroscopicamente, se consegue monitorizar e avaliar por colorimetria e se entende e explica melhor por SEM-EDS, LSV e XPS. Tal comportamento, pode ser atribuído ao efeito de emparelhamento galvânico entre o cobre e a prata, o que é comprovado pelos estudos de Guan & Han (1995).

Enquanto as condições de exposição das amostras a atmosfera de NaCl podem ser consideradas de simulação muito próxima de um ambiente costeiro, já a dose de exposição à atmosfera de H_2S pode ser assumida como muito elevada. Apesar de conhecida em ambientes de exterior (GRAEDEL, 1987; GRAEDEL, NASSAU & FRANEY, 1987; WATANABE, TOMITA & ICHINO, 2001 e 2002; WATANABE *et al*., 2006), a sulfidação do cobre em atmosferas de interior, não tem sido abundantemente reportada, em linha com estudos desenvolvidos anteriormente (HOMEM, 2006: 117; HOMEM, FONSECA & CAVALHEIRO, 2008). Tal, tem tido como justificação a formação inicial de óxidos de cobre (TIERNEY, 1981), que se comportarão como inibidores do crescimento de filmes de sulfureto. Sharma (1980) alerta para o facto dos óxidos de cobre proporcionarem uma boa proteção face ao H_2S apenas em condições de humidades relativas baixas pois, quando são elevadas, a sua proteção demonstra ser muito reduzida, progredindo para a formação de sulfuretos. Não obstante, os resultados de Tran *et al.* (2003) e Tran, Fiaud & Sutter (2005) assinalam, nessas condições, que a presença de óxidos é maioritária, relativamente à de sulfuretos. Apesar da discussão, prevendo-se a ocorrência de condições de elevada humidade relativa no contexto real de estudo de caso, a obtenção de dados analíticos também de referência aos sulfuretos de cobre reveste-se de potencial significado, não deixando, no entanto, de se aceitar que o facto de se detetarem sulfuretos de cobre numa amostra de Ag 999‰ possa provocar compreensível, mas apenas inicial, estranheza. As condições de exposição e reação das amostras permitiram ainda detetar, por XPS e a uma elevada (≈ 2.4 - 2.5) largura à meia

altura (FWHM, de full width at half maximum), a presença dos aerossóis orgânicos da contaminação atmosférica, determinando a área de energias de ligação a si associadas.

O exercício prospetivo de aplicação de ferramentas simples e mais acessíveis à monitorização de processos de alteração, como a colorimetria *tristimulus* através de câmara fotográfica digital/Photoshop®/CIELab, resultou eficiente e promissor em termos de utilização por parte dos profissionais dos museus e outras instituições culturais.

A caraterização química das superfícies pelas poderosas ferramentas analíticas envolvidas, eletroquímicas e espetroscópicas de análise com elevada resolução espacial, é complexa. É grande a diversidade de condições em que os ensaios são efetuados e a controvérsia entre autores em termos de resultados. É grande a sobreposição de níveis de energia e são pequenos alguns desvios químicos, havendo que explorar conjugadamente resultados de diferente natureza e proveniência. Sabendo-se da importância da água e do vapor de água para os fenómenos de corrosão atmosférica, o facto das técnicas envolvidas não conseguirem detetar diretamente o hidrogénio pode constituir uma limitação. No entanto, grande tem sido o seu desenvolvimento e vários estudos, como é o caso dos de Kerber *et al.* (1996) para o XPS, demonstram ser possível detetar os seus efeitos indiretamente, tal como aqui se comprova.

De realçar que, não obstante a gestão e interpretação integrada dos resultados da conjugação de métodos com distintas potencialidades e limitações não ser tarefa fácil e ser dificultada pela sua infância, a abordagem analítica assumida confirmou-se uma mais-valia em termos de complementaridade e concordância e facultou informações importantes, no sentido do melhor entendimento dos sistemas em causa e da sustentabilidade de interpretações. No caso das ligas de Ag:Cu com baixa percentagem de cobre, concretamente a Ag 925‰, produziu informação até agora praticamente inexistente na literatura.

5

ESTUDO DE CASO EM CONTEXTO DE EXPOSIÇÃO EM ESPAÇOS CONFINADOS, FORA/DENTRO DE VITRINA: CAPELA DO SANTÍSSIMO SACRAMENTO/VITRINA DA SALA DO TESOURO DO MUSEU, AMBOS DA CATEDRAL DO PORTO

5.1 O contexto de estudo

5.2 Objetivos

5.3 Plano de amostragem e monitorização

5.4 Contextos e caraterísticas ambientais

5.5 Resultados e discussão

5.6 Considerações

CAPÍTULO 5 – ESTUDO DE CASO EM CONTEXTO DE EXPOSIÇÃO EM ESPAÇOS CONFINADOS, FORA/DENTRO DE VITRINA: CAPELA DO SANTÍSSIMO SACRAMENTO/VITRINA DA SALA DO TESOURO-MUSEU, AMBOS DA CATEDRAL DO PORTO

5.1 – O contexto de estudo

O estudo de caso tem como enquadramento a catedral da cidade do Porto. Sobranceira ao rio Douro, destaca-se, imponente, no cimo do Morro da Pena Ventosa (Fig. 5.1 e 5.2). Lavrada na dureza do granito, simples e austera, não terá sido, no seu início, mais do que uma simples ermida. De acordo com Cabeças & Ara (2001: 93), a sua primeira pedra terá sido colocada em 1147, após a conquista de Lisboa. Em 1179, D. Mafalda, mulher de D. Afonso Henriques, terá feito obras de beneficiação, continuadas por D. Sancho I, em cumprimento da vontade testamental de seu pai. A testeira e o deambulatório com as capelas laterais terão sido terminadas durante o reinado de D. Afonso III e, finalmente durante o reinado de D. Dinis, a sua construção foi dada como concluída, após edificadas as naves do corpo do templo. No período maneirista e barroco (séc. XVII-XVIII), foi alvo de grandes remodelações e perdeu grande parte dos seus traços românicos primitivos. O grande mestre Nicolau Nasoni imprimiu-lhe um estilo barroco, desenhando e construindo a galilé e executando, entre outras belas obras, as pinturas murais da capela-mor.



Fig. 5.1 – A catedral vista do rio Douro, junto ao Paço Episcopal. A partir de Santos (2010).



Fig. 5.2 – A catedral envolta pelo casario, encima o Morro da Pena Ventosa. A partir de Bernardo (2012).

Do período de remodelações é a Capela do Santíssimo Sacramento da Eucaristia, colateral do Evangelho, no transepto [Fig. 5.3 (a) e (c)]. Pertencia à respetiva Irmandade que, de acordo com Passos (1953), funcionava na Catedral pelo menos desde 1623 e cujos membros eram de elevada categoria social, integrando os nobres mais fidalgos da cidade, que competiam entre si no zelo, piedade e magnitude com que promoviam o serviço do Divino Sacramento da Eucaristia. Foi uma das confrarias mais importantes da cidade, sendo esta capela um dos seus importantes legados; imponente e deslumbrante manifestação artística e de irrefutável esforço financeiro. Em 1707 e 1708, de acordo com Alves (1991), é objeto de importantes obras de alargamento e reedificação, que lhe alteraram a forma primitiva para a que mantém atualmente; planta centrada com três lados formados por segmentos de círculo [Fig. 5.3 (a)].

A abrir a capela, um grandioso portal de madeira entalhada e dourada, de tipo clássico, mas barroco na decoração [Fig. 5.3 (c_1)]. A condicionar o acesso, uma grade alta e de ferro forjado com dourados; obra do séc. XVIII e restaurada em 1881, de acordo com a legenda que apresenta. É antecedida de uma outra, apenas com cerca de 80 cm de altura, de tipo barroco e em latão cinzelado. A capela resguarda e exibe várias obras de ourivesaria em prata cujas balizas cronológicas se situam entre os séc. XVII e XIX [Fig. 5.3 (c_2)]. De entre iluminárias e candelabros, destaca-se um magnífico retábulo em prata cinzelada e martelada, com 6.400 m de altura e 3.606 m de largura, resultante de obra progressiva, embora não planeada, durante os séc. XVII a XIX. Também do séc. XIX é o supedâneo, com inscrição de 1885, e o grande lampadário central, desenhado por Teixeira Lopes, conforme Azevedo (2001: 15).

O retábulo é constituído por sacrário, balaustradas, frontal de altar, banqueta e emolduramento. Apesar da sua importância para a cidade e para o País e do que se tem escrito sobre ele, não se encontraram estudos que o enquadrassem, numa perspetiva integrada, na História da ourivesaria portuense, partilhando da crítica de Sousa (2004: 444)**.** A partir do estudo de Passos (1953), sabe-se que envolveu os serviços dos mais hábeis ourives da prata de diferentes épocas e áreas geográficas e, como tal, reflete várias expressões artísticas. O sacrário, também estudado por Martins (2002), mas do ponto de

vista iconográfico e iconológico, tem forma de torre em quatro andares e foi obra principalmente de Manuel Guedes, prateiro de Lamego. Terá sido auxiliado na construção do primeiro corpo por Manuel Teixeira, do terceiro por Miguel Pereira e, do quarto, por Bartolomeu Nunes. A obra decorreu de 1632 a 1651 e não englobou as balaustradas que sobrepujam os andares, com exceção do quarto. As balaustradas do primeiro e segundo andares são de 1669 e 1670, respetivamente, e obra de Sebastião Nunes. As do terceiro são de 1671 e de Manuel Sousa Amaral. Nenhuma das que atualmente se podem admirar é original, pois essas foram roubadas pelos liberais, informa Passos (1953). Trata-se de reposições produzidas pela Companhia Aurifícia do Porto, entre 1872 e 1875. O frontal de altar é obra de excelência, a cargo do mesmo Manuel Sousa Amaral e de Pedro Francisco, dito o Francês, ambos ourives do Porto. De grande primor técnico e artístico, é de tipo barroco com influências da célebre ourivesaria alemã e foi construído em dois anos; de 1676 a 1678. Para seu digno enquadramento, a Irmandade encomendou a Pedro Francisco, em 1679, uns anjos-candelabros e uma banqueta, que foram entregues, respetivamente, em 1681 e 1682. Também os anjos foram roubados, em 1832 ou 1833. De grande efeito ornamental e cenográfico, o emolduramento é formado por diversas partes, realizadas no séc. XVIII e XIX. Através de Brandão (1964), sabe-se que as realizadas no séc. XVIII foram obra do famoso ourives da prata portuense Domingos de Sousa Coelho: uma primeira parte, ajustada em 1739 e concluída em 1742, à volta do sacrário e em prata dourada; um acrescento, em 1751, em prata lisa e lavrada; e, para sua continuação, uma outra em 1755. Esta, teria sido terminada por João Coelho de S. Paio, outro conceituado ourives portuense, e teria seguido o risco de Nicolau Nasoni. O restante emolduramento, o baldaquino, é complemento da segunda metade do séc. XIX.

Pode, assim, afirmar-se que a história do retábulo acompanha a tradição dos ourives, especialmente do Porto, durante séculos. A sua beleza e riqueza material não deixaram, no entanto, de suscitar a cobiça e não escapou às sevícias e rapina em tempos de conflito militar; dos liberais, durante o Cerco do Porto (1832-33), tal como já referido, e, anteriormente, dos soldados de Junot (1808). A este propósito, embora pairem rumores, sempre muito apreciados pelos turistas que o visitam, de que todos os seus elementos foram desmontados e enterrados no quintal da casa de um membro da Confraria ou de que

um sacristão astuto conseguiu enganar os franceses mandando caiar ou cobrir com gesso todos os objetos em prata da capela, a verdade, diz Passos (1953), é que todos os elementos em prata do serviço da capela foram entregues às autoridades francesas, em cumprimento do Decreto de 01.02.1808 e do aviso de 25.02.1808. Embora tal não tenha conseguido acalmar a avidez de Junot, a Irmandade não estava disposta a dar-lhe toda a prata da capela e a ele rogou que o retábulo não fosse desmantelado, destruído, para se lhe retirar a prata. Em troca, ofereciam uma digna compensação. Afinal, o retábulo acabou por se salvar graças à designada Convenção de Sintra, de 30.08.1808, e ao regresso a casa das tropas de Napoleão. Passos (1953) encontrou ainda registos de que foi totalmente limpo e consertado nos finais do séc. XIX, em 1886, pelo ourives da prata portuense João Rodrigues Teixeira, com oficina e loja na Rua do Loureiro.

Nos finais do séc. XX, mais concretamente em 1992, a catedral portuense passa para a tutela do Instituto Português do Património Arquitectónico (IPPAR) e, ao abrigo do protocolo estabelecido entre aquele organismo e o Cabido da Sé, é sujeita a grandes campanhas de intervenções no sentido da sua reabilitação e valorização, suportadas por prolongado programa de estudo histórico e arqueológico (MELO, 2005).

Integrada no complexo catedralício em causa, também a Casa do Cabido foi alvo de intervenções. Obedecendo a um projeto do Arquiteto Fernando Távora, de 1989 (BOTELHO, 2004), nela se instalou, em 1996, o museu do Tesouro da Catedral, mais propriamente no seu segundo piso, o intermédio [Fig. 5.3 (b)]. Para cumprimento das novas funções museológicas, os seus espaços foram adaptados. Nas suas quatro saletas abobadadas, foram instaladas nove vitrinas [Fig. 5.3 (b_1)] e nelas são expostas coleções relativas ao culto desenvolvido na catedral [Fig. 5.3 (b_2)]; alfaias religiosas desde o séc. XVI ao séc. XIX, tais como ricos e variados paramentos, livros litúrgicos e exímias obras de ourivesaria, em ouro, prata e prata dourada, todos repletos de carga histórica e simbólica. Embora muito excecionalmente, alguns objetos são ainda colocados em uso. Tal foi o caso de algumas pratas, retiradas temporariamente de exposição da vitrina em estudo, a propósito da visita oficial do Papa Bento XVI ao Porto, a 14.05.2010, e para integrar a cerimónia da homilía do Santo Padre na Avenida dos Aliados (DP, 2010).



Fig. 5.3 – Catedral do Porto. Planta atual (BDGEMN em RC, 2013) (a). Alçados 3D (Google earth em PPM, 2012). Fachada principal, virada a oeste (b) e indicação da localização do museu. Interior da Sala do Tesouro do museu (b_1) e vitrina (b_2). Fachada lateral, virada a norte (c) e indicação da Capela do Santíssimo Sacramento da Eucaristia. Portal de entrada na capela (c_1) e altar de prata (c_2).

Integrado no mesmo programa alargado, também o retábulo foi alvo de estudo de modo a melhor direcionar uma intervenção de conservação, restauro e proteção. Condicionado em termos de manutenção pelas suas dimensões, evidencia nítida estratificação colorimétrica [Fig. 5.3 (c_2)] decorrente das rotinas de limpeza a que tem sido sujeito: branco prateado até

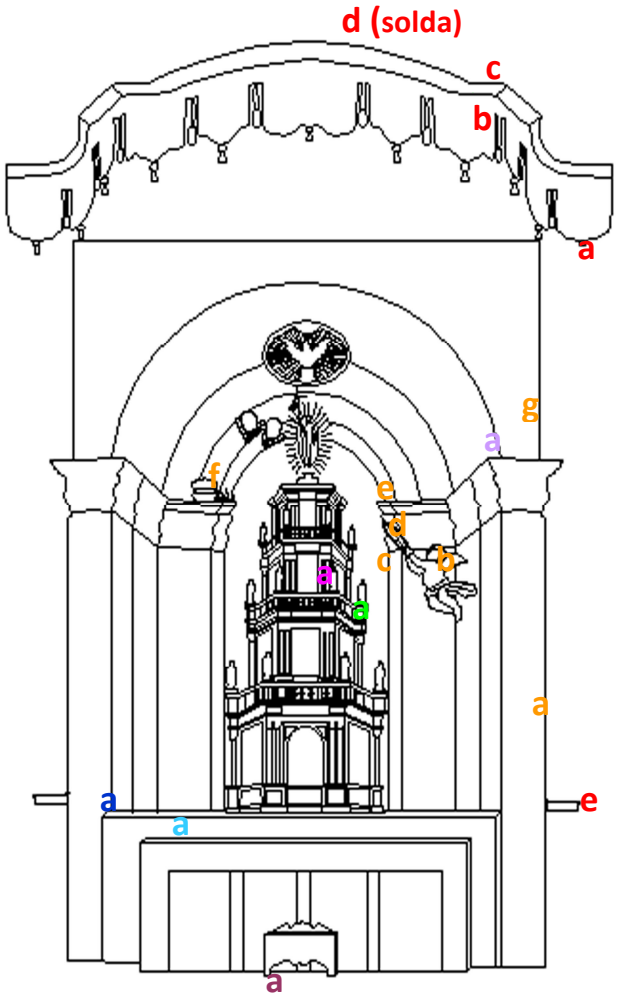
ao nível da banqueta; amarelo acastanhado no sacrário e emolduramento do séc. XVIII, acima da banqueta; castanho escuro/negro, no emolduramento do séc. XIX, isto é, no baldaquino. Fontes orais minimizam a falta de acesso a quaisquer registos escritos e informam que era tradição secular o altar ser limpo todos os anos pelo Natal e pela Páscoa. Tal ter-se-á desenvolvido recorrendo a métodos abrasivos cujos resíduos são ainda visíveis, alojados em detalhes decorativos do frontal de altar, mas também da banqueta e do supedâneo. Poderá eventualmente ter-se aplicado ao sacrário e emolduramento do séc. XVIII, mas não ao mesmo ritmo. Apesar disso, a não perceção da camada de douramento originalmente existente faz inferir ciclos de abrasão e depleção e/ou a sua obliteração por produtos de corrosão. Seguramente, o baldaquino não terá sido abrangido por tais ações de limpeza, pelo que se infere que a espessa camada de produtos de corrosão que apresenta será o resultado de 127 anos de interação ambiental; pelo menos, desde a limpeza de 1886.

Homem (2006) desenvolveu o estudo relativo à caraterização elementar do retábulo e dos seus produtos de alteração, através de fluorescência de raios X (RXF, de X-ray fluorescence) *in situ* e SEM-EDS.

Uma breve súmula relativa às ligas envolvidas na construção do retábulo é apresentada na Tabela 5.1, onde se verifica tratarem-se de ligas de Ag:Cu com algum teor de zinco. Os elementos mais antigos, sacrário e frontal de altar, são os que apresentam teor de prata mais elevado. O facto das superfícies terem sido preservadas, não sujeitas a preparação, foi potencial de complexidade, mas proporcionou a deteção de vestígios do revestimento em ouro do emolduramento e permitiu a caraterização dos seus produtos de alteração. Poderá contribuir para alguma heterogeneidade nos valores obtidos, mas esta poderá também advir da perda diferenciada de material resultante dos ciclos limpeza-escurecimento-limpeza.

Relativamente às alterações detetadas, verificam-se diferenças, a que a composição das ligas não será estranha. Na Fig. 5.4, observa-se a reação de alteração da fase α, do cobre, presente na liga mais acentuada que a da fase β, da prata, o que, paralelamente às rotinas de limpeza, poderá explicar um escurecimento mais acentuado por parte das ligas dos constituintes do retábulo com maior teor de cobre.

Tabela 5.1 – Resultados da análise elementar por XRF e SEM-EDS de amostras representativas do retábulo, revistos e adaptados de Homem (2006: 77).

Representação esquemática do retábulo e pontos de amostragem		Ref.	Ag	Cu	Zn	Au
	Emolduramento (baldaquino e embrace da cortina) séc. XIX	a	79.09	18.22	2.69	-
		b	87.00	11.80	0.68	0.52
		c	91.90	6.88	1.23	-
		d	62.59	29.85	7.57	-
		e	82.22	16.77	1.01	-
	Remendo séc. XIX	a	82.92	15.97	1.12	-
	Balaustrada séc. XIX	a	90.15	9.95	-	-
	Supedâneo séc. XIX	a	87.13	12.48	0.39	-
	Emolduramento séc. XVIII	a	79.32	19.55	1.14	-
		b	95.54	4.00	0.13	0.33
		c	87.29	12.16	0.55	-
		d	86.01	11.90	0.29	1.80
		e	90.13	9.20	0.20	0.47
		f	84.32	14.70	0.98	-
		g	89.45	10.11	0.44	-
	Banqueta séc. XVII	a	86.64	12.46	0.90	-
	Frontal de altar séc. XVII	a	94.37	4.49	1.14	-

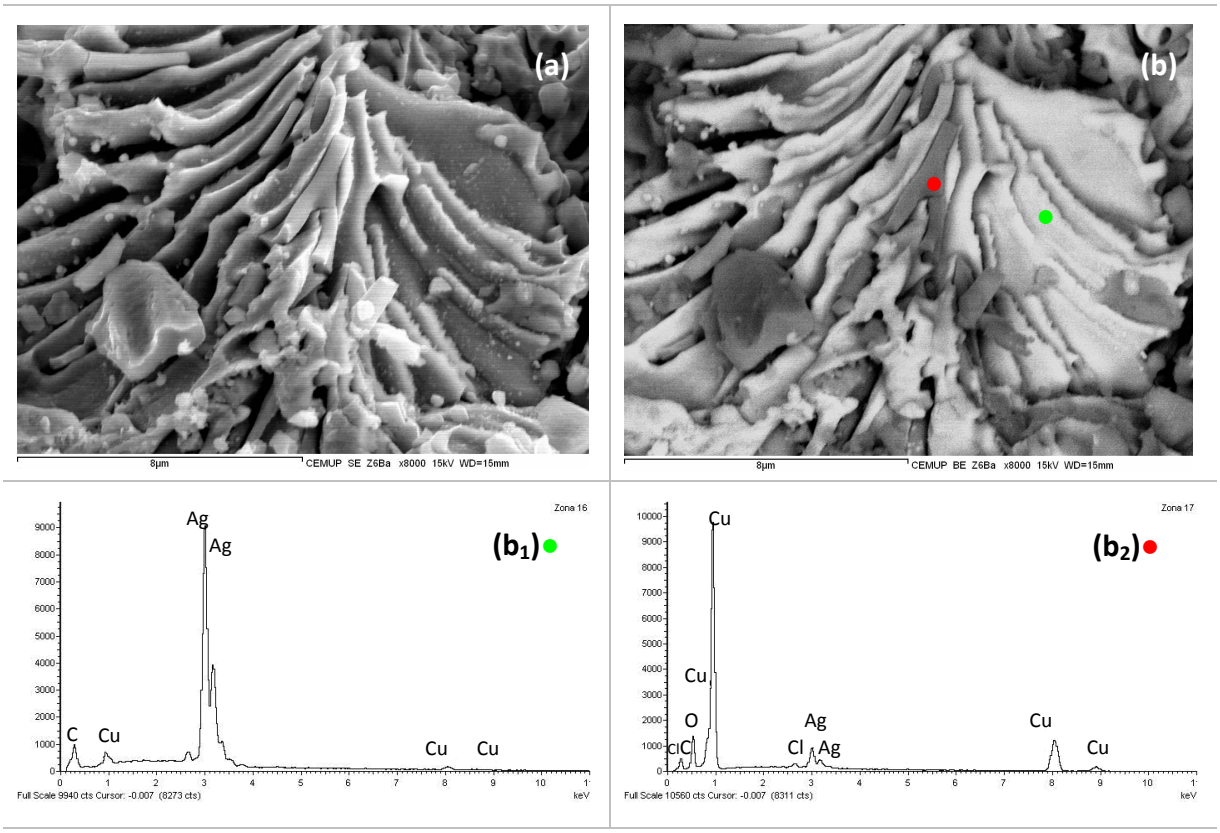


Fig. 5.4 – Micrografias da estrutura dendrítica de zona de rutura do berloque do baldaquino (a), em modo SE (a) e BSE (b), evidenciando a alteração da fase α, do cobre. (b_1) ● Espetro EDS da fase β, da prata. (b_2) ● Espetro EDS da fase α, do cobre. A partir de Homem (2006: 115).

Em termos de produtos de alteração da prata, os resultados obtidos por Homem (2006: 108) e muito sumariamente apresentados na Fig. 5.5, apontam para a formação de cloretos, no meio de partículas de sulfato de sódio, tenardite (Na_2SO_4) ou mirabilite ($Na_2SO_4.10H_2O$) [Fig. 5.5 (a, a_{1-3})]. Quanto aos de cobre, as análises elementares parecem apontar para óxidos, cloretos e sulfatos [Fig. 5.5 (b, b_2)], na presença de cloretos de prata e de partículas de sulfato de cálcio, gesso [Fig. 5.5 (b, b_1)], mas também de sulfatos de cálcio e sódio, tipo glauberite ($Na_2SO_4.Ca_2SO_4$) ou o sal lábil ($Na_2SO_4.Ca_2SO_4.2H_2O$). Regista-se também a presença pontual de sulfatos de cobre e zinco [Fig. 5.5 (b_3)].

Assim e ao contrário do expectável, perante o escurecimento observado e a sua tradicional associação aos sulfuretos de prata, o estudo parece não ter detetado a sua presença.

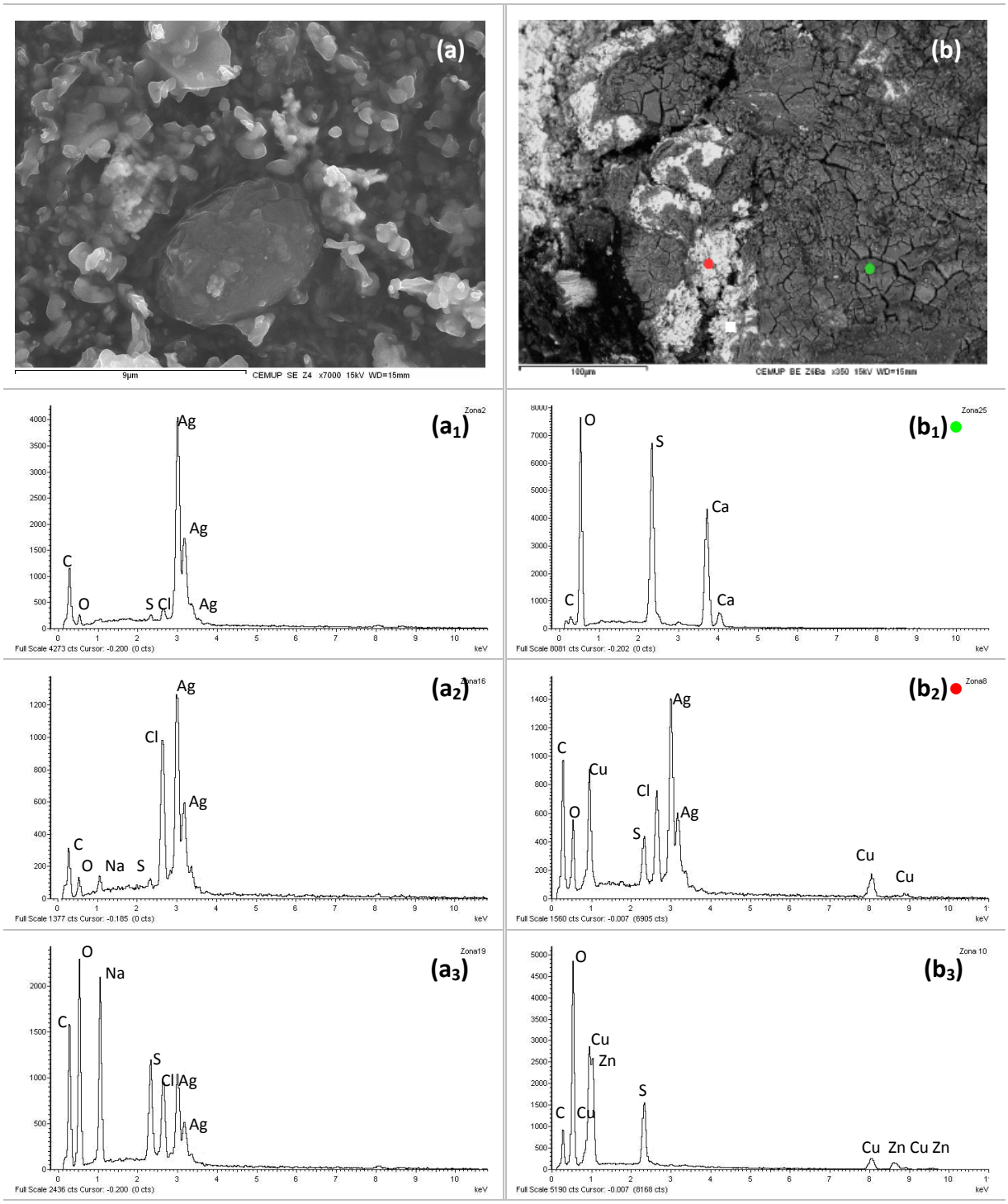


Fig. 5.5 – (a) Micrografia, em modo SE, de amostra da superfície do sacrário removida por sistema de peeling com fita de carbono. (a_{1-3}) Espetros EDS indiciando a formação de cloretos de prata no meio de partículas de sulfato de sódio; tenardite ou mirabilite. (b) Micrografia, em modo BSE, de amostra da superfície do baldaquino. (b_{1-3}) Espetros indiciando a formação de sulfatos de cobre e cloretos de prata, na presença de sulfato de cálcio. Pontualmente (b_3), há indícios da formação também de sulfato de zinco. A partir de Homem (2006: 108).

5.2 – Objetivos

A grande complexidade que carateriza os ambientes atmosféricos naturais tem dificultado a sua investigação, comparativamente à desenvolvida em contexto laboratorial, embora seja a que mais interesse prático suscita. O universo do património cultural reflete tal circunstância. Não obstante o desenvolvimento de investigação a si dedicada, o seu volume não é suficientemente elevado e tende a explorar com maior incidência ambientes naturais de exterior. Digna de realce é a investigação levada a efeito no âmbito de projetos europeus, como o MULTI-ASSESS (2005), o CULT-STRAT (2007) e o programa CLRTAP (2009), com especial enfoque na avaliação do impacte da poluição no calcário, no vidro e em alguns metais, através do uso de funções dose-resposta especificamente desenvolvidas.

Dos ambientes de interior e especialmente no que diz respeito a estudos relativos ao seu impacte na corrosão dos metais, ainda pouca experiência se tem ganho. Em contexto de edifício histórico e/ou museológico, a que existe circunscreve-se mormente à Europa do norte, desconhecendo-se paralelos em Portugal. Pretendendo-se contribuir para o desenvolvimento da investigação nacional aplicada a essa área, o contexto do retábulo de prata da Capela do Santíssimo Sacramento elegeu-se como de privilégio: (i) por ser obra fundamental da ourivesaria portuguesa, com vasta iconografia bíblica centrada na eucaristia, e envolvendo dos mais afamados ourives; (ii) pela sua representatividade tecnológica, espelhando um longo horizonte temporal, e riqueza material, agora comprovada cientificamente; (iii) pelas suas desafiantes dimensões e contexto particular de exposição, imobilizado na estrutura da capela e desprovido de qualquer sistema controlado de proteção; (iv) pela sua localização, numa histórica catedral católica, aberta ao culto e frequentemente visitada, na segunda maior cidade de Portugal; e (v) pela heterogeneidade de aspetos da sua superfície, cuja caraterização proporcionou resultados que parecem não se enquadrar no modelo de alteração da prata mais internacionalmente difundido e assumido pela comunidade museológica. Este argumento suscita a reflexão quanto ao contexto ambiental de exposição e o interesse, também pelo potencial de extrapolação, em estudar a especificidade do seu impacte na prata, comparando-o com um contexto de exposição também confinado, mas de vitrina, de modo a contribuir para um melhor

entendimento dos mecanismos de escurecimento em causa e para a ulterior definição de medidas direcionadas de conservação preventiva.

5.3 – Plano de amostragem e monitorização

O plano de amostragem e monitorização, apresentado na Tabela 5.2, abrangeu um período de um ano, com início a 23 de março de 2010 e fim a 21 de março de 2011.

Tabela 5.2 – Plano de exposição anual dos amostradores passivos.

Código de referência	Localização	Natureza	Estação do ano	Critério/Exemplo
	C – Capela M – Museu	P – Prata (Ag 999‰) L – Liga (Ag 925‰) A - Adesivo	Sp – Spring (Primavera) S – Summer (Verão) A – Autumn (Outono) W – Winter (Inverno)	Local Amostrador Tempo de exposição Ex.: CP13 = Capela Ag 999‰ 13 semanas

Período de exposição	Exposição total (semanas)	Referência	
23/03/10 – 19/04/10 (1º mês da primavera)	4	CP4Sp CL4Sp CA4Sp	MP4Sp ML4Sp MA4Sp
23/03/10 – 21/06/10 (Primavera)	13	CP13 CL13 CA13	MP13 ML13 MA13
21/06/10 – 19/07/10 (1º mês do verão)	4	CP4S CL4S CA4S	MP4S ML4S MA4S
23/03/10 – 22/09/10 (Primavera + verão)	26	CP26 CL26 CA26	MP26 ML26 MA26
22/09/10 – 18/10/10 (1º mês do outono)	4	CP4A CL4A CA4A	MP4A ML4A MA4A
23/03/10 – 21/12/10 (Primavera + verão + outono)	39	CP39 CL39 CA39	MP39 ML39 MA39
21/12/10 – 18/01/11 (1º mês do inverno)	4	CP4W CL4W CA4W	MP4W ML4W MA4W
23/03/10 - 21/03/2011 (Primavera + verão + outono + inverno)	52	CP52 CL52 CA52	MP52 ML52 MA52

A estratégia contemplou uma exposição diferenciada, ao longo: (i) do primeiro mês de cada estação do ano, para estudo das reações iniciais de alteração em função das condições termohigrométricas; e (ii) acumulando, sucessivamente, os trimestres correspondentes a cada uma delas. Os amostradores em Ag 999‰, Ag 925‰ e em suporte adesivo, tal como os termohigrómetros, Rotronic® – Hydrolog D, foram colocados sobre o retábulo e no interior da vitrina em conformidade com o apresentado na Fig. 5.6.

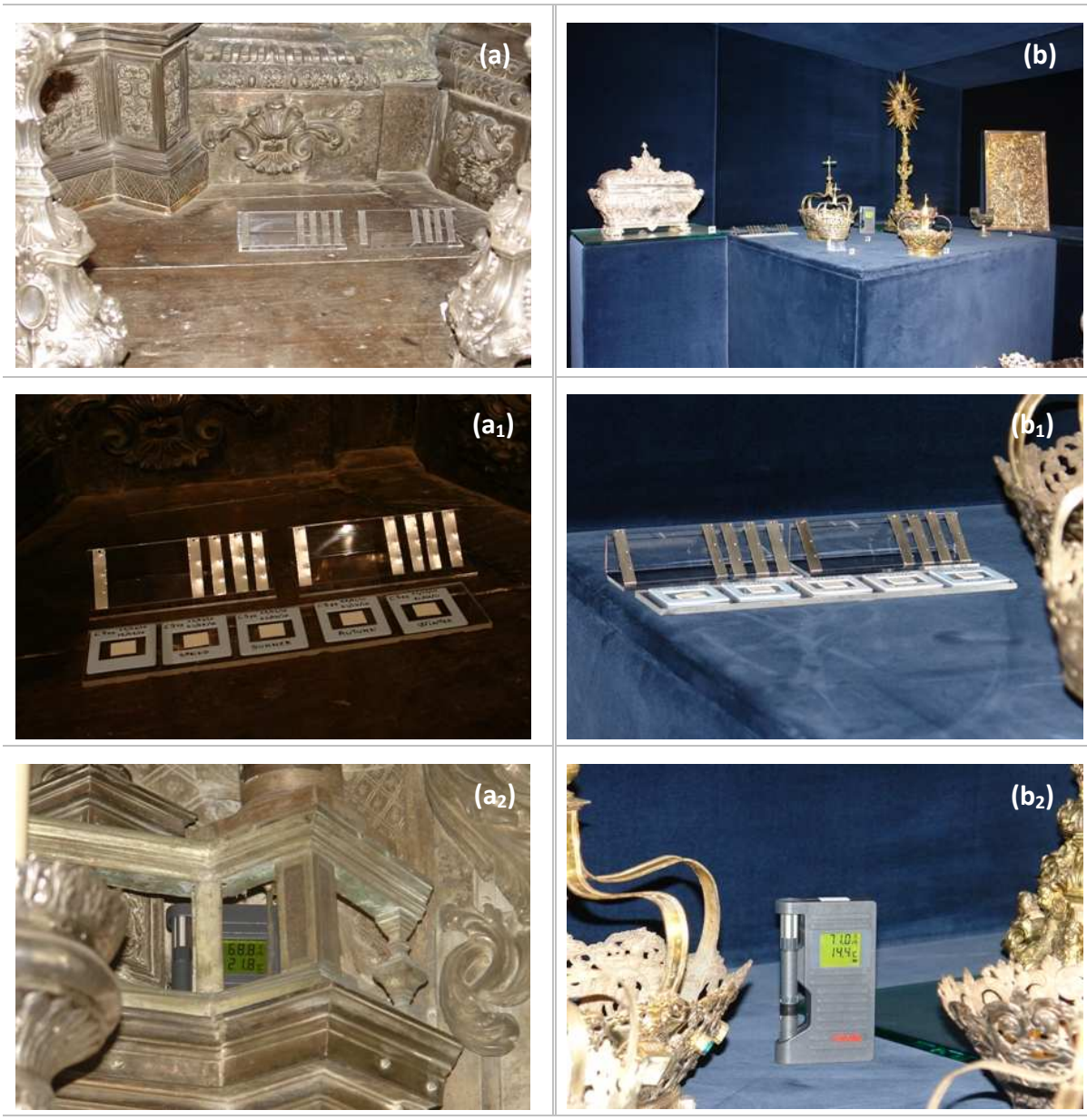


Fig. 5.6 – Localização dos suportes dos amostradores em Ag 999‰, à esquerda, em Ag 925‰, à direita, e de natureza adesiva, em molduras de diapositivos, sobre a banqueta do retábulo (a, a_1) e na vitrina (b, b_1), bem como dos termohigrómetros, (a_2) e (b_2).

Os amostradores metálicos foram posicionados com inclinação a 45°, de acordo com a norma ISO/DIS 8565 (ISO, 1992b), em suportes acrílicos de Plexiglas® especialmente desenhados para a função, para permitir integrar o estudo do efeito das partículas depositadas nas reações de escurecimento, à semelhança de Virginia & Dubus (2007: 63). Em termos de distinção relativa à sua natureza, preparação e reserva, assumiram-se os mesmos materiais e métodos usados nos ensaios laboratoriais e descritos em **4.2**. O sistema de reserva foi também o mesmo para os amostradores adesivos. Os termohigrómetros foram programados para um intervalo de acumulação de dados de 60 minutos e os visitantes contabilizados diariamente.

5.4 – Contextos ambientais. Caraterísticas e contribuições

A cidade do Porto é capital do Distrito do Porto, com 18 concelhos, e da designada Área Metropolitana do Porto (AMP); a maior de Portugal e uma das maiores da Europa. De acordo com o Instituto Nacional de Estatística [INE (2012)], a cidade ocupa uma área de 41.66 km^2, organiza-se em 15 freguesias e nela residem 237591 habitantes, correspondendo a uma densidade populacional de 5702.93 habitantes por quilómetro quadrado. Localizada a NO de Portugal (41°09'N, 8°36'40''O), junto ao estuário do rio Douro, é uma das cidades mais antigas da Europa, com evidências de ocupação desde, pelo menos, o séc. II a.C., reveladas por escavações arqueológicas levadas a cabo na sua catedral por Real *et al.* (1985-1986). As caraterísticas e valor cultural do seu centro histórico garantiram-lhe, em 1996, a classificação de Património Mundial pela UNESCO (1996), o que, em articulação com a paisagem e a atividade agro-industrial ligada ao tradicional comércio inter-regional do Vinho do Porto (Fig. 5.7), coloca o Porto nas importantes rotas turísticas mundiais.



Fig. 5.7 – O Paço Episcopal, junto à catedral, visto do rio Douro, do lado das caves do Vinho do Porto, em Vila Nova de Gaia. A partir de Olegivvit (2010).

Topograficamente, a área do NO peninsular é irregular, com uma altitude máxima de 400 m, a descer até à costa; ao oceano Atlântico. A cidade do Porto (Fig. 5.8) regista um máximo de cerca de 160 m, na Areosa, de acordo com Monteiro (1997b: 39). Na cidade, a catedral (41°08'33.74''N, 8°36'40.51''O), do alto dos seus 78 m de altitude, destaca-se do centro histórico, no qual se integra (Fig. 5.9).



Fig. 5.8 – Vista aérea do Porto. Localização da catedral. A partir de Fernandes (2011).



Fig. 5.9 – Vista aérea do centro histórico. Localização da catedral (Google earth em PPM, 2012).

É monumento isolado, com terreiro fronteiro denominado Terreiro de D. Afonso Henriques e beneficia de acesso condicionado de trânsito. Beneficia ainda da proteção (PT011312140001) conferida pela sua classificação como Monumento Nacional (Decreto de 16.06.1910) e integração no centro histórico (PT011312140163) e na zona histórica (PT011312070086) da cidade. Foi afeto à Direção Regional de Cultura do Norte (DRCN) pela Portaria n.º 829/2009, D.R., 2.ª série, n.º 163 de 24 agosto 2009 (IHRU, 2011).

5.4.1 – Ambiente externo

5.4.1.1 – Clima urbano

A cidade insere-se em zona de latitudes médias. Assim, e de acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger e em conformidade com Peel, Finlayson & McMahon (2007) e Barceló & Nunes (2012: 17), o Porto tem um clima de tipo Csb (C = temperado; s = verão seco; b = verão suave), sendo afetado não só pelos centros de ação

subpolar e subtropical do hemisfério N como também pela típica variabilidade mediterrânica. A sua integração num território da margem meridional da zona temperada do N confere-lhe influências da circulação proveniente do norte de África, enquadrando-se, de acordo com Alcoforado *et al.* (1982, em BALKESTÅHL, 2009), no domínio bioclimático atlântico. Em consequência e por norma, no verão, as temperaturas variam entre os 15 °C e os 25 °C podendo, ocasionalmente em julho ou agosto, atingir e até ultrapassar os 35 °C. As temperaturas estivais acima dos 30 °C são raras, devido à proximidade do oceano, mas podem verificar-se quando o vento sopra do quadrante E. Pelo contrário e também devido à sua posição geográfica, não são raros períodos mais frescos e com precipitação durante o verão, em anos mais húmidos. No inverno, as temperaturas raramente descem abaixo dos 0 °C, variando entre os 5 °C e os 14 °C, e períodos chuvosos podem alternar com dias de céu limpo, mas mais frios. A amplitude térmica é baixa e isso deve-se, mais uma vez, à proximidade do oceano e à presença da corrente quente do Golfo.

Para caraterização das especificidades termohigrométricas do Porto durante o período anual de estudo, usou-se como referência a Estação Meteorológica Automática (EMA) de Porto/Pedras Rubras, integrada na rede de monitorização do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), localizada a 41°14'N, 8°40'O e 63 m de altitude e programada para coleta e armazenamento de dados relativos à temperatura máxima, mínima e média e à HR máxima e média, a um intervalo de 60 minutos. Os seus valores médios mensais, por estação do ano, são apresentados no gráfico na Fig. 5.10.

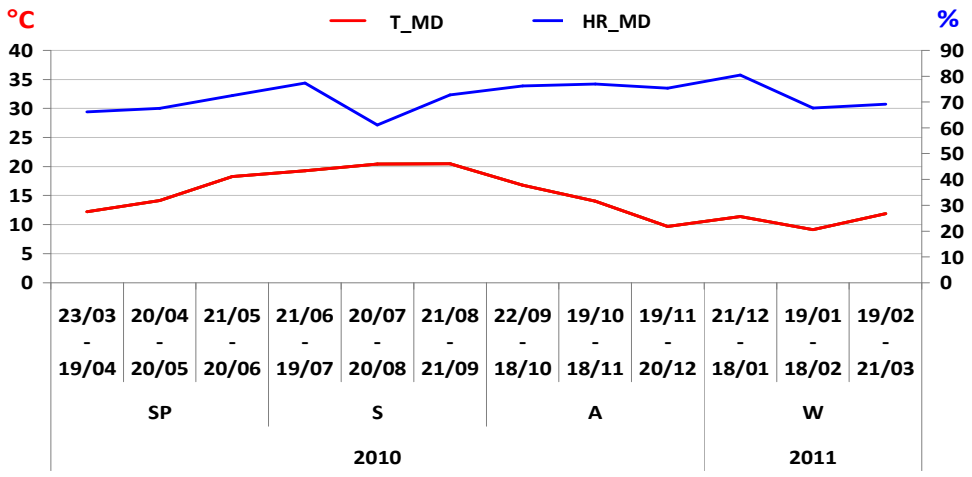


Fig. 5.10 – Valores médios mensais das condições termohigrométricas, de 23.03.10 a 21.03.11.

Globalmente e em conformidade com o IPMA (2012a), o período em estudo caraterizou-se por valores médios da temperatura máxima e mínima do ar e por valores da quantidade de precipitação superiores ao valor médio do período de referência, 1971-2000, sendo mesmo o ano mais chuvoso da última década (2001-2010). De salientar, a ocorrência de várias situações adversas, como algumas inundações, vento forte e ondas de calor. O estado do tempo começou por ser influenciado predominantemente por regiões depressionárias, por vezes com sistemas frontais associados, mas, a partir do mês de março e até junho, passou a verificar-se uma influência mais prolongada de núcleos anticiclónicos sobre o Atlântico. Entre o início de julho e meados de setembro salienta-se, em alguns períodos, a influência de massas de ar quente associadas a circulações do quadrante E. Até ao final do ano verificou-se de novo uma alternância entre a influência de depressões, por vezes com sistemas frontais associados, e de núcleos anticiclónicos sobre o Atlântico.

Na Tabela 5.3, é feita uma comparação com as normais climatológicas existentes para 1971-2000, da estação de Porto/S. Gens.

Sazonalmente, a primavera no Porto de 2010 foi marcada por alguns contrastes e anomalias. O mês de março foi o mais frio dos últimos 24 anos e o valor da quantidade de precipitação foi superior ao valor médio 1971-2000 em +77.4 mm, correspondendo ao 3º valor mais alto dos últimos 30 anos. Em relação ao vento, na primeira década soprou de E e, na última década, predominantemente de O. Em contraste, o mês de abril foi o mais quente dos últimos 13 anos relativamente à temperatura máxima, com uma anomalia de +3 °C. Também os valores médios da temperatura mínima do ar foram superiores ao valor médio 1971-2000, com anomalia de +2.4 °C. Do ponto de vista da precipitação, classifica-se como um mês seco. O vento soprou do quadrante E. A baixa precipitação prolongou-se para o mês de maio, no qual ocorreu uma onda de calor entre os dias 17 e 23; em relação a 1971-2000, registou-se uma anomalia de +3 dias com temperaturas ≥ a 25 °C. Desta forma, os valores médios da temperatura máxima e mínima do ar foram superiores ao valor médio 1971-2000, com uma anomalia de +1.5 °C e +1 °C, respetivamente. Foi igualmente um mês seco, com anomalia de -43.7 mm relativamente ao valor da quantidade de precipitação da normal 1971-2000. O mesmo não se verificou em junho, em que os valores médios da temperatura

máxima e mínima se aproximaram mais dos normais 1971-2000, embora se tenham registado períodos com temperaturas elevadas. Em termos de precipitação, o mês foi classificado de normal a chuvoso, com uma anomalia de +7.6 mm em relação ao normal 1971-2000.

Tabela 5.3 – Climatologia mensal comparada da cidade do Porto, de 23.03.2010 a 21.03.2011.

Mês	Média da Temp. máx./mês (°C)		Média da Temp. mín./mês (°C)		Precipitação total/mês (mm)		N.º de dias com precipitação ≥ 0.1 mm		N.º de dias com Temperatura ≥ 25 °C	
	71-00[a]	10-11[b]	71-00[a]	10-11[b]	71-00[a]	10-11[b]	71-00[a]	10-11[b]	71-00[a]	10-11[b]
03	16.4	15.3	7.8	8.3	88.0	165.4	8	18	-	-
04	17.3	20.3	8.9	11.3	109.2	48.0	-	-	1	3
05	19.0	20.5	11.0	12.0	92.7	49.0	-	-	2	5
06	22.3	22.6	13.5	14.4	46.2	53.8	-	-	7	4
									≥ 30 °C	
07	24.4	26.4	15.2	16.6	18.0	4.1	-	-	4	8
08	24.5	26.9	14.8	16.6	23.9	4.2	-	-	3	7
09	22.3	24.6	14.1	15.4	71.6	13.9	-	-	2	3
							≥ 1 mm			
10	20.2	20.6	11.6	12.4	138.1	210.1	12	10	-	-
11	16.9	16.0	8.8	8.6	160.1	168.1	12	17	-	-
12	14.5	13.7	6.8	6.5	186.5	130.9	13.3	15	-	-
									≤ 0 °C	
01	13.80	13.94	5.40	7.46	142.4	130.4	-	-	2	1
							≥ 0.1 mm			
02	14.70	14.80	6.40	6.82	126.7	159.6	15	11	-	-
							≥ 1 mm			
03	16.50	16.77	7.30	8.98	89.9	68.6	9	9	-	-

[a] Normais 1971-2000 da estação meteorológica de Porto/S. Gens.
[b] 2010-2011 da estação meteorológica de Porto/Pedras Rubras.
Fonte: A partir de IPMA (2012a).

O verão foi muito quente, o 2º com a temperatura máxima e mínima do ar mais elevada desde 1931, registando-se anomalias médias de +2.2 °C e +1.5 °C, respetivamente.

Ocorreram três ondas de calor; duas em julho e uma em agosto, sendo esta considerada a mais grave do milénio (MASSADA, SOARES & OUTEIRO, 2010). O número de dias com temperatura máxima igual ou superior a 30 °C foi elevado. O estado do tempo foi influenciado por um anticiclone nos períodos de 3 a 6 e de 14 a 23 em junho, de 14 a 23 em julho e nos períodos de 1 a 6 e de 23 a 30, em agosto. Foi ainda influenciado por um vale que se estendeu desde o norte de África, nos períodos de 4 a 7 de julho e de 7 a 10 de agosto e por uma depressão de origem térmica centrada na Península Ibérica (em conjunto com o anticiclone) nos períodos de 23 a 30 de julho e de 1 a 6 de agosto. Em sequência deste contexto, verificaram-se valores elevados da temperatura do ar e, na presença da massa de ar oriunda do norte de África, também se registaram valores muito baixos de humidade relativa do ar. Ocorreram ainda vários incêndios florestais, alguns de grande extensão e duração, mas todos com efeitos significativos na diminuição da qualidade do ar. Na Tabela 5.4, são apresentadas as ocorrências no distrito do Porto e a correspondente área ardida. De acordo com AFNDUDEF (2011), as espécies mais afetadas foram o pinheiro bravo (40%), o eucalipto (34%) e o carvalho, em menor escala (14%).

Tabela 5.4 – Número de ocorrências e área ardida no distrito do Porto, no verão de 2010.

Ocorrências			Reacendi-mentos	Área ardida (hectares)		
Incêndios florestais	Fogachos (área < 1 ha)	Total		Povoamentos	Matos	Total florestal
563	5444	6007	604	3419	5133	8552

Fonte: A partir de AFNDUDEF (2011).

Apesar de períodos de chuva ou aguaceiros, acompanhados de trovoada, a quantidade de precipitação foi baixa, com anomalias consideráveis em julho (-13.9 mm), agosto (-19.7 mm) e setembro (-57.7 mm), relativamente a 1971-2000, o que originou o estabelecimento de situação de seca meteorológica na classe moderada do índice PDSI (Palmer Drought Severity Index). O vento soprou do quadrante E nos períodos de 4 a 7 e 24 a 30 de julho e 7 a 10 e de 27 a 31 de agosto.

O outono começou quente e seco, com valores muito elevados de temperatura do ar. No

entanto, a situação alterou-se, pois os meses de outubro, novembro e dezembro foram chuvosos e os valores de temperatura do ar foram mais baixos que o normal, em particular os da mínima e em novembro e dezembro, embora não muito significativamente. Dignas de realce, a segunda quinzena de outubro, influenciada por circulação de E que provocou descida significativa das temperaturas, e a última década de novembro, condicionada por massa de ar frio transportada na circulação de um anticiclone localizado no Atlântico norte, também com descida de temperatura.

O inverno 2010/11 caraterizou-se pela ocorrência de pontuais fenómenos de tempo severo, como uma onda de frio em janeiro, chuva forte e vento forte. Não obstante, os valores médios de temperatura máxima e mínima ficaram muito próximos dos respetivos valores normais 1971-2000 e, em termos de quantidade total de precipitação, o inverno classificou-se como normal a chuvoso. O vento atingiu intensidade significativa especialmente nos dias 4 e 23 de dezembro, devido à proximidade de depressões muito cavadas, nos dias 6 de janeiro e 16 de fevereiro, em resultado da passagem de ondulações frontais, e no dia 24 de janeiro, devido ao estabelecimento de um anticiclone intenso na região das ilhas Britânicas. Destaque para a formação de neblina ou nevoeiro persistente em janeiro e em fevereiro e registo de massas de ar polar marítimo ou continental.

Verifica-se, portanto, que o clima urbano portuense é muito influenciado pela proximidade de importantes mosaicos de água, como o oceano e o rio mas, assim o comprovam os estudos de Monteiro (1997b: 207), também pela sua densidade populacional, design e complexidade geométrica das superfícies urbanizadas, orientação, forma, cor e materiais de construção dos seus edifícios, sistemas de impermeabilização do solo e as múltiplas atividades antrópicas. O conjunto tem interferência no balanço energético urbano, conduzindo a anomalias térmicas positivas, especialmente nas temperaturas mínimas, e criando condições para a formação do que se designa por ilha de calor, à noite e no centro da cidade. Para a regularização climática e benefícios ambientais, Madureira, Andresen & Monteiro (2011) sublinham a importância das diferentes categorias de estruturas verdes e criticam a falta de planeamento, para o Porto, de uma infrastrutura verde integradora e multi-funcional.

Alguns estudos suportam a existência de ilha de calor nos troços Av. Aliados – Pç. República – R. Boavista e Marquês – Constituição – S. Roque (MONTEIRO, 1997b: 290) e no pólo da Asprela, Paranhos (BALKESTÅHL, 2009). A altitude a que se encontra a catedral, contribui para um maior arejamento da atmosfera e diluição da energia acumulada, diminuindo a intensidade dos seus efeitos. Para melhor articulação com o plano de amostragem implementado no interior da catedral, observam-se, na Fig. 5.11, as condições termohigrométricas médias registadas por hora e diariamente nas quatro primeiras semanas de cada estação do ano.

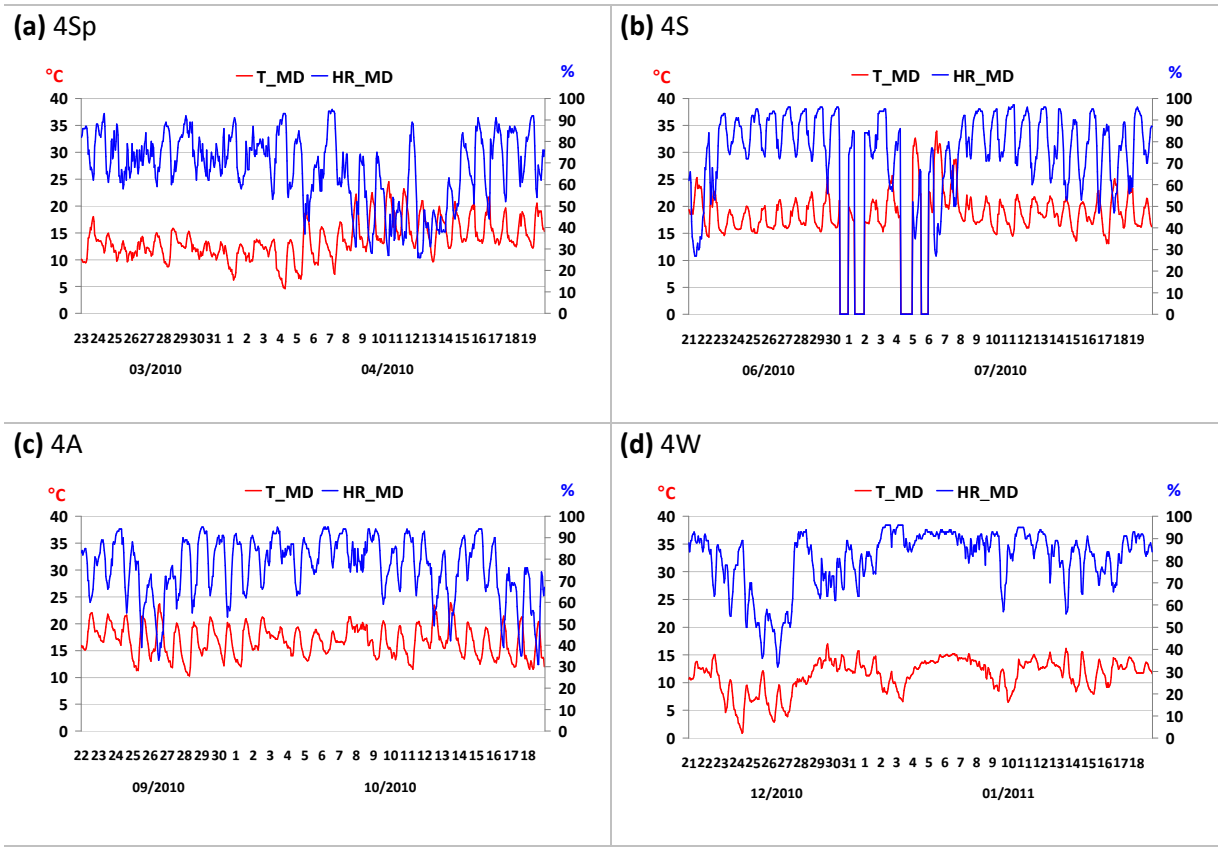


Fig. 5.11 – Valores termohigrométricos horários médios, por dia, relativos às primeiras 4 semanas de cada estação do ano: (a) 4Sp, primavera; (b) 4S, verão; (c) 4A, outono; (d) 4W, inverno.

Salienta-se, no mês de abril, a subida anómala da temperatura e a sua relação inversa com a HR e, nos inícios de julho, o impacte de uma das ondas de calor ocorrida, quer nas condições termohigrométricas quer na eficiência da EMA, que não armazenou dados nesse período. Em contraste, uma onda de frio em dezembro, também acompanhada de descida da HR.

5.4.1.2 – Qualidade do ar urbano

Globalmente, a gestão da qualidade do ar em Portugal não tem sido tarefa fácil, evidenciando carências ao nível de estratégias e de ferramentas de atuação (BORREGO *et al*., 2002). No que diz respeito ao Porto, a existência de ilhas de calor é indício da alteração das caraterísticas físicas e químicas do seu envólucro gasoso e de degradação da qualidade do ar o que, apesar das condições favoráveis à dispersão atmosférica proporcionadas pela localização geográfica, se prende com a atividade urbana e com o seu metabolismo, sendo frequentemente visitada por turistas e sujeita a cocktail de poluentes típicos de uma atmosfera urbana, marítima e industrial. As suas principais fontes estacionárias de poluentes são: o complexo industrial de refinaria de petróleo para a indústria química e petroquímica em Matosinhos, da Galp Energia (GE, 2010); o porto internacional de Leixões, entre Leça da Palmeira e Matosinhos (APDL, 1998); o aeroporto internacional Francisco Sá Carneiro (ANA, 2012); a unidade intermunicipal de incineração de resíduos urbanos da LIPOR (2013), instalada em 2000 e estudados previamente os seus impactes em 1998-9 (COUTINHO *et al*., 2001); a Sn Maia - Siderurgia Nacional SA, em Ermesinde; e a Central da Tapada do Outeiro, da Turbogás, em Gondomar, que, apesar de atualmente ser de ciclo combinado e não emitir cinzas, poeiras ou enxofre, continua ainda a emitir CO_2 e NO (TURBOGÁS & PORTUGEN, 1999). Não obstante, as dimensões da sua área metropolitana e a sua progressiva taxa de motorização, tornam a cidade particularmente vulnerável às emissões do tráfego rodoviário e vários limites definidos pelas diretivas Europeias têm sido ultrapassados em anos sucessivos, conforme o comprovam os estudos de Monteiro (1997a; 1997b), Alvim-Ferraz *et al.* (2005) e Pereira, Alvim-Ferraz & Santos (2005).

Do ponto de vista dos materiais e a partir da estação de Leixões (a 41°11'N, 8°39´O e 12 m de altitude), a corrosividade da atmosfera foi classificada, em 1994 e no âmbito dos projetos MNCA - Mapa Nacional de Corrosão Atmosférica (ALMEIDA, 1997a: 373) e MICAT - Mapa Ibero-Americano de Corrosão Atmosférica (MORCILLO *et al*., 2012), como elevada, categoria C_4, para o aço, zinco e alumínio e muito elevada para o cobre, categoria C_5; a máxima, de acordo com a norma ISO 9223 (ISO, 1992a). Esta norma classifica as atmosferas pelo seu tempo de humedecimento (τ), estimado como tempo total a uma temperatura superior a 0 °C e HR superior a 80%, e taxa de deposição dos poluentes considerados mais comuns:

dióxido de enxofre (*P*) e salinidade atmosférica (*S*), em conformidade com a Tabela 5.5. A atmosfera do Porto foi considerada de tipo marítimo misto e enquadrada nas categorias τ_4 e S_2P_2.

Tabela 5.5 – Parâmetros ambientais e respetivas categorias para avaliação da corrosividade das atmosferas, de acordo com a norma ISO 9223.

Parâmetros		**Categorias**				
Tempo de humedecimento	τ_n	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
	(h/ano)	≤ 10	10-250	250-2500	2500-5500	> 5500
Cl^-	S_n	S_0	S_1	S_2	S_3	
	mg/m^2/dia	≤ 3	3-60	60-300	300-1500	
SO_2	P_n	P_0	P_1	P_2	P_3	
	g/m^3	≤ 12	12-40	40-90	90-250	
	mg/m^2/dia	≤ 10	10-35	35-80	80-200	

Fonte: A partir de ISO (1992a).

Apesar da eficiência da norma ISO 9223, têm-se verificado inadequações no que diz respeito à parte do clima. Há estudos que indicam a possibilidade de corrosão atmosférica mesmo abaixo de 0 °C e que o tempo de humedecimento não descreve corretamente alguns contextos (KING & DUNCAN, 1998), pelo que Tidblad *et al*. (2001) estudaram a sua substituição pela T e HR na análise dos resultados do programa ICP Materials (CLRTAP, 2009) ao avaliar os efeitos da poluição do ar nos materiais de suporte aos edifícios e monumentos históricos, e Mikhailov, Tidblad & Kucera (2004) propõem outro modelo, a partir da gestão do complexo T – HR – τ, equacionando: (i) τ, T, SO_2 e Cl^-; ou (ii) HR, T, SO_2 e Cl^-.

De forma a obter-se informação específica relativa à qualidade do ar portuense durante o período de estudo e o mais próxima possível ao contexto da sua catedral, considerou-se como de referência a estação de medição em contínuo de Sobreiras – Lordelo do Ouro que, integrada na Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte (RMQA-RN), foi alvo de remodelação em 2010 (CCDRN, 2012) no sentido de fazer face à atual legislação (Decreto-Lei

102/2010, de 23 de setembro), decorrente da atual diretiva da Comissão Europeia (Directiva 2008/50/CE). Localizada na Rua Paulo da Gama, a 41°08'51''N e 8°39'32''O, na freguesia da Foz do Douro, a estação é considerada urbana, em termos de ambiente, e de fundo, em termos de influência, isto é, não está sob a influência direta de emissões de nenhuma fonte em particular, conforme Figueiredo (2011: 9).

Não obstante a estratégia às diferentes escalas reforçar o objetivo de proteção da saúde, são (re)conhecidos e alvo de estudo também os efeitos da poluição nos edifícios e monumentos históricos das cidades, estando bem documentados no que diz respeito ao calcário (AMOROSO & FASSINA, 1983; FASSINA, 1988; HANEEF *et al*., 1992; SAIZ-JIMENEZ, 1995; RODRIGUEZ-NAVARRO & SEBASTIAN, 1996; BONAZZA *et al*., 2009) e a argamassas antigas e modernas (SABBIONI *et al*., 2001; MARINONI *et al*., 2003). Também os granitos do Porto têm sido estudados em termos de meteorização e deterioração (BEGONHA, 1997; BEGONHA & SEQUEIRA BRAGA, 2002; BRAGA, PAQUET & BEGONHA, 2002; SLEZAKOVA *et al*., 2011).

Os dados recolhidos pela estação de Sobreiras – Lordelo do Ouro encontram-se disponíveis na base de dados nacional de qualidade do ar on-line (APA, 2012) e referem-se a CO, SO_2, NO, NO_2, NO_x, O_3, PM_{10} e $PM_{2.5}$. As concentrações médias destes poluentes, durante o período anual de estudo, são apresentadas na Fig. 5.12.

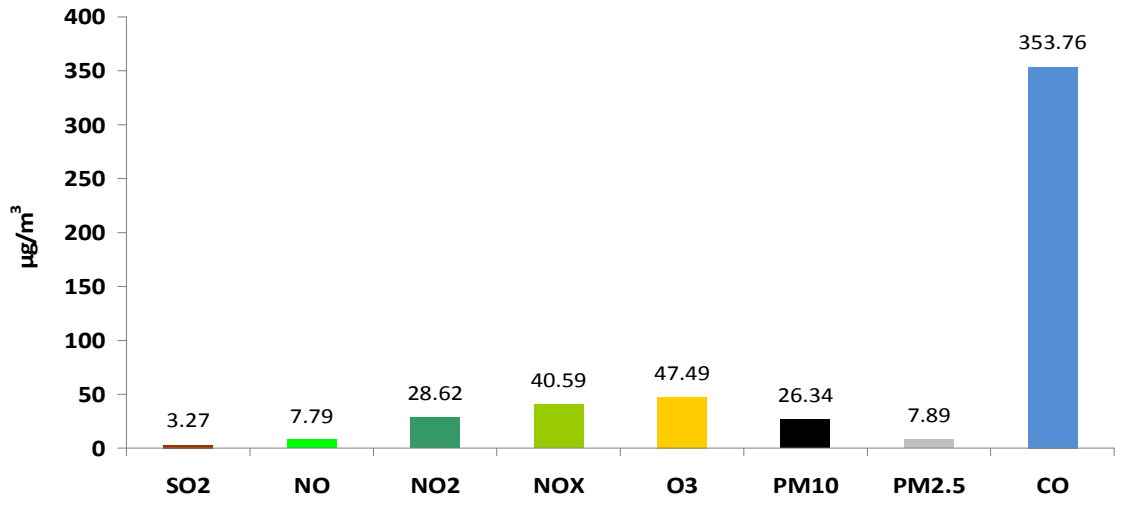


Fig. 5.12 – Valores médios relativos à concentração anual dos diferentes poluentes registados pela estação de Sobreiras – Lordelo do Ouro, de 23.03.2010 a 21.03.2011.

Apesar das melhorias introduzidas na RMQA-RN aquando da sua remodelação e da elevada eficiência de funcionamento dos diferentes analisadores automáticos, não deixaram de ser registadas falhas na coleta e armazenamento de dados, nomeadamente no que diz respeito à matéria particulada, conforme se indica na Tabela 5.6 e se pode observar na Fig. 5.14 (a) 4Sp, muito concretamente no período de 30 de março a 4 de abril, não se encontrando argumento nas condições termohigrométricas para justificar tal falha.

Tabela 5.6 – Eficiência de funcionamento dos analisadores da estação de Sobreiras – Lordelo do Ouro, no Porto, de 23.03.2010 a 21.03.2011.

Poluentes / Ano	Analisadores						
	CO (%/8 h)	NO_2 (%/h)	SO_2 (%/h)	O_3 (%/8 h)		PM_{10} (%/dia)	$PM_{2.5}$ (%/dia)
				verão	inverno		
2010	100	100	99	100	100	95	100
2011	100	100	100	100	100	97	97

Fonte: A partir de Figueiredo (2011: 14 e 2012: 11).

De interesse para o estudo, a medição da concentração de cloreto na precipitação, levada a efeito pela estação de Viana do Castelo desde 1996 foi, exatamente, descontinuada em 2010. Não obstante, é possível saber-se (IPMA, 2012b) que os valores médios anuais de 1996 a 2009 variaram entre os 4 e os 8 mg/L, com um índice extraordinário em 2002 de cerca de 11 mg/L. De 2006 a 2009, os valores médios demonstraram estabilidade entre os 7 e os 8 mg/L. De 1991 a 1993, a estação de Leixões apresentou taxas de deposição de cloretos elevadas, de forma mais constante em novembro, indicadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Taxas de deposição de cloretos na estações de Leixões, em Matosinhos, de 1991 a 1993.

Mês / Ano	Taxa de deposição de cloretos ($mg/m^2/dia$)											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
1991-92	48.7	29.1	97.1	35	51.8	44	62.2	40	32.7	37	91.7	12.5
1992-93	4.2	70.3	33.3	170.8	56.4	57.2	30	42.5	52.6	29.6	113.3	54

Fonte: A partir de Almeida (1997a: 371).

Em virtude dos planos de melhoria da qualidade do ar portuense, decorrentes das políticas Europeias e da legislação nacional, foram alcançados resultados positivos, atestados por Oliveira *et al.* (2007), Pereira, Santos & Alvim-Ferraz (2007) e Pires *et al*. (2008) e reportados por CCDRN (2011). Ainda assim, não deixaram de se verificar pontualmente excedências relativamente a alguns valores limite definidos, nomeadamente no que diz respeito às PM_{10}, ao NO_2 e ao O_3 (SLEZAKOVA *et al*., 2011), embora não pela estação de referência.

Quanto aos poluentes analisados pela estação de Sobreiras – Lordelo do Ouro e em mais detalhe, é possível percecionar, na Fig. 5.13, as suas concentrações médias mensais por estação do ano e, na Fig. 5.14, as suas concentrações médias diárias relativas às quatro primeiras semanas de cada estação.

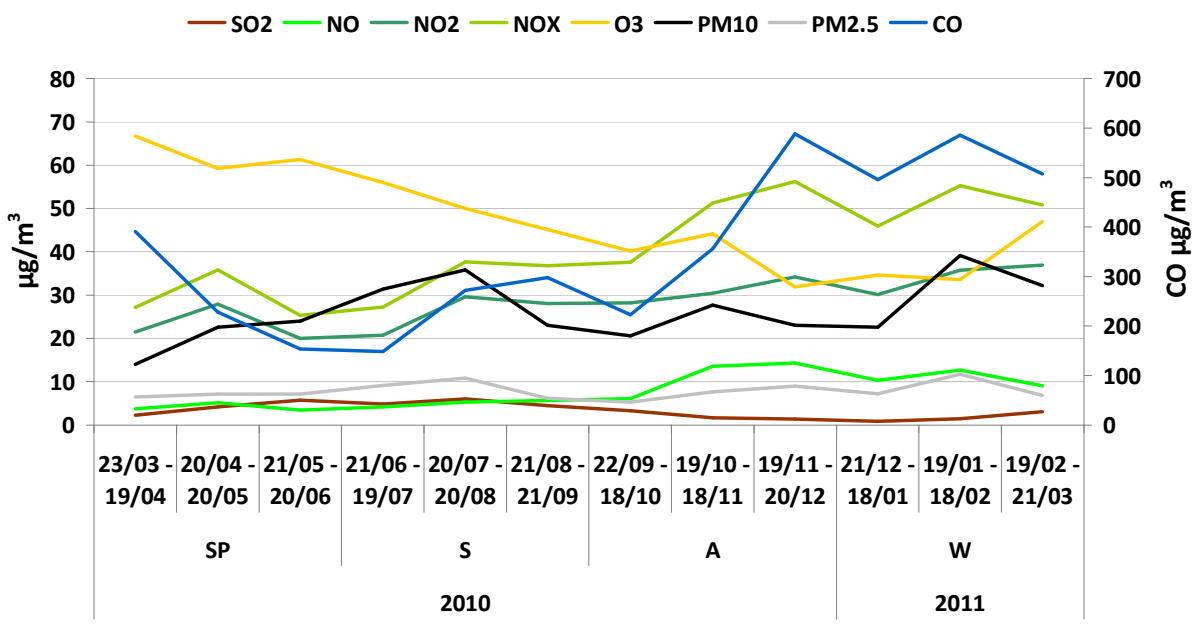


Fig. 5.13 – Valores médios relativos à concentração mensal dos diferentes poluentes registados pela estação de Sobreiras – Lordelo do Ouro, de 23.03.2010 a 21.03.2011.

Em Sobreiras – Lordelo do Ouro (Fig. 5.12 a 5.14), as emissões de SO_2, resultantes da combustão de combustíveis fósseis para atividades domésticas e industriais e dos motores de veículos a gasóleo, são reduzidas, em linha com os resultados de Watanabe *et al*. (2006), demonstrando a eficiência das estratégias mundiais adotadas, mormente no hemisfério ocidental.

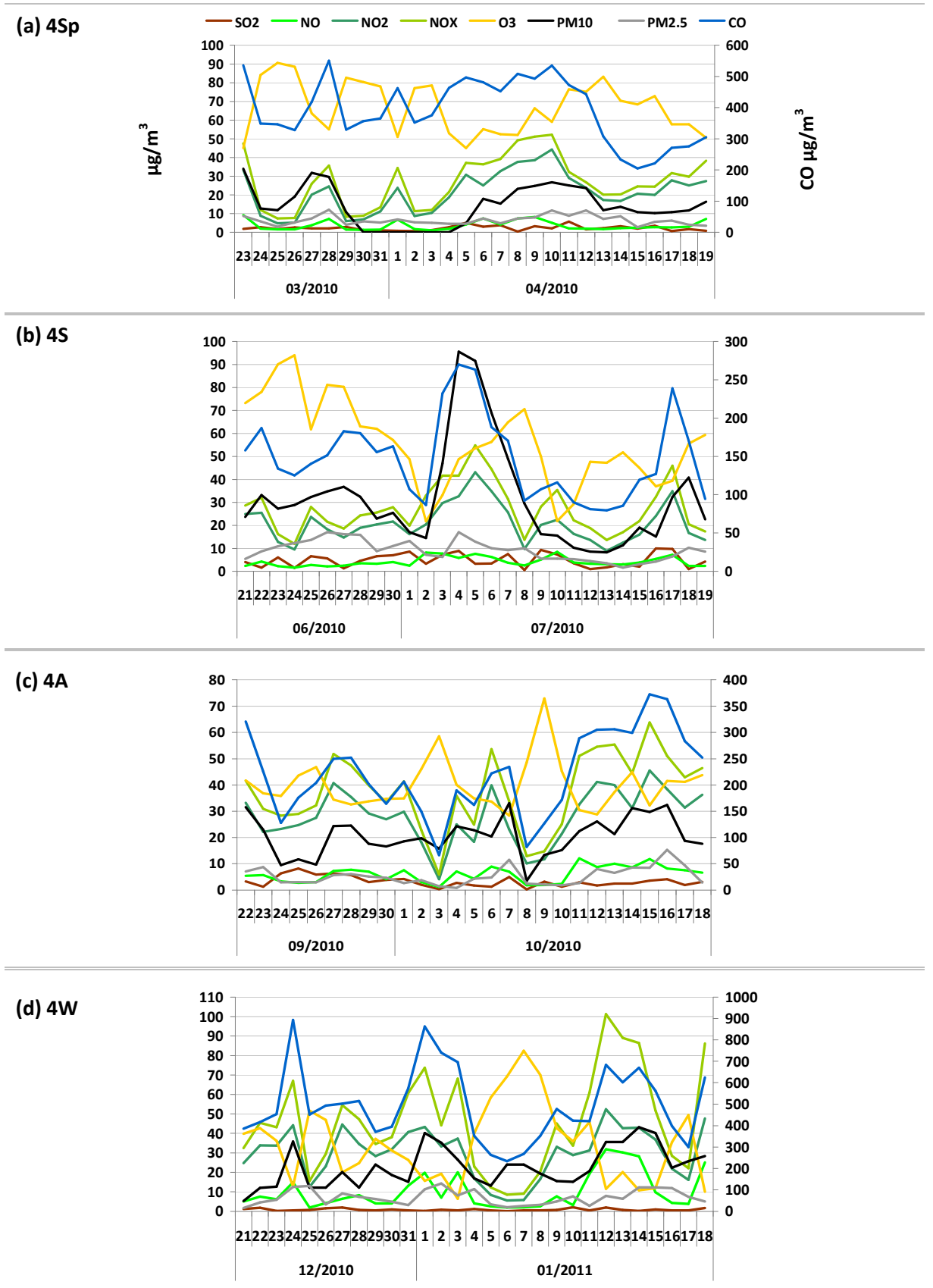


Fig. 5.14 – Valores médios relativos à concentração diária dos diferentes poluentes nas primeiras 4 semanas de cada estação do ano: (a) primavera; (b) verão; (c) outono; (d) inverno.

Verifica-se que os níveis mais elevados ocorrem, em especial, entre o final da primavera e o início do outono, o que estará relacionado mais especificamente com a queima de biomassa; com os incêndios ocorridos em paralelo com as ondas de calor. Não sendo o poluente de maior relevo, as suas emissões são, ainda assim, suficientes para causar dano não só à saúde pública como aos materiais a ele expostos, quer por deposição seca, na forma de óxidos, quer por deposição húmida, na forma de ácidos, quer arrastados pela água das chuvas, na forma de chuvas ácidas. No caso da corrosão atmosférica do cobre (GRAEDEL, 1987a e 1987b; GRAEDEL, NASSAU & FRANEY, 1987; NASSAU, MILLER & GRAEDEL, 1987; LINS & POWER, 1994; FONSECA, 1997: 63; ALMEIDA & BALMAYOR, 1999), de interesse para o estudo pela sua presença nas ligas de prata, pesquisas laboratoriais e de campo têm considerado não só os efeitos isolados do SO_2 (TIDBLAD & GRAEDEL, 1996) mas também os seus efeitos sinergéticos com outros componentes atmosféricos, como os cloretos, o NO_2 e o O_3 (PERSSON & LEYGRAF, 1990; ERIKSSON, JOHANSSON & STRANDBERG, 1993; ARROYAVE & MORCILLO, 1995; STRANDBERG, 1998; RAMOS *et al*., 2001; WATANABE, HIGASHI & TANAKA, 2003; FONSECA *et al*., 2004; TIDBLAD, AASTRUP & LEYGRAF, 2005; WATANABE, HIGASHI & ICHINO, 2007; WATANABE *et al*., 2007; MARIACA *et al*., 2008), concluindo-se pela corrosão acelerada do cobre em contexto de multi-poluentes.

A global redução contínua do índice de emissões do SO_2 não tem tido paralelo nas emissões de NO_2, mais elevadas e relativamente constantes. Em Sobreiras – Lordelo do Ouro regista-se um ligeiro, mas progressivo, aumento, em concordância com Figueiredo (2011: 24 e 2012: 24) e Slezakova *et al*. (2011). Tal, concluem Leygraf & Graedel (2000: 103), faz aumentar a razão molar NO_2/SO_2, podendo contribuir para alterar o mecanismo de oxidação de S(IV) para S(VI). Mas, o NO_2 não é o único agente oxidante. A sua fotólise, especialmente no verão, dá origem a outro; ao O_3 que, ao reagir com o NO, resulta também em NO_2 (EVTYUGINA *et al*., 2006). O NO_2 e o NO são rapidamente interconversíveis e existem em equilíbrio dinâmico. Estão interligados com o O_3, produzindo e reduzindo-o, sendo possível observar uma relação inversa, em que a diminuição da concentração de óxidos de azoto se reflete no aumento da de O_3 e vice-versa (Fig. 5.13 e 5.14).

No caso específico do O_3, os estudos de Alvim-Ferraz *et al*. (2006) permitem concluir que,

relativamente ao século XIX, em que o O_3 presente na troposfera do Porto não tinha origem fotoquímica, as concentrações em 2006 eram 147% mais elevadas (252% em maio), devido ao aumento da produção fotoquímica associada ao aumento de emissões antropogénicas. Atualmente e para proteção da saúde humana, o Decreto-Lei 102/2010, de 23 de setembro, fixa 120 $\mu g/m^3$ como valor alvo e objetivo a longo prazo, dizendo respeito ao valor máximo diário das médias octo-horárias, que não deve ser excedido mais do que 25 vezes por cada ano civil. O cumprimento deste valor alvo começou a ser avaliado exatamente em 2010, com base nas médias dos três anos seguintes consecutivos. Em Sobreiras – Lordelo do Ouro, apesar da concentração de O_3 ter ultrapassado o valor alvo por várias vezes (6 em 2010: 151 $\mu g/m^3$; 8 em 2011: 136 $\mu g/m^3$), não existe contexto de incumprimento legal (FIGUEIREDO, 2011: 35; 2012: 36). Não obstante, há vários registos de ocorrência de valores máximos noturnos (APA, 2012), o que se justificará com mudanças de direção do vento com predomínio para os de E/SE, em sintonia com Sousa, Alvim-Ferraz & Martins (2011).

Aumentos extraordinários de óxidos de azoto coincidem com períodos de ondas de calor e incêndios florestais, nítidos em abril e julho. Por outro lado, também as temperaturas mais baixas do outono e inverno conduzem ao aumento da sua concentração, uma vez que se reduzem os fatores de diluição e dispersão. Para além disso, as massas de ar de E/SE, com caráter mais continental e maior significado no inverno, favorecem o transporte de longo-alcance de poluentes produzidos na região central da Península Ibérica e têm efeitos à escala urbana, conforme demonstram Pio *et al*. (1996). Parece registar-se uma tendência para diminuição de emissões aos fins de semana, o que se relacionará com o menor fluxo de trânsito automóvel. A propósito da importante contribuição deste tipo de fonte e da legislação produzida pela União Europeia em 1993, no sentido de se equiparem os carros novos com conversores catalíticos de três vias para reduzir o índice de poluição, Watts & Roberts (1999) alertam para a produção preferencial de H_2S e de COS, tendo a emissão deste sido denunciada por Fried *et al*. (1992) e correlacionada com a emissão de CO.

A emissão de compostos de enxofre no seu estado reduzido, como o H_2S, o COS, o sulfureto de dimetilo (CH_3SCH_3), DMS, ou o dissulfureto de carbono (CS_2) não é monitorizada pelas estações da rede nacional e internacional, o que esconde a sua existência e camufla os seus

efeitos adversos, tanto para as pessoas como para os materiais. Estes compostos são maioritariamente libertados para a atmosfera pelo oceano (SHOOTER, 1999) e estão implicados na formação quer de SO_2 quer de aerossóis de sulfato (O'DOWD *et al*., 1997; ALVES, 2005; SHON & KIM, 2006; SONG, SHON & KIM, 2009). Os estudos de Watts (2000) indicam que, para o H_2S e o CS_2, as principais fontes são antropogénicas embora, globalmente, a contribuição das fontes naturais de H_2S seja maior do que a das antropogénicas (4.42 *vs* 3.30 Tg/ano, respetivamente), enquanto no caso do CS_2 são similares (0.32 *vs* 0.34 Tg/ano, respetivamente). Já o DMS tem no oceano a sua primordial origem, relativamente a fontes antropogénicas (24.3 *vs.* 0.1 Tg/ano, respetivamente). Os dados existentes parecem indicar uma sazonalidade relativa à concentração de DMS e de COS em atmosferas costeiras, com máximos na primavera e verão e mínimos no outono e inverno (DAVISON & HEWITT, 1992; MIHALOPOULOS *et al*., 1992). Os de Pio *et al*. (1996b), em Areão (Aveiro), estão em harmonia no que diz respeito ao COS (808 ± 93 e 903 ± 89 ng/m^3 na primavera e no verão; 741 ± 141 e 743 ± 139 ng/m^3 no outono e inverno, respetivamente), mas indicam níveis de DMS muito díspares e elevados no outono (776 ± 625 ng/m^3 *vs* 60 ± 31, 322 ± 402 e 194 ± 102 ng/m^3, no inverno, primavera e verão, respetivamente) o que terá sido devido a uma tardia proliferação de algas ou a emissões de pântanos locais, presumiram os autores.

Se a presença do dimetildissulfureto (CH_3SSCH_3), DMDS, e do metilmercaptano (CH_3SH) na atmosfera é também conhecida, o mesmo não pode dizer-se relativamente a correspondentes dados quantitativos. De acordo com Yin, Grosjean & Seinfeld (1990), o DMS e o DMDS libertados para a atmosfera podem ser dela removidos por oxidação pelo radical hidroxilo durante o dia e pelo radical nitrato à noite, tal como acontece com o CH_3SH, dando origem, principalmente, a SO_2 e a novas partículas de sulfato, para além de outros compostos oxidados de enxofre como, por exemplo, o H_2SO_4, o dimetilsulfóxido [$CH_3S(O)CH_3$], o ácido metanosulfónico (CH_3SO_3H) (WATTS, BRIMBLECOMBE & WATSON, 1990) ou o metanosulfínico [$CH_3S(O)OH$] (SØRENSEN *et al*., 1996). Também o H_2S e o CS_2 são oxidados durante o dia pelo radical hidroxilo, resultando o CS_2, por sua vez, da reação do mesmo radical com o COS. Para além das fontes naturais, como as árvores e o oceano, a queima de biomassa e a indústria da celulose constituem as fontes antrópicas de maior

relevo para o COS, considerando-se, por isso, importantes as contribuições dos incêndios sazonais e da permanente proximidade, a sul, de uma das fábricas de pasta de papel do Grupo Portucel Soporcel, em Cacia (Aveiro), apesar da atual política de sustentabilidade ambiental assumida pelo grupo e das suas florestas serem consideradas como um dos principais sumidouros de CO_2 de Portugal (GPS, 2011).

Tal como o CO_2, embora com efeitos menos severos, o CO é um gás de efeito de estufa com importante papel na química da troposfera, contribuindo para o controlo da concentração do radical hidroxilo, através da sua reação. Apesar dos níveis anuais de CO para o Porto manifestarem uma tendência para decrescer entre 2002 e 2008, tal como demonstrado por Slezakova *et al*. (2011), a verdade é que os máximos diários das médias de 8 horas em Sobreiras – Lordelo do Ouro, entre 2008 e 2011, demonstram um ligeiro, mas progressivo, aumento, confirmado por Figueiredo (2011: 18 e 2012: 16). As flutuações sazonais das suas concentrações acompanham as flutuações dos óxidos de azoto e também apresentam aumentos pontuais nos períodos de incêndios florestais (Fig. 5.13 e 5.14).

Com nítido impacte na qualidade do ar e na química da troposfera, os incêndios florestais ocorridos em 2010 foram objeto de alguns estudos. Os de Evtyugina *et al*. (2013) indicam que, por Kg de biomassa ardida: (i) os fatores de emissão de CO, CO_2 e hidrocarbonetos totais foram de 206 ± 79, 1377 ± 142 e 8.1 ± 9 g, respetivamente; (ii) os hidrocarbonetos aromáticos foram os principais componentes das emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC, de volatile organic compounds), com predomínio do benzeno e do tolueno, com fatores de emissão médios de 0.747 ± 0.303 e 0.567 ± 0.422 g, respetivamente; (iii) consideráveis quantidades de VOC oxigenados foram emitidas, com destaque para o 2-furaldeído e hexanal com fatores de emissão de 0.337 ± 0.259 e 0.088 ± 0.039 g, respetivamente; e (iv) foram detetados isoprenóides, especialmente isopreno e α-pineno, com fatores de emissão de 0.207 ± 0.195 g e 0.112 ± 0.093 g, respetivamente. De acordo com Vicente *et al*. (2013), a concentração mássica das partículas variou entre 0.69 - 25 mg/m^3 para as $PM_{2.5}$ e 0.048 - 3.1 mg/m^3 para PM_{10} e as $PM_{2.5}$ representaram 91 ± 5.7% da massa das PM_{10}. Em média, os iões solúveis em água representaram 3.9% da massa das $PM_{2.5}$, com domínio do Na^+, NH_4^+, Cl^- e NO_3^-, e 2.8% da massa das PM_{10}, especialmente K^+,

Mg^{2+}, Ca^{2+} e SO_4^{2-}. O levoglucosano, usado como traçador biogénico da celulose nas partículas resultantes da combustão de biomassa, foi detetado em frações mássicas de 1.6 - 8.7 mg/g de carbono orgânico das $PM_{2.5}$ e 2.7 - 56 mg/g do das PM_{10}. Os principais elementos detetados nas amostras de fumo foram o Na, Br, Cr, Fe, K, Rb e Zn.

O aumento das emissões gasosas e de partículas que se verifica no verão associado aos incêndios verifica-se igualmente no inverno (Fig. 5.13), parecendo contar com o contributo da combustão de madeira e seus aglomerados para aquecimento das residências, em sintonia com Duarte, Pio & Duarte (2005), Borrego *et al*. (2010), Gonçalves *et al.* (2011) e Gonçalves, Alves & Pio (2012), cujos estudos indicam que as emissões de levoglucosano contribuem com 7.8 - 16.1% para as $PM_{2.5}$.

A matéria particulada presente na atmosfera do Porto assume uma importância especial devido à localização geográfica da cidade, com contribuições adicionais de partículas de sal marinho e de poeiras do norte de África, e aos fatores climatológicos, em que a insolação promove as reações fotoquímicas e a formação de aerossóis secundários (EVTYUGINA *et al*., 2006) e as temperaturas altas e a baixa precipitação dificultam a ação de limpeza por parte da chuva, promovendo ainda a ressuspensão de poeira (ALMEIDA *et al*., 2006). Tem sido alvo de alguns estudos em termos de fontes, composição, distribuição e efeitos para a saúde pública (MOURA *et al*., 1988; PIO *et al*., 1996a; MONTEIRO, 1997a; ROCHA & DUARTE, 1997; VASCONCELOS & TAVARES, 1998; ROCHA *et al*., 1999; ALVES & FERRAZ, 2005; PEREIRA, ALVIM-FERRAZ & SANTOS, 2005; OLIVEIRA *et al*., 2007; DUARTE *et al*., 2008; SLEZAKOVA *et al*., 2008; OLIVEIRA, ALVES & PIO, 2009; OLIVEIRA *et al*., 2010), com especial, mas não exclusivo, interesse pela sua fração orgânica apolar, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, de polycyclic aromatic hydrocarbons), pelas suas propriedades citotóxicas, mutagénicas e carcinogénicas (HARRISON & YIN, 2000).

Os estudos de Oliveira *et al*. (2010) indicam que a média da massa iónica total das partículas é maior no verão do que no inverno, tanto nas $PM_{2.5}$ como nas PM_{10}: 6.4 e 2.6 $\mu g/m^3$; 4.5 e 3.1 $\mu g/m^3$, respetivamente. Abundantemente presentes nas $PM_{2.5}$, registam-se os iões amónio (89%) e sulfato (78%), enquanto o nitrato (78%) predomina nas PM_{10}. O sal marinho,

com as suas propriedades de adsorção e transporte de poluentes (CINI & LOGLIO, 1997; LEAL *et al*., 1997; CLEGG, SEINFELD & BRIMBLECOMBE, 2001; VIGNATI *et al*., 2010), demonstra ser o componente principal da fração iónica das PM_{10}, com concentração dos seus principais componentes (Na^+ e Cl^-) mais elevada no inverno (55%: Na^+, 808 ± 760 ng/m^3; Cl^-, 1147 ± 1231 ng/m^3) do que no verão (39%: Na^+, 822 ± 1178 ng/m^3; Cl^-, 496 ± 630 ng/m^3), o que será devido à maior produção de spray marinho durante a estação fria do ano. O facto dos níveis de Cl^- diminuirem mais acentuadamente no verão do que os de Na^+ resultará da interação gás-partícula, conducente à sua volatilização sob a forma de HCl, por ataque de substâncias ácidas como o NO_x, HNO_3, SO_2 e H_2SO_4, e formação secundária de aerossóis de sulfato e nitrato, que ocorre nos dias quentes, em harmonia com os estudos de Clegg & Brimblecombe (1985), Möller (1990), Pio *et al*. (1996b) e Pio & Lopes (1998). Diferentes elementos foram ainda detetados por Oliveira *et al*. (2010): (i) Al, Si, Cl, Ca, Ti e Fe, normalmente relacionados com emissões naturais ou ressuspensão de pó, mais intensa em períodos de ondas de calor e incêndios, e principalmente presentes nas PM_{10}; (ii) Ni, V, Cr, Zn, Sn e Pb, associados a emissões antropogénicas e dominantes nas $PM_{2.5}$; e (iii) Cu, Mn, K, Rb, Sr, Br e Zr, também de origem antropogénica, mas com concentrações similares em ambas as frações das partículas. Alguns, conhecidos pela sua origem nas atividades metalúrgicas urbanas e incineração de resíduos (Zn, Mn, Fe, Cr) e outros nas emissões de motores de combustão, tanto da navegação comercial (Ni e V) (VIANA *et al*., 2009) como de veículos motorizados (Pb, Cu) (LOUGH *et al*., 2005) e, neste caso, também através do desgaste dos seus pneus (Zn, Mn, Cu) (GORDON, 1988) e sistemas de travagem (Pb, Zn, Mn, Cu, Fe, Zr) (GARG *et al*., 2000; GIETL *et al*., 2010). Apesar da importante contribuição do sal marinho, em especial para as PM_{10} e durante o inverno (25% no verão, 32% no inverno), o estudo de Oliveira *et al*. (2010) demonstra, por análise de componentes principais e análise de regressão linear múltipla, que as emissões diretas ou indiretas do tráfego rodoviário são as fontes que mais contribuem para a massa das $PM_{2.5}$ e PM_{10} na área urbana do Porto.

O tipo de transporte e deposição da matéria particulada influencia os padrões de corrosividade da atmosfera (KLASSEN & ROBERGE, 1999) e, consequentemente, os seus efeitos nos materiais (TORFS & VAN GRIEKEN, 1997). Pio, Ramos & Duarte (1998) estudaram (com provetes de calcário e madeira pintada de branco, 574 dias expostos no telhado da

Câmara Municipal) as suas implicações na sujidade e alteração dos materiais das superfícies exteriores do Porto e na sua manutenção, constatando a principal contribuição das partículas relacionadas com o tráfego rodoviário. Preveem um tempo de exposição de 5.5 a 8.8 anos para se atingir 30% de redução da refletância das superfícies abrigadas, por formação de filmes e crostas negras, nível normalmente considerado suficiente para conduzir a ações de limpeza.

Os estudos de Slezakova *et al*. (2011) enquadram as crostas negras do Mosteiro da Serra do Pilar, exatamente na margem oposta à catedral do Porto, em Vila Nova de Gaia, cujas superfícies abrigadas reproduzem o padrão de sujidade e alteração presente nas superfícies da catedral, o grande envólucro protetor dos contextos de exposição em estudo. As crostas estudadas revelam espessuras entre 3 e 7 mm, superfícies dendríticas e uma composição em que predomina o gesso, cuja cristalização ocorre quando a água evapora, promovida pela relação 1:1 de Ca^{2+} e SO_4^{2-}, demonstrada por análises químicas à água da chuva do Porto. O gesso aparece associado a impurezas principalmente de Si, Al, K, e Na, muito provavelmente com origem nos granitos da região, mas também a cinzas volantes, cuja morfologia porosa sugere uma origem maioritária em fontes de combustão, e a PAH, com a forte contribuição das emissões dos veículos, que atingem uma concentração total de 975 ± 460 ng/g e em que cerca de 85% desse total é constituído por compostos com 4-6 anéis. O perfil composicional dos PAH é muito similar para as crostas e para as $PM_{2.5}$ e PM_{10}. A ação abrasiva do vento e das intervenções de manutenção das superfícies, para remoção dos filmes e crostas negras, contribui para a diversidade e aumento do nível de partículas presente no ar.

Na Fig. 5.15, apresentam-se os valores médios horários da intensidade e direção do vento registados por dia e relativos às primeiras quatro semanas de cada estação do ano, organizados a partir dos dados acumulados pela EMA de Porto – Pedras Rubras. De salientar que, no período relativo ao inverno (d), a estação registou múltiplas falhas na coleta e armazenamento de dados, com especial destaque para os períodos de 14 a 20 de janeiro e de 25 a 28 de fevereiro, o que se reflete num menor tempo de contagem, relativamente aos outros períodos de amostragem, dificulta comparações e camufla realidades. Foi nas 4 primeiras semanas da primavera que se registou a velocidade média do vento mais elevada

(3.75 m/s), seguida das registadas no outono (3.41 m/s), no verão (1.72 m/s) e no inverno (1.60 m/s).

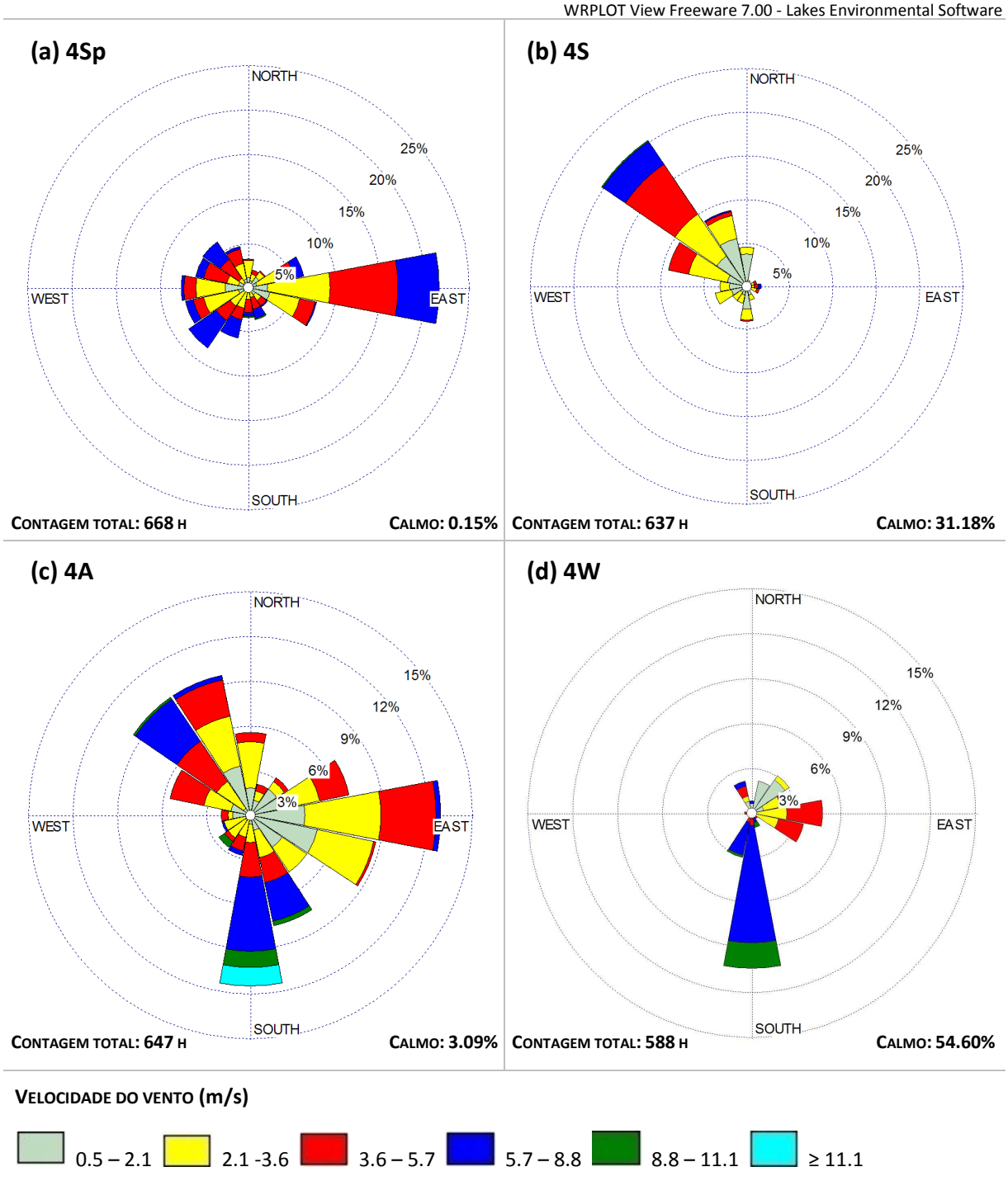


Fig. 5.15 – Valores médios horários da intensidade e direção do vento, por dia, relativos às primeiras 4 semanas de cada estação do ano: (a) 4Sp, primavera; (b) 4S, verão; (c) 4A, outono; (d) 4W, inverno.

No entanto, dados recolhidos pela descontinuada estação do Porto-Serra do Pilar (MONTEIRO, 1997b: 136), à mesma altitude que a catedral e na margem oposta do Douro, indicam que, tipicamente, os ventos que sopram com maior velocidade na plataforma granítica conhecida por monte dos vendavais são os de sul, em janeiro e fevereiro, e os de noroeste no resto do ano e que, em média e em todos os meses, a velocidade do vento é superior aos 20 Km/h (5.56 m/s).

O regime de direção e velocidade dos ventos predominantes, entre outros fatores, influencia a salinidade das atmosferas marítimas e, por conseguinte, a sua potencial corrosividade. Nesse sentido, é possível constatar que, nos períodos de monitorização e na EMA em causa, os ventos provindos do mar, do quadrante noroeste, designados por ventos salinos, atingem e ultrapassam, em significativa percentagem, os 3 m/s, velocidade considerada por Morcillo *et al*. (2000) como crítica, a partir da qual a salinidade aumenta consideravelmente. Não deve, no entanto, deixar de se ter em conta que a concentração do aerossol marinho na atmosfera diminui com a distância, numa relação exponencial simples (FELIU, MORCILLO & CHICO, 1999), e com a altitude.

5.4.2 – Ambiente interno

À semelhança dos outros edifícios e monumentos históricos da cidade, a catedral do Porto atua como repositório para os poluentes atmosféricos. O seu ambiente interno, a diferentes escalas, é influenciado pelas caraterísticas sazonais do ambiente externo, pela estrutura e ergonomia arquitetónica, pelos materiais de construção e decoração, pelas estratégias de sua manutenção preventiva e corretiva, pelos frequentadores dos diferentes espaços e pelo sistema de ventilação. Obviando sacrifícios estruturais e culturais e insuportáveis custos de investimento e manutenção de equipamento mecânico, de expectável ineficiência, a catedral mantém todos os seus espaços ventilados naturalmente, permitindo a penetração do ar exterior através de várias frestas, das mais variadas falhas que o grande envólucro protetor do edifício possa ter e consoante o regime de abertura de portas, o que promove uma lenta ou rápida renovação do ar. Em linha com Liu & Nazaroff (2001 e 2003), todas as vias de entrada e saída de ar condicionam a dinâmica climatológica interna e permitem que gases e aerossóis se movimentem livremente entre o exterior e o

interior do edifício. Na catedral, o regime de abertura de portas é coincidente com o regime de acesso a fiéis e a turistas da cultura, cuja presença e caraterísticas de afluência, mais constante ou mais sazonal, exercem influência nas condições termohigrométricas e na qualidade do ar interior. Na Fig. 5.16, apresenta-se a média diária de visitantes do museu, por mês e durante o período anual de monitorização (que totalizou 65905) e, na Fig. 5.17, o número diário de visitantes durante as quatro primeiras semanas de cada estação do ano. Indica-se apenas o número de visitantes do museu por ser o único a ser contabilizado, por controlo de pagamento de bilhete de acesso. O número de visitantes da capela, de acesso livre e gratuito, é estimado em dez vezes mais.

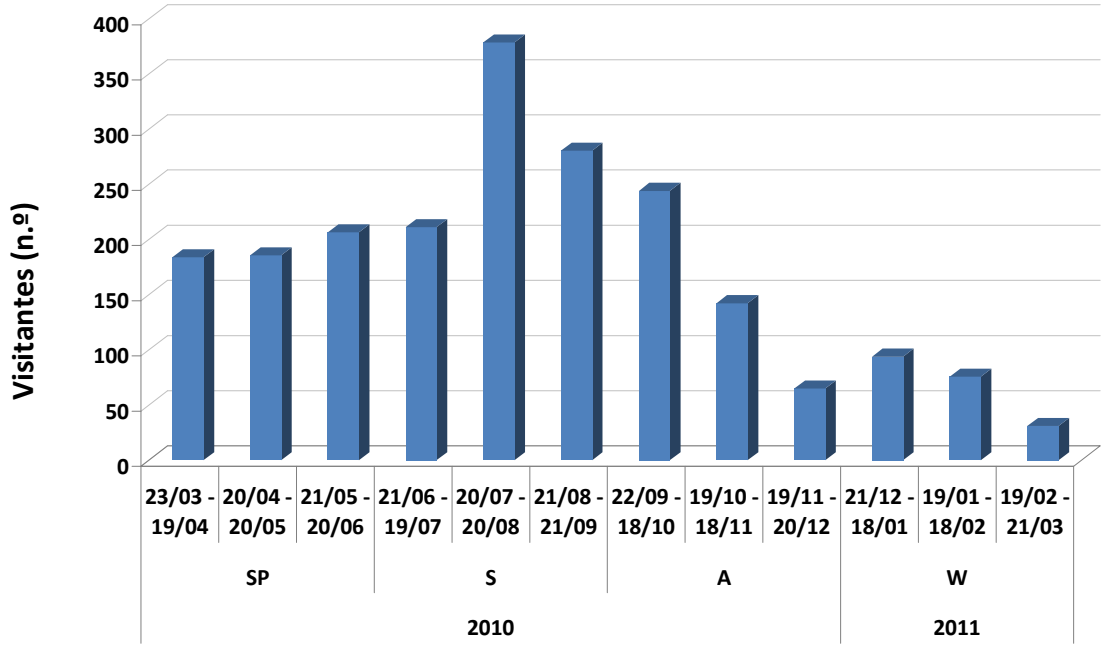


Fig. 5.16 – Média diária de visitantes do museu, por mês e de 23.03.2010 a 21.03.2011. O número de visitantes da capela é estimado em dez vezes mais.

É possível verificar a presença sazonal de visitantes associada ao turismo cultural, típico nos períodos quentes da primavera, verão e início do outono, com maior expressão entre 20.07 e 20.08.2010, e de fiéis, associada ao culto e a cerimónias festivas e/ou feriados religiosos, como por exemplo a 02 e 03 de abril, Sexta-feira da Paixão e Sábado de Aleluia, com, respetivamente, 600 e 433 visitantes no museu, antes do feriado de domingo. Os domingos são sempre dias de menor afluência devido ao horário de abertura; apenas durante a tarde.

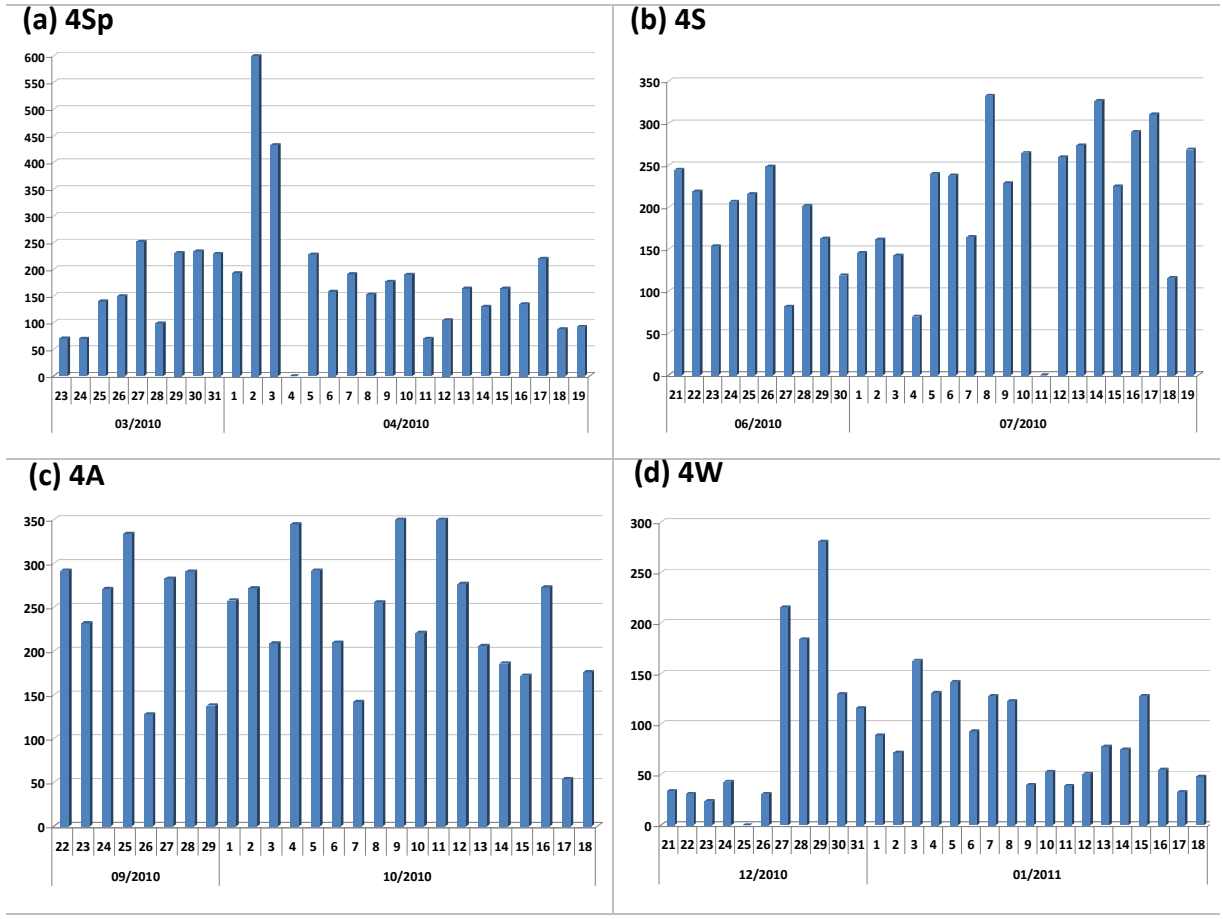


Fig. 5.17 – Número diário de visitantes do museu, nas primeiras quatro semanas de cada estação do ano: (a) 4Sp, primavera; (b) 4S, verão; (c) 4A, outono; (d) 4W, inverno. O número de visitantes da capela deve ser estimado em dez vezes mais.

5.4.2.1 – Condições termohigrométricas

A importância das condições termohigrométricas em contexto de museus/edifícios históricos tem sido sublinhada há décadas, sendo de destacar a obra de Camuffo (1983), De Guichen (1984), Thomson (1986), Michalski (1993), Padfield (1994) e Camuffo (1998). Não obstante, muitas soluções de controlo têm sido adotadas ignorando as necessidades dos materiais de suporte aos artefactos e privilegiando o conforto ambiental das pessoas; aquecendo e/ou arrefecendo espaços.

O parâmetro temperatura é muito importante, pois a sua alteração reflete-se nas condições de habitat e metabolismo de micro e macro formas de vida, nas condições de humidade relativa, relacionando-se com fenómenos de condensação/evaporação e/ou dissolução/precipitação, e os seus ciclos induzem expansões diferenciais nos materiais e

forças de tensão entre a estrutura da superfície e a da sub-superfície. Quanto mais curtos e frequentes os ciclos, mais acelerados os danos por fadiga mecânica dos materiais vulneráveis. Sabendo-se que o ar quente é menos denso que o frio e que tende a ascender, é expectável que, em atmosferas de interior onde a sua ascensão é limitada por uma estrutura de teto/telhado, exista uma natural estratificação e alguns movimentos de ar resultem da presença de materiais/corpos com diferentes temperaturas.

No caso da catedral, não foram instalados sistemas de gestão termohigrométrica, sendo a tarefa confiada maioritariamente ao edifício e às suas naturais caraterísticas comportamentais, resultantes das suas dimensões, ajustadas à sua função e simbolismo, da natureza e proveniência local dos materiais de construção e da sua orientação geográfica. As suas muito espessas paredes em granito possuem uma grande capacidade térmica e, de acordo com Camuffo (1998: 16), tendem a manter uma estratificação termal estável, exceto quando na presença de fatores perturbadores, como portas e janelas abertas, iluminação e pessoas. Assim, diferentes espaços no edifício possuem diferentes equilíbrios térmicos, o que se traduz no registo de valores diferenciados de temperatura e, em consequência, de humidade relativa. Na Fig. 5.18, apresentam-se as condições termohigrométricas da catedral, considerando as médias mensais do período anual em estudo e os espaços da capela e da vitrina do museu, comparando-as com as registadas no exterior.

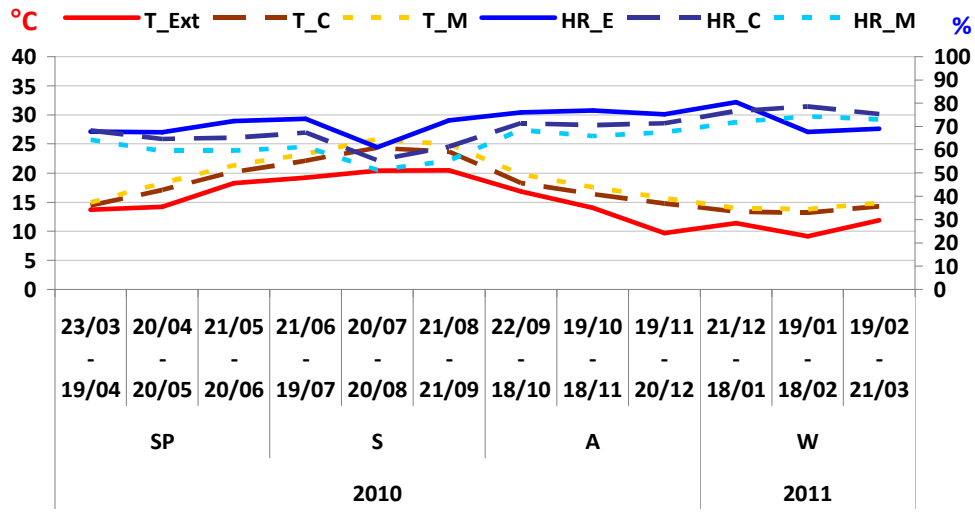


Fig. 5.18 – Valores médios mensais das condições termohigrométricas externas e internas à catedral, na capela e na vitrina do museu, de 23.03.10 a 21.03.11.

Na Tabela 5.8, apresentam-se os valores de temperatura e humidade relativa mínimos, máximos e médios registados no exterior e no interior da catedral, em concreto na capela e na vitrina do museu e, na Fig. 5.19, comparam-se os valores termohigrométricos médios horários entre os diferentes contextos, mas por dia e durante as primeiras quatro semanas de cada estação do ano.

Tabela 5.8 – Valores termohigrométricos mínimos, máximos e médios registados no exterior, na capela e na vitrina, durante as primeiras quatro semanas de cada estação do ano: 4Sp, primavera; 4S, verão; 4A, outono; 4W, inverno.

	Exterior						**Capela**						**Vitrina**					
	T (°C)			**HR (%)**			**T (°C)**			**HR (%)**			**T (°C)**			**HR (%)**		
	Mín.	**Máx.**	**Méd.**	**Mín.**	**Máx.**	**Méd.**	**Mín.**	**Máx.**	**Méd.**	**Mín.**	**Máx.**	**Méd.**	**Mín.**	**Máx.**	**Méd.**	**Mín.**	**Máx.**	**Méd.**
4Sp	4.6	24.5	**13.7**	26.0	95.0	**67.8**	12.9	21.8	**14.4**	43.8	83.1	**68.3**	13.2	21.1	**14.9**	54.2	75.2	**64.3**
4S	13.1	33.9	**19.2**	27.0	97.0	**77.3**	20.5	25.3	**22.1**	41.4	77.1	**67.4**	21.1	25.8	**23.3**	49.3	68.1	**61.2**
4A	10.3	23.9	**16.8**	31.0	95.0	**76.1**	16.9	21.2	**18.3**	52.2	85.1	**71.4**	18.2	23.1	**19.8**	59.4	80.3	**68.5**
4W	0.9	17.0	**11.4**	32.0	96.0	**80.5**	12.0	16.7	**13.4**	64.0	90.4	**76.6**	12.2	17.7	**14.0**	63.1	81.3	**71.9**

Os dados permitem verificar a eficiência da estrutura do edifício em reduzir os impactes dos ciclos externos diários e, em menor extensão, os sazonais, contribuindo para um microclima interno mais homogéneo.

De salientar que a perturbação registada na capela e na vitrina, a 23.03.10 (Fig. 5.19 - 4Sp), não deve ser interpretada como anomalia ambiental, pois trata-se de comportamento instrumental típico de arranque de monitorização dos sensores.

Na capela, o altar de prata está sujeito a alterações ambientais que parecem ser regidas pelo ciclo de abertura/fecho das portas e pela presença de pessoas, sendo visíveis aumentos de temperatura durante fins de semana, feriados, épocas festivas religiosas e épocas de fluxo turístico, associados à presença de fiéis ao culto e de turistas.

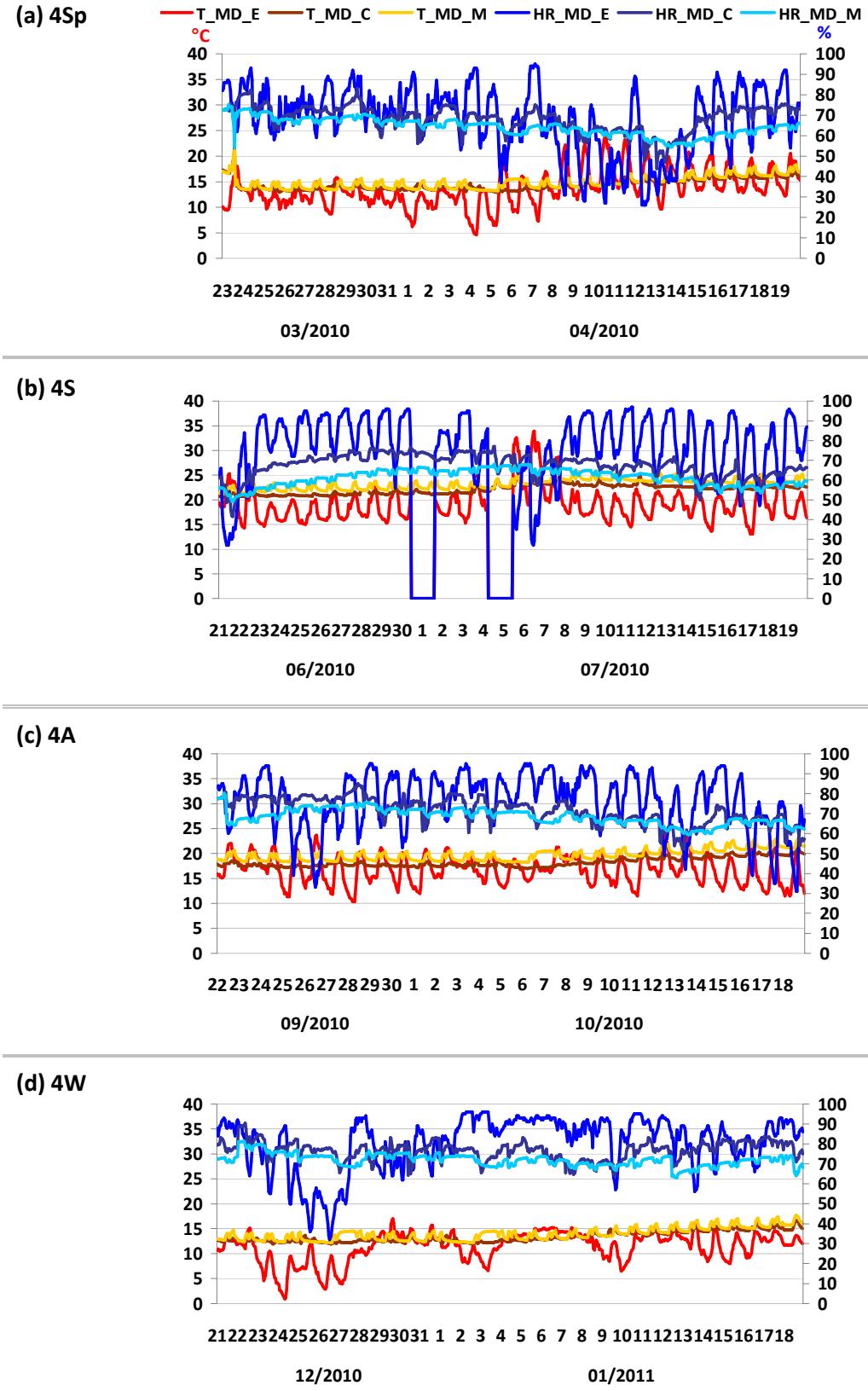


Fig. 5.19 – Valores termohigrométricos horários médios, por dia, relativos ao exterior e interior da catedral, na capela e na vitrina do museu, nas primeiras 4 semanas de cada estação do ano: (a) 4Sp, primavera; (b) 4S, verão; (c) 4A, outono; (d) 4W, inverno.

Mesmo longe de ser estanque, a vitrina do museu constitui um nível de proteção superior ao da capela, relativamente às influências externas e à presença de visitantes, em muito menor número relativamente aos que visitam a capela. As condições ambientais que proporciona às coleções expostas refletem, principalmente e de forma clara, os efeitos do sistema de iluminação instalado e a dinâmica de seu funcionamento; através de lâmpadas incandescentes de tipo halogéneo cool-beam colocadas no seu interior, ligado todos os dias das 9:30 às 12:15 e das 14:30 às 17:30, no inverno, e 18:30, no verão. Aos domingos e feriados religiosos, é ligado apenas à tarde. Emitindo radiação infravermelha (IV), é nítido que as lâmpadas acesas atuam como aquecedores e, embora algum do calor gerado possa ser dissipado para o exterior da vitrina pelas suas frinchas, o que fica retido no interior, pela relativa opacidade do vidro à radiação IV, promove o aumento da temperatura ambiente e a redução da humidade relativa. Quando o sistema é desligado, a temperatura diminui e a humidade relativa aumenta, originando tipicamente dois ciclos diários e, aos domingos e feriados religiosos, apenas um.

Para além da energia térmica, há ainda que considerar a energia luminosa associada ao sistema de iluminação, o que se relaciona com o número de fotões que atinge, cumulativamente, a superfície dos materiais e com a energia dos fotões individualmente, dependente do comprimento de onda. No que diz respeito à iluminância, a média registada de 185 lux faz estimar uma exposição luminosa anual de ≈ 425000 lux h, o que se enquadra no limite encontrado para a categoria de sensibilidade associada aos materiais metálicos, isto é, baixa, ISO (International Organisation for Standardisation) 7, 8 e acima: 3000000 lux h por ano (TÉTREAULT, 2003: 138). Em termos de radiação ultravioleta (UV), as lâmpadas usadas possuem um filtro específico e, em média, a radiação atinge os 30 µW/lm.

Conciliar as necessidades de conforto ambiental das pessoas com as necessidades de conservação preventiva dos materiais de suporte às coleções e ao edifício e baixos custos inerentes à sustentabilidade dos sistemas, não é tarefa fácil e, a maioria das vezes, resulta em soluções de compromisso. No caso dos contextos em estudo, os níveis de humidade relativa ao longo do ano podem ser considerados elevados para os objetos metálicos, com especial interesse pelos de prata e suas ligas, fazendo antever a presença de cerca de 4 – 5

monocamadas de água adsorvida à sua superfície (conforme Fig. 2.3), uma espessura elevada e promotora de corrosão de tipo aquosa, típica de humidades relativas superiores a 50% (LEYGRAF & GRAEDEL, 2000: 11).

5.4.2.2 – Qualidade do ar

A qualidade do ar em espaços museológicos confinados é influenciada pelas condições termohigrométricas, pelo sistema de ventilação adotado, pelo transporte de poluentes gerados no exterior para o interior do edifício e, aí, pela sua emissão a partir das atividades da equipa de trabalho, como ações de limpeza de manutenção, dos próprios membros da equipa e visitantes, dos materiais de construção/decoração dos espaços e, por vezes, ainda dos próprios materiais de suporte às coleções. Os dados de Thomson (1986) e as extensas revisões de Tétreault (2003) e Hatchfield (2005) fornecem valiosas informações sobre a matéria.

Vários estudos (JUDEIKIS & STEWART, 1976; WALSH *et al*., 1977; CASS *et al*., 1989; NAZAROFF & CASS, 1989; BRIMBLECOMBE, 1990; SALMON *et al*., 1990; HISHAM & GROSJEAN, 1991a e b; SHOOTER, 1993; MICHALSKI, 1994; DE SANTIS *et al*., 1996; ALLOWAY & AYRES, 1997; WESCHLER & SHIELDS, 1997; BRADLEY & THICKETT, 1999; CAMUFFO *et al*., 1999) conduziram à conclusão (BLADES *et al*., 2000: 14) de que, em relação aos poluentes externos considerados mais reativos, como o SO_2, o O_3 e, em menor extensão, o NO_2, a concentração no interior do edifício é normalmente mais baixa do que a registada no exterior, mesmo sem qualquer sistema de filtração, e, similarmente, as suas concentrações dentro de vitrinas ou embalagens, são mais baixas do que as registadas nas próprias salas de exposição e reserva/arquivo. Tal redução deve-se à interação desses poluentes com os materiais das superfícies com que entram em contacto, tais como paredes, pavimentos, tetos, mobiliário e as próprias coleções, e a sua conversão em formas inertes. Portanto, à medida que os poluentes se vão infiltrando cada vez mais no interior do edifício, a sua concentração vai sendo, por sorção, cada vez mais reduzida. A quantidade sorvida pelos materiais de suporte às coleções pode, potencialmente, causar-lhes dano, dependendo da natureza e concentração do poluente e da sensibilidade específica dos materiais.

Alguns materiais de construção/decoração são usados como sistemas de sacrifício, contribuindo para a redução da concentração de poluentes nas atmosferas de interior. Para avaliação da sua eficácia em tal processo e para avaliação de risco de dano para as coleções, desenvolveram-se modelos de previsão, grande parte inspirada na área da saúde pública; uns mais simples e algo simplistas, como o de Tétreault (2003: 35) e a sua proposta de regra de ouro "100, 10, 1", em que as concentrações dos poluentes são reduzidas em uma ordem de grandeza à medida que atravessam um sistema de proteção, e outros mais complexos e detalhados como o de Nazaroff & Cass (1986), de uso mais comum nos EUA (DRUZIK *et al*., 1990) mas também pontualmente na Europa (DRAKOU *et al*., 2000), ou o modelo de estado-estacionário de Weschler, Shields & Naik (1989), que calcula a concentração média de poluentes (especificamente o ozono) a partir de uma equação matemática de balanço de massa, onde se relaciona a concentração do poluente no interior e no exterior diretamente com caraterísticas do edifício e propriedades de sorção dos materiais:

$$\text{Int./Ext.} = \text{TRA} / [V_{dep} (\text{Sup./Vol.}) + \text{TRA}] \quad (5.1)$$

em que Int. é a concentração do poluente no interior (ppb ou $\mu g/m^3$), Ext. é a concentração do poluente no exterior (ppb ou $\mu g/m^3$), TRA é a taxa de renovação de ar (h), V_{dep} é a velocidade de deposição do poluente gasoso (m/h ou cm/s) e traduz a afinidade dos materiais para reação com o poluente, Sup. é a área da superfície dos materiais no interior (m^2) e Vol. é o volume interior (m^3).

Não obstante apresentar limitações, este modelo constitui uma boa aproximação à realidade e é nele que assenta a ferramenta de acesso gratuito usada para cálculo da concentração média a longo termo dos três poluentes referidos, considerados chave, na capela e no interior da vitrina do museu; o modelo do programa desenvolvido no âmbito do projeto Innovative Modelling of Museum Pollutants and Conservation Thresholds, IMPACT (BLADES *et al*., 2000: 14; BLADES, KRUPPA & CASSAR, 2002: 9; BLADES, 2007: 363; CSH, 2008). Na Fig. 5.20, apresenta-se a sua interface web para, em concreto, o modelo dedicado a edifícios ventilados naturalmente, a que se recorreu, onde se pode verificar o tipo de informações que o modelo requer para a modelação dos poluentes e aquelas que providencia.

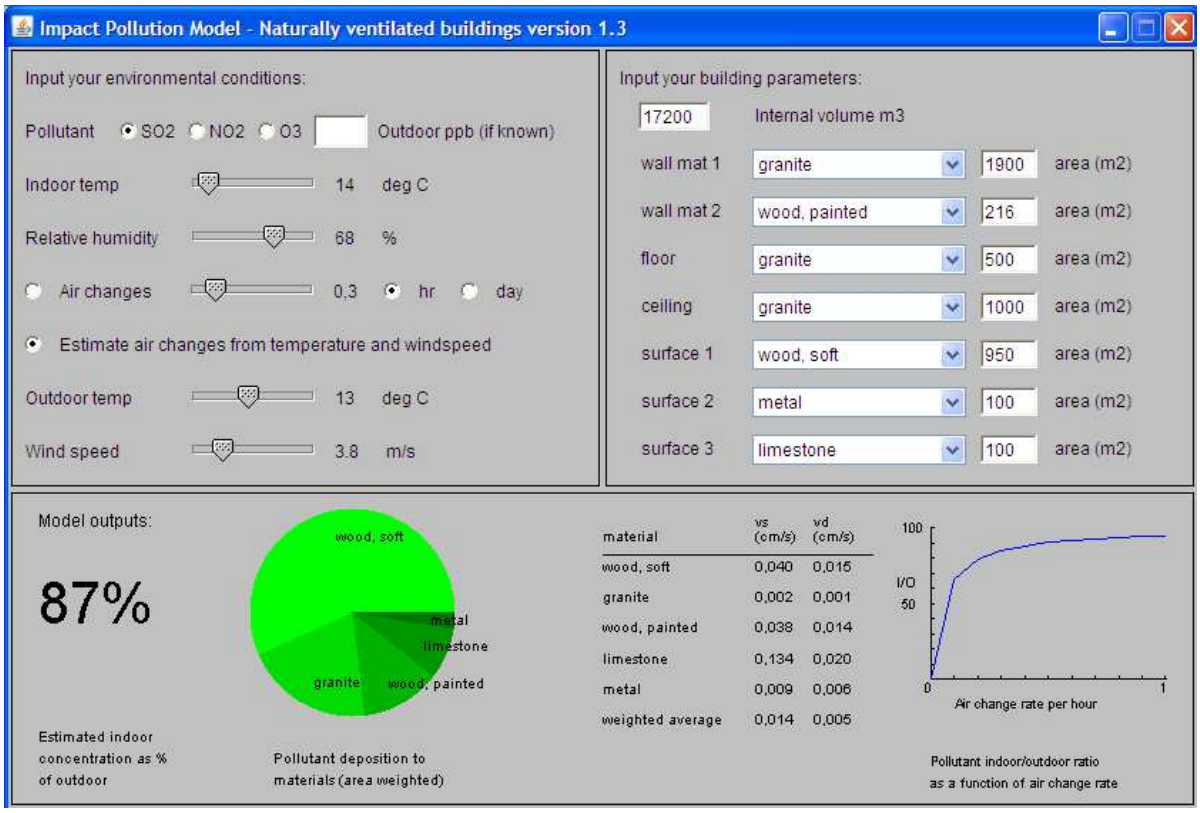


Fig. 5.20 – A interface web para o programa IMPACT – Modelo para os edifícios ventilados naturalmente. O modelo é escrito como um miniaplicativo Java.

Na Tabela 5.9, são indicadas as informações inseridas no programa, relativas às condições ambientais sazonais registadas e aos parâmetros e valores estimados relacionados com as caraterísticas dos espaços em estudo, considerando os materiais de suporte à sua construção, decoração, mobiliário e às próprias coleções. Há materiais que não constam do menu do programa, pelo que foram selecionados outros com caraterísticas similares. Tal é o caso dos frescos e restantes argamassas de cal carbonatada, substituída por calcário. A natureza e tecnologia de produção dos materiais e a velocidade de deposição dos poluentes gasosos à sua superfície (v_s) é essencial à modelação da sua concentração em espaços de interior. Dependente da humidade relativa e das caraterísticas de idade e tratamento das superfícies, a velocidade de deposição (v_d) é questão complexa e carente de investigação. A extensa compilação de Grøntoft & Raychaudhuri (2004) permite saber que, no caso dos metais, o modelo do IMPACT assenta na representatividade do alumínio e, para o seu comportamento perante o O_3, o SO_2 e o NO_2, nos resultados de Cox & Penkett (1972), nos de Spedding (1972) e nos de Leaderer *et al*. (1986: 86), respetivamente.

Apesar das naturais heterogeneidades, os espaços de culto da catedral estão, em média, sujeitos ao mesmo tipo de atmosfera, pelo que se consideraram estimativas das suas caraterísticas globais, para efeitos de modelação dos poluentes existentes na capela.

Tabela 5.9 – Parâmetros e valores estimados relativos às caraterísticas dos espaços em estudo e às condições ambientais sazonais registadas nas 4 primeiras semanas da primavera (4Sp), verão (4S), outono (4A) e inverno (4W), para modelação de SO_2, NO_2 e O_3 através do modelo do programa IMPACT.

		Vol. int. (m^3)	**Material Parede 1 (m^2)**	**Material Parede 2 (m^2)**	**Material Chão (m^2)**	**Material Teto (m^2)**	**Material Superf. 1 (m^2)**	**Material Superf. 2 (m^2)**	**Material Superf. 3 (m^2)**
Espaços Construção/coleções	**Capela**	17200	Granito 1900	Madeira pintada 216	Granito 500	Granito 1000	Madeira macia 950	Metal 100	Calcário 100
	Vitrina	24	Tecido 28.50	Vidro 13	Tecido 13	Tecido 13	Tecido 9.50	Metal 14	-
		4Sp		**4S**		**4A**		**4W**	
Condições ambientais Exterior/interior	**T_{MD} ext. (°C)***	13.7		19.2		16.8		11.4	
	$Vel._{MD}$ vento (m/s)*	3.75		1.72		3.41		1.60	
	$Conc._{MD}$ ext.	**µg/m^3****	**ppb*****	**µg/m^3****	**ppb*****	**µg/m^3****	**ppb*****	**µg/m^3****	**ppb*****
	SO_2	2.29	0.86	4.85	1.82	3.29	1.23	0.83	0.31
	NO_2	21.44	11.23	20.76	10.87	28.19	14.76	30.11	15.76
	O_3	66.79	33.40	55.98	27.99	40.13	20.07	34.66	17.33
	T_{MD} int. (°C)	**Capela** 14.4	**Vitrina** 14.9	**Capela** 22.1	**Vitrina** 23.3	**Capela** 18.3	**Vitrina** 19.8	**Capela** 13.4	**Vitrina** 14.0
	HR_{MD} int. (%)	**Capela** 68.3	**Vitrina** 64.3	**Capela** 67.4	**Vitrina** 61.2	**Capela** 71.4	**Vitrina** 68.5	**Capela** 76.6	**Vitrina** 71.9

***Fonte:** A partir dos dados recolhidos pela EMA de Porto – Pedras Rubras.

****Fonte:** A partir dos dados recolhidos pela estação de Sobreiras – Lordelo do Ouro (APA, 2012).

*****Fator de conversão: 1 ppb = 2.67 µg/m^3 de SO_2; 1.91 µg/m^3 de NO_2; 2.00 µg/m^3 de O_3 (TÉTREAULT, 2003: 7).

Na Tabela 5.10 e em resultado do exercício de modelação, apresentam-se as concentrações médias de SO_2, NO_2 e O_3 estimadas para as atmosferas da capela e da vitrina do museu, durante as primeiras quatro semanas de cada estação do ano.

Tabela 5.10 – Valores estimados, a partir do modelo do programa IMPACT, das concentrações médias de SO_2, NO_2 e O_3 na capela e na vitrina, como percentagem das registadas no exterior, durante as primeiras quatro semanas de cada estação do ano: 4Sp, primavera; 4S, verão; 4A, outono; 4W, inverno.

		4Sp		4S		4A		4W	
		Capela	Vitrina	Capela	Vitrina	Capela	Vitrina	Capela	Vitrina
SO_2	I/E (%)	86	23	79	21	80	20	67	22
	$Conc._{MD}$ ($\mu g/m^3$)	1.97	0.53	3.83	1.02	2.63	0.66	0.56	0.18
NO_2	I/E (%)	93	23	92	22	93	20	90	23
	$Conc._{MD}$ ($\mu g/m^3$)	19.94	4.93	19.10	4.57	26.22	5.64	27.1	6.92
O_3	I/E (%)	92	43	89	33	91	36	82	36
	$Conc._{MD}$ ($\mu g/m^3$)	61.44	28.72	49.82	18.47	36.52	14.45	28.42	12.48
Trocas de ar /dia		7.7	8.1	6.7	7.1	7.6	6.5	5.7	8.4

Sabendo-se que o modelo assume que não há emissão interna de poluentes, é possível verificar um elevado nível de infiltração dos poluentes provindos do exterior da catedral, maior no contexto da capela. Tal está, sem dúvida, associado ao regime de abertura de portas e às caraterísticas de reatividade do material presente em maior proporção; o granito. Já no interior da vitrina, os níveis de concentração dos mesmos poluentes são, em média, cerca de quatro vezes mais baixos. Tais resultados fazem assumir uma maior proteção relativamente à infiltração de poluentes, esperada e real, devido à barreira da parede de vidro e à presença de materiais mais reativos, como o tecido que reveste paredes, bases e teto. Não obstante, não deve deixar de ser equacionada a presença de significativa quantidade de metal, neste caso de objetos da coleção em ligas de prata:cobre que, tais

sumidouros, vão reagindo com os poluentes e contribuindo também para a redução da sua concentração, mas à custa da sua estabilidade.

Longe de se ter atingido um consenso e de ser tarefa simples, aferir a relação quantitativa entre um poluente e o seu efeito nos materiais é, no entanto, importante para se estabelecerem limites de segurança à exposição e se manterem baixas as magnitudes de risco de dano, processo em que a dose tem papel crucial (BRIMBLECOMBE, 1998). Nesse sentido e recentemente, têm sido propostos dois tipos de abordagem: determinando níveis aos quais não se observam efeitos adversos (NOAEL, de no observed adverse effect level, em $\mu g/m^3$); ou, melhor, as doses mais baixas às quais se observam os primeiros efeitos adversos (LOAED, de lowest observed adverse effect dose, em $\mu g/m^3$ ano) (TÉTREAULT, 2003: 21). Calculando as doses anuais de exposição dos amostradores expostos na capela e na vitrina ao SO_2, NO_2 e O_3 e equacionando-se os efeitos adversos, conhecidos e quantificados, sobre a prata e o cobre, Tabela 5.11, considera-se que, em relação ao SO_2, a dose estimada, tanto para a capela como para a vitrina, está abaixo da LOAED determinada para o cobre, correspondendo a cerca de 50% e 15%, respetivamente. Ao contrário e no caso do NO_2, a dose estimada supera, nos dois contextos, a LOAED para o cobre, sendo cerca de 554% na capela e 132% na vitrina.

Tabela 5.11 – Efeitos adversos de diferentes poluentes sobre a prata e o cobre. Valores estimados com base em coleções limpas e em ambientes controlados entre 50-60% de HR e 20-30 °C.

		Ácido acético	Sulfureto de carbonilo	Formal-deído	Ácido fórmico	Sulfureto de hidrogénio	Dióxido de azoto	Dióxido de enxofre
LOAED ($\mu g/m^3$/ano)	**Prata**		500			0.1 3.85*	2000	
	Cobre	1000	30	600	8000 ($\mu g/m^3$_ NOAEL)	1	50	50

Fonte: A partir de Tétreault (2003: 26), que indica que a existência de sujidades na superfície pode provocar alterações, assim como um aumento de 10% em HR pode reduzir a LOAED em ≈ 50%.

***Fonte:** A partir de Ankersmit, Tennent & Watts (2005).

No que diz respeito ao O_3, não se conhecem LOAED determinadas para a prata ou para o cobre. Apesar de elevada, a dose estimada para a capela aponta para contexto paralelo à generalidade dos edifícios sem filtração (BLADES *et al*., 2000: 9) e similar função (LOUPA *et al.*, 2006), mas a dose para a vitrina, aparenta ser um pouco mais elevada. Tal situação pode ser coerente com o contexto geográfico em causa e com as alterações climáticas que se têm registado, indutoras de mais elevada emissão de O_3 (MELEUX, SOLMON & GIORGI, 2007), mas pode também resultar de ligeiro desvio algo sistemático do modelo, o que foi constatado por Glytsos *et al*. (2010: 63) durante a extensa investigação desenvolvida no âmbito do projeto MASTER. Os seus resultados validam a elevada capacidade predictiva do modelo e a sua utilidade como ferramenta de gestão de risco. Demonstram que é muito correto na modelação do SO_2 e do NO_2, mas alertam para a sua tendência para sobrestimar um pouco a concentração do O_3, e propõem um modelo melhorado; o modelo MASTER, onde se equaciona a fotólise e a química homogénea de NOx - O_3.

Perante tais contextos e atendendo às sensibilidades da prata (Tabela 2.6) e do cobre (LEYGRAF & GRAEDEL, 2000: 38) às três espécies, é possível exercitar a previsão de potenciais cenários de reação dos amostradores em Ag 999‰ e Ag 925‰. Ao contrário da prata, não sensível ao NO_2 e com uma sensibilidade baixa ao SO_2, o cobre demonstra ter uma sensibilidade moderada e elevada, respetivamente, às duas espécies. Em comum aos dois metais, uma sensibilidade moderada ao O_3. Da interação do cobre com o NO_2 e com o SO_2 é conhecida a formação, respetivamente, de nitratos, como a gerardite $[Cu_2(NO_3)(OH)_3]$, e de sulfatos como a antlerite $[Cu_3(SO_4)(OH)_4]$, a brocantite $[Cu_4(SO_4)(OH)_6]$ e a posnjakite $[Cu_4(SO_4)(OH)_4.2H_2O]$ (GRAEDEL, NASSAU & FRANEY, 1987). Não obstante, dadas as baixas doses estimadas de SO_2, não se prevê a formação de sulfatos de cobre em nenhum dos contextos em estudo, em sintonia também com os dados de Feliu, Morcillo & Feliu Jr. (1993). Apesar da dose de NO_2, também não se prevê a formação de gerardite, dado ser um composto pouco estável, exceto se em ambientes com concentrações de nitrato muito elevadas, encontrado apenas excecionalmente nas camadas de corrosão, em especial, em atmosferas de exterior (GRAEDEL, 1987a). No entanto, não deixam de ser previstos os efeitos do seu elevado poder oxidante, tal como do O_3, e a sua reação química de equilíbrio:

$$NO + O_3 \leftrightarrow NO_2 + O_2 \qquad (5.2)$$

A partir dos estudos de Weschler, Brauer & Koutrakis (1992), Weschler & Shields (1997) e Weschler (2000), sabe-se que a reação do O_3 com o NO é muito rápida; a meia-vida de 50 ppb de O_3 é cerca de meio minuto. O NO_2 resultante pode reagir também com o O_3 e dar origem ao radical nitrato ou, na ausência de níveis elevados de iluminação, típicos de ambientes interiores, pode acumular e reagir com a humidade do ar e ser convertido em ácido nítrico. Processo similar pode acontecer paralelamente na superfície dos materiais, em que as monocamadas de água adsorvida removem o NO_2 da atmosfera, convertendo-o e retendo-o na forma de ácido nítrico.

Não deixam também de ser ponderadas potenciais reações do O_3 com os VOC e gases inorgânicos, tipicamente encontrados e normalmente gerados em atmosferas de interior.

Uma das limitações do modelo IMPACT é exatamente não integrar a modelação de poluentes gerados no interior dos espaços dos museus. Apesar do modelo de Nazaroff & Cass (1986) o fazer, a sua aplicação é algo desmotivadora, de tão complexa. Na verdade, a modelação de tais poluentes é muito difícil. As suas fontes e respetivas forças nem sempre são conhecidas e a emissão pode provir de uma mistura complexa de múltiplos materiais. Boas ferramentas, com as caraterísticas do IMPACT, mas que integrem este tipo de contaminantes, fazem falta ao universo dos museus/património cultural e à área da conservação preventiva/gestão de risco. Já existem algumas para a área da saúde pública, de que é exemplo o programa CONTAM, de acesso livre e gratuito na internet (NIST, 2003) e, em plena concordância com Ryhl-Svendsen (2006), considera-se que a sua adaptação aos requisitos de preservação das coleções poderia vir a ser de grande utilidade.

Em relação aos transportados do exterior, os poluentes gerados em ambiente de interior podem atingir concentrações muito superiores, mormente se a taxa de renovação de ar for baixa e a fonte de emissão for significativa, como é, por exemplo, o caso de materiais de construção/decoração, em especial quando novos. Esta questão coloca-se com maior, natural, significado no contexto da vitrina. A sua construção (Fig. 5.3 e 5.6), assenta em toda uma estrutura, que inclui base, paredes, teto e plintos, feito a partir de placas de fibras de madeiras de média densidade (MDF, de medium-density fiberboard), forradas a veludo azul.

A emissão, por parte de madeiras e derivados de madeiras, de compostos orgânicos nocivos para os materiais em exposição/reserva é já conhecida, pelo menos, desde o século XIX (BYNE, 1899). Os alertas são abundantes e fundamentados em investigação laboratorial e em museus (CLARKE & LONGHURST, 1961; ARNI, COCHRANE & GRAY, 1965a e 1965b; KNOTKOVÁ-CERMÁKOVA, & VLCKOVÁ, 1971; ANDERSEN, LUNDQVIST & MØLHAVE, 1975; PADFIELD, ERHARDT & HOPWOOD, 1982: 24; TÉTREAULT, 1992 e 1994; GRZYWACZ & TENNENT, 1994: 164; TÉTREAULT & STAMATOPOULOU, 1997; THICKETT, 1998; BRADLEY & THICKETT, 1999; RYHL-SVENDSEN & GLASTRUP, 2002; THICKETT & LEE, 2004; CRUZ *et al*., 2008), salientando a elevada sensibilidade dos metais, mas não só, ao seu efeito de corrosão, com especial preocupação pelo cobre e pelo chumbo (WERNER, 1987: 185; TENNENT & BAIRD, 1992; THICKETT, BRADLEY & LEE, 1998: 260; RAYCHAUDHURI & BRIMBLECOMBE, 2000; TÉTREAULT *et al*., 2003). Ainda assim, os mecanismos de interação permanecem, em grande parte, por esclarecer. Os compostos orgânicos em causa são aldeídos (formaldeído e acetaldeído) e ácidos carboxílicos (fórmico e acético). Os estudos apontam tanto para a possibilidade de emissão direta de ácidos como para de aldeídos e sua posterior conversão em ácidos, por adição de oxigénio fornecido por agentes oxidantes como o O_3, subsequente ação sobre os materiais sensíveis, na forma de formatos ou acetatos. Tal interação será função da temperatura e da humidade relativa e a sua concentração dependerá, entre outros fatores, da taxa de renovação de ar do espaço.

O papel da taxa de renovação de ar de espaços de vitrinas tem sido realçado como crucial para o controlo eficiente do respetivo microclima, para a boa gestão de recursos e para a estabilidade dos materiais expostos, discutindo-se até (THICKETT, DAVID & LUXFORD, 2005) se não deverá ser o parâmetro dominante a ser equacionado. Não obstante, a sua aferição não é tarefa fácil, implicando verbas elevadas e processos complicados (BRIMBLECOMBE & RAMER, 1983; MICHALSKI, 1994), dissuasores da sua implementação, embora se registem tentativas de sua simplificação (CALVER *et al*., 2005: 597).

A modelação com recurso ao programa IMPACT permitiu estimar o número de trocas de ar por dia ocorrido na capela e na vitrina, nas primeiras quatro semanas de cada estação do ano (Tabela 5.10). No caso da vitrina, comparando-o com o exigido para as vitrinas a

construir atualmente por profissionais da área (0.1 trocas/dia), pode ser considerada elevada, embora o mesmo não se possa dizer quando comparada com a maioria das vitrinas comuns em museus, que possuem taxas entre 0.5 e 20 ou mais. Perante tal cenário, prevê-se que, por um lado a vitrina não deixe de ser permeável à infiltração de poluentes, mas, por outro, permita a difusão dos VOC potencialmente emitidos pelos suportes em MDF e a diminuição da sua concentração, pelo menos para níveis abaixo da LOAED para o cobre (Tabela 5.11).

Em relação à capela, registam-se grandes áreas em diferentes tipos de madeiras, pelo que é expectável a presença de VOC nocivos. É um facto que as madeiras vão diminuindo as suas emissões de ácido acétido à medida que envelhecem e que parte das madeiras existentes é suporte de património cultural centenário. No entanto, é também verdade que a porção mais significativa das madeiras é base do mobiliário atual de apoio ao culto e que as madeiras de carvalho continuam a emitir significativas quantidades de ácido acético mesmo com mais de 200 anos. No caso do altar do Santíssimo Sacramento, a sua prata é suportada por estrutura de madeira, onde também se colocaram os suportes de exposição dos amostradores usados. Neste contexto, não se exclui a possibilidade das madeiras do próprio artefacto poderem constituir-se como fontes de emissão, tendo em memória o caso de estudo reportado por Grywacz (2006: 58) e conhecido como “the mistery of the tarnished silver stags”.

Em comum a ambos os espaços, a presença média, embora heterogénea, de elevado número de pessoas. Prevê-se que tal presença possa contribuir com elevados níveis de amónia (DAHLIN, HENRIKSEN & ANDA, 1997), interferir nas caraterísticas globais das partículas (ADAMS & FORD, 2001; LLOYD *et al*., 2002) e constituir-se fonte de COS e de H_2S, a partir de atividade bacteriana na cavidade bucal e nos intestinos (WANG, 1975; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, PEREIRO & SANZ-MEDEL, 2002), a que tanto a prata como o cobre demonstram elevada sensibilidade (Tabela 5.10). Por Wang (1975), sabe-se que uma pessoa numa sala de aulas pode libertar cerca de 100 µg de H_2S por hora, valor não muito díspare do determinado por Brimblecombe, Shooter & Kaur (1992); cerca de 2700 µg por dia. Ankersmit, Tennent & Watts (2005) concebem modelo simples de cálculo de concentrações

emitidas por visitantes em função da volumetria dos espaços (Fig. 5.21), demonstrando que se relacionam inversamente.

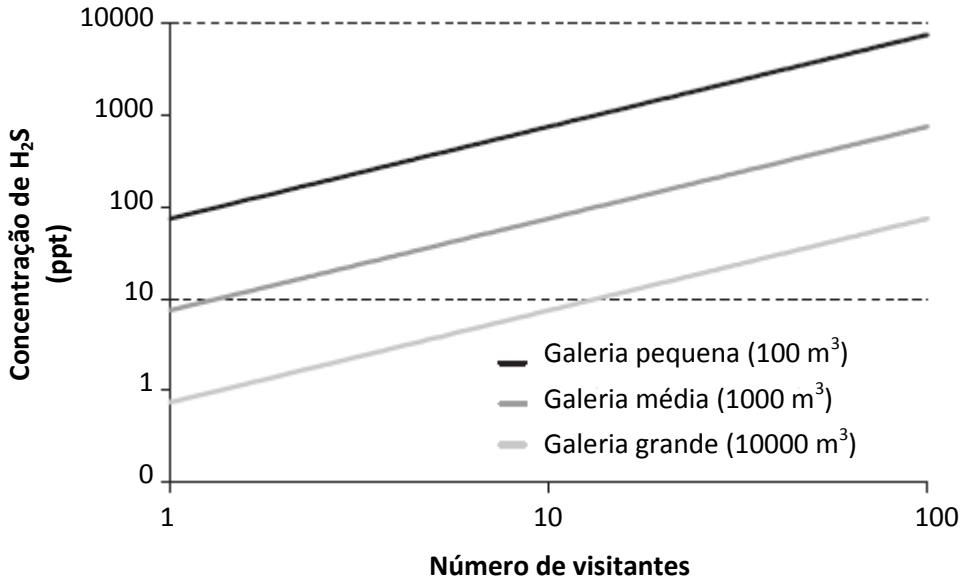


Fig. 5.21 – Concentração de H_2S emitido por visitantes numa galeria de arte, a partir de Ankersmit, Tennent & Watts (2005).

O elevado número de visitantes, contabilizado para o museu e estimado para a capela, faz inferir uma proporcional concentração de H_2S emitido. No entanto, a igualmente elevada taxa de renovação de ar em ambos os espaços e a sua volumetria contribuem para a sua substancial redução.

No que diz respeito à matéria particulada, apesar de feita a sua recolha, a sua análise quantitativa não é objetivo deste contexto de investigação. Dada a sua importância para os edifícios e casas históricas e para os museus, numerosos estudos têm sido desenvolvidos (BRIMBLECOMBE, 1990; LIGOCKI *et al*., 1990; NAZAROFF *et al*., 1990; NAZAROFF, SALMON & CASS, 1990; HISHAM & GROSJEAN, 1991a e 1991b; NAZAROFF & CASS, 1991; LIGOCKI *et al*., 1993; NAZAROFF *et al*., 1993; ROSHANAEI & BRAATEN, 1996; CAMUFFO *et al*., 1999; FORD & ADAMS, 1999; VAN GRIEKEN *et al*., 2000; YOON & BRIMBLECOMBE, 2000; ADAMS & FORD, 2001; ADAMS, BRIMBLECOMBE & YOON, 2001; CAMUFFO *et al*., 2001; ADAMS, KIBRYA & BRIMBLECOMBE, 2002; GYSELS, DEUTSCH & VAN GRIEKEN, 2002; LLOYD *et al*., 2002; RILEY *et al*., 2002; LIU & NAZAROFF, 2003; MONFORTI *et al*., 2004; CAO *et al*., 2005; LAI &

NAZAROFF, 2005; LAI, 2005; HERING *et al*., 2007; BRIMBLECOMBE, THICKETT & YOON, 2009; ANDĚLOVÁ *et al*., 2010; PINZARI, CIALEI & BARBABIETOLA, 2010; CHEN & ZHAO, 2011; SHAH, HUNTER & ADAMS, 2011), com preciosos progressos em termos de conhecimento relativo a origens, mecanismos de transporte e deposição e até de perceção por parte dos visitantes, mas conduzindo sempre a múltiplas discrepâncias, pela especificidade dos seus enquadramentos e não sendo fácil medir taxas de emissão de fontes internas, aferir a sua distribuição em termos de dimensões e relacioná-las com as fontes externas.

Qualitativamente e a partir do exame e análise pontual, por SEM-EDS, dos amostradores passivos adesivos, foi possível verificar um cenário que reflete as naturais contribuições do ambiente externo e do interno, nas suas diferentes caraterísticas sazonais.

As partículas biogénicas consistiram, principalmente, em: (i) pólenes, em variedade e natural maior abundância na capela e na primavera, mas também no verão, embora colapsados; (ii) fragmentos de pele, mais abundantes no verão, no outono e no museu, o que se prenderá com a presença de visitantes, em linha com Nazaroff *et al*. (1993: 113); (iii) fragmentos de fibras vegetais, mais abundantes no verão e no museu, semelhantes às dos tapetes aí existentes, mas especialmente de morfologia associada ao algodão, igualmente atribuídos à presença de visitantes e em sintonia com Yoon & Brimblecombe (2000), Lloyd *et al*. (2002) e Cerqueira *et al*. (2010); (iv) partículas microbianas, como fungos e esporos, mais na primavera e na capela, bactérias, achado pontual no verão e no museu, e uma grande variedade de diatomáceas marinhas, principalmente no outono e com maior significado na capela.

As partículas de sal marinho estão presentes todo o ano, com maior abundância no outono e inverno e na capela. Tanto aparecem isoladas como, mais frequentemente, em aglomeração com diatomáceas, aluminossilicatos potássicos, hidrocarbonetos e, quase uma constante, de sulfatos, muito abundantes. Assinala-se a presença de sulfato de cálcio, de sódio e de ambos, especialmente na primavera e verão, de sulfato de amónio e, ao contrário do esperado, por se considerar que tem uma participação reduzida na composição química dos

aerossóis marinhos (PIO *et al*., 1996a), de sulfato de magnésio, ambos com maior abundância no outono e no inverno.

Os aluminossilicatos são mais abundantes no verão e no outono, o que poderá beneficiar da contribuição complementar dos visitantes, que os transportam para o interior e, aí, promovem a sua ressuspensão, em harmonia com Camuffo *et al*. (1999 e 2001) e Van Grieken *et al*. (2000). Não obstante, as partículas de maiores dimensões, atingindo 50 µm, registam-se, sobretudo, no outono e inverno.

Os hidrocarbonetos, tendencialmente aglutinadores de Cl, S, N, Na, P e vários metais (Fe, Cu, Pb, Mn), depositaram-se em maior número no final da primavera e no verão, o que reflete os incêndios que se registaram e a atividade rodoviária. Não obstante, é no outono e no inverno que se deteta uma quantidade mais elevada de partículas de outros metais, como o Ti, o Bi e o Ba, este tipicamente na forma de sulfato.

Foram detetadas várias cinzas volantes, umas de textura porosa, mais ricas em C e S, e outras lisas e ricas em Al, Si e Fe, no final da primavera e em mais nenhuma outra estação do ano. Assim sendo, pondera-se que a sua presença possa ter contado, para além dos incêndios e do tráfego, também com a contribuição das plumas de cinzas produzidas pelas erupções do vulcão islandês Eyjafjallajökull, com início em março, e que, em maio, conduziram ao encerramento do aeroporto Francisco de Sá Carneiro (LCP, 2010).

5.5 Resultados e discussão

5.5.1 Corrosão atmosférica dos amostradores metálicos

5.5.1.1 Alterações colorimétricas

Após exposição nos contextos e condições definidas, os amostradores recolhidos não exibiam significativas evidências macroscópicas de alteração. Estas tornaram-se mais nítidas quando se procedeu ao seu registo fotográfico e à sua análise colorimétrica, obedecendo ao protocolo estabelecido. Na Fig. 5.22, são apresentados os resultados desse registo fotográfico e, nas Tabelas 5.12 e 5.13, as suas caraterísticas comparadas de refletância.

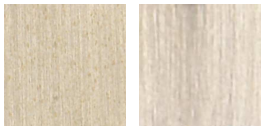
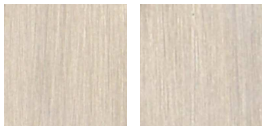
Ag 999‰		Ag 925‰	
PB		LB	
Primavera _ 4 primeiras semanas			
 CP4Sp up & down		 MP4Sp up & down	
 CL4Sp up & down		 ML4Sp up & down	
Verão _ 4 primeiras semanas			
 CP4S up & down		 MP4S up & down	
 CL4S up & down		 ML4S up & down	
Outono _ 4 primeiras semanas			
 CP4A up & down		 MP4A up & down	
 CL4A up & down		 ML4A up & down	
Inverno _ 4 primeiras semanas			
 CP4W up & down		 MP4W up & down	
 CL4W up & down		 ML4W up & down	
Ano _ 52 semanas			
 CP52 up & down		 MP52 up & down	
 CL52 up & down		 ML52 up & down	

Fig. 5.22 – Registo fotográfico dos amostradores expostos. Alterações de caraterísticas de brilho e cor das suas superfícies (up, virada para cima; down, virada para baixo).

Tabela 5.12 – Caraterísticas de refletância das superfícies (up & down) dos amostradores expostos na capela, em comparação com as amostras de controlo negativo (brancos). Resultados colorimétricos semiquantitativos, a partir das coordenadas CIE L*a*b* dos histogramas das suas imagens, no programa Adobe Photoshop® 7.

Caraterísticas	L*				a*				b*			
Ag 999‰	**Média**	**Desvio padrão**	**Mediana**	**ΔL^*_{PB}**	**Média**	**Desvio padrão**	**Mediana**	**Δa^*_{PB}**	**Média**	**Desvio padrão**	**Mediana**	**Δb^*_{PB}**
PB	233.4	5.26	233	**0**	129.1	0.95	129	**0**	139.5	1.12	139	**0**
CP4Sp up	219.0	5.77	219	**-14.4**	129.8	0.97	130	**+0.7**	138.1	1.23	138	**-1.4**
down	199.3	4.65	199	**-34.1**	130.3	1.19	130	**+1.2**	137.5	1.37	138	**-2.0**
CP4S up	221.8	6.68	222	**-11.6**	129.8	1.16	130	**+0.7**	138.4	1.46	138	**-1.1**
down	212.1	6.63	212	**-21.3**	130.0	1.19	130	**+0.9**	136.5	1.49	137	**-3.0**
CP4A up	222.2	6.07	223	**-11.2**	129.8	1.16	130	**+0.7**	138.7	1.42	139	**-0.8**
down	218.5	6.91	218	**-14.9**	130.0	1.19	130	**+0.9**	136.7	1.41	137	**-2.8**
CP4W up	208.9	4.65	209	**-24.5**	130.0	1.19	130	**+0.9**	139.5	1.39	139	**0**
down	209.2	6.46	209	**-24.2**	130.2	1.14	130	**+1.1**	138.4	1.37	138	**-1.1**
CP52 up	214.9	6.12	215	**-18.5**	130.8	1.07	131	**+1.7**	142.6	1.45	143	**+3.1**
down	200.2	5.48	201	**-33.2**	130.4	1.07	130	**+1.3**	141.4	1.41	142	**+1.9**
Ag 925‰				**ΔL^*_{LB}**				**Δa^*_{LB}**				**Δb^*_{LB}**
LB	227.6	5.14	227	**0**	129.3	0.86	129	**0**	139.9	1.07	140	**0**
CL4Sp up	204.3	6.01	204	**-23.3**	130.2	1.11	130	**+0.9**	141.5	2.01	141	**+1.6**
down	191.0	6.11	191	**-36.6**	130.7	1.15	131	**+1.4**	138.2	1.76	138	**-1.7**
CL4S up	207.9	6.71	208	**-19.7**	130.4	1.00	130	**+1.1**	142.7	2.31	143	**+2.8**
down	214.3	8.70	214	**-13.3**	130.3	1.14	130	**+1.1**	138.5	1.48	138	**-1.4**
CL4A up	210.9	6.82	211	**-16.7**	130.2	1.06	130	**+0.9**	140.7	2.10	141	**+0.8**
down	206.4	6.62	206	**-21.2**	129.6	1.07	129	**+0.3**	137.0	1.23	137	**-2.9**
CL4W up	214.5	8.31	215	**-13.1**	130.3	1.20	130	**+1.0**	142.6	2.33	143	**+2.7**
down	194.3	6.28	194	**-33.3**	130.4	1.19	130	**+1.1**	139.0	1.49	139	**-0.9**
CL52 up	218.1	6.39	219	**-9.5**	130.0	1.05	130	**+0.7**	144.0	2.10	144	**+4.1**
down	206.2	6.18	205	**-21.4**	130.4	1.07	131	**+1.1**	141.6	1.44	142	**+1.7**

Tabela 5.13 – Caraterísticas de refletância das superfícies (up & down) dos amostradores expostos na vitrina do museu, em comparação com as amostras de controlo negativo (brancos). Resultados colorimétricos semiquantitativos, a partir das coordenadas CIE L*a*b* dos histogramas das suas imagens, no programa Adobe Photoshop® 7.

Caraterísticas	L*				a*				b*			
Ag 999‰	**Média**	**Desvio padrão**	**Mediana**	**ΔL^*_{PB}**	**Média**	**Desvio padrão**	**Mediana**	**Δa^*_{PB}**	**Média**	**Desvio padrão**	**Mediana**	**Δb^*_{PB}**
PB	233.4	5.26	233	**0**	129.1	0.95	129	**0**	139.5	1.12	139	**0**
MP4Sp up	207.5	6.30	208	**-25.9**	130.0	1.11	130	**+0.9**	137.3	1.33	137	**-2.2**
down	214.5	6.44	215	**-18.9**	130.0	1.07	130	**+0.9**	137.1	1.25	137	**-2.4**
MP4S up	216.2	6.55	217	**-17.2**	130.0	1.09	130	**+0.9**	136.8	1.42	137	**-2.7**
down	213.1	7.06	213	**-20.3**	129.9	1.11	130	**+0.8**	136.3	1.38	136	**-3.2**
MP4A up	224.2	6.53	225	**-9.2**	129.1	1.09	129	**0**	136.5	1.51	137	**-3.0**
down	225.0	5.90	225	**-8.4**	129.0	1.04	129	**-0.1**	135.7	1.52	136	**-3.8**
MP4W up	212.1	5.27	212	**-21.3**	130.1	1.08	130	**+1.0**	137.9	1.29	138	**-1.6**
down	216.8	6.91	217	**-16.6**	129.8	1.18	130	**+0.7**	136.7	1.39	137	**-2.8**
MP52 up	222.3	5.90	223	**-11.1**	129.9	1.12	130	**+0.8**	139.3	1.38	139	**-0.2**
down	211.4	5.73	211	**-22.0**	130.1	1.12	130	**+1.0**	138.5	1.27	138	**-1.0**
Ag 925‰				**ΔL^*_{LB}**				**Δa^*_{LB}**				**Δb^*_{LB}**
LB	227.6	5.14	227	**0**	129.3	0.86	129	**0**	139.9	1.07	140	**0**
ML4Sp up	187.6	5.55	187	**-40.0**	130.6	1.14	131	**+1.3**	138.3	1.32	138	**-1.6**
down	193.0	6.40	193	**-34.6**	130.5	1.25	131	**+1.2**	138.7	1.52	139	**-1.2**
ML4S up	210.4	5.94	210	**-17.2**	130.4	1.14	130	**+1.1**	138.7	1.48	139	**-1.2**
down	212.2	6.07	212	**-15.4**	130.3	1.16	130	**+1.0**	138.0	1.34	138	**-1.9**
ML4A up	203.8	5.91	203	**-23.8**	130.3	1.12	130	**+1.0**	139.1	1.46	139	**-0.8**
down	210.5	6.40	211	**-17.1**	130.5	1.21	131	**+1.2**	138.3	1.39	138	**-1.6**
ML4W up	205.7	6.32	205	**-21.9**	130.4	1.20	130	**+1.1**	139.3	1.49	139	**-0.6**
down	210.4	6.51	210	**-17.2**	130.3	1.12	130	**+1.0**	139.1	1.51	139	**-0.8**
ML52 up	211.1	5.79	211	**-16.5**	130.1	1.07	130	**+0.8**	140.3	1.42	140	**+0.4**
down	200.0	7.06	200	**-27.6**	130.5	1.13	131	**+1.2**	140.3	1.54	140	**+0.4**

Globalmente e como esperado, os amostradores em Ag 925‰ manifestaram maior reatividade relativamente aos de Ag 999‰. É possível verificar que, no que diz respeito à:

- Coordenada L*_luminosidade (ΔL^*_{PB} e ΔL^*_{LB}), todos os amostradores evidenciam redução de brilho e aumento de escurecimento, embora de forma diferenciada. Uma constante nos expostos na capela é o escurecimento mais acentuado das suas superfícies viradas para baixo, com exceção da CL4S, onde a reação se inverte, e da CP4W, onde o índice de escurecimento é quase idêntico. Em média, sazonalmente e para a prata, os ΔL^*_{PB} seguem a seguinte ordem decrescente: inverno (24.35), primavera (24.25), verão (16.45) e outono (13.05). No entanto, a ordem é distinta para a liga (ΔL^*_{LB}): primavera (29.95), inverno (23.2), outono (18.95) e verão (16.5). A exposição cumulativa anual conduz aos extremos médios superiores, na prata (25.85), e inferiores, na liga (11.5). Situação diferente regista-se na vitrina do museu, em que o escurecimento tende a ser superior na face virada para cima dos amostradores, com exceção do MP4S e dos expostos durante um ano; MP52 e ML52. Em média e em ambas as espécies de amostradores, incluindo os expostos durante todo o ano, é na primavera que se regista o maior índice de escurecimento; 22.4 e 37.3 para a MP4Sp e ML4Sp, respetivamente. Por ordem decrescente, seguem-se-lhe o inverno (18.95), verão (18.75) e outono (8.8), para a prata, e o outono (20.45), inverno (19.55) e verão (16.3), para a liga. De salientar, o facto dos amostradores CP52, CL52, MP52 e ML52 apresentarem um ΔL^* mais baixo do que a sua exposição cumulativa anual fazia esperar;

- Coordenada a*_vermelho-verde (Δa^*_{PB} e Δa^*_{LB}), todos os amostradores exibem desvios positivos, no sentido da coloração vermelha, com exceção da MP4A, cuja superfície virada para cima não evidenciou qualquer desvio e a virada para baixo se desviou no sentido do verde. Todos os desvios são subtis, variando entre -1 (MP4A, down) e +1.7 (CP52, up);

- Coordenada b*_amarelo-azul (Δb^*_{PB} e Δb^*_{LB}), todas as superfícies viradas para cima dos amostradores em liga expostos na capela indicam valores que traduzem o seu amarelecimento, por ordem decrescente: verão (+2.8), inverno (+2.7), primavera (+1.6) e outono (+0.8). As superfícies viradas para baixo apresentam desvios ligeiros, no sentido do azul, por ordem decrescente: outono (-2.9), primavera (-1.7), verão (-1.4) e inverno (-0.9). Apenas nos amostradores expostos durante todo o ano se verifica o amarelecimento de ambas as superfícies (+4.1; +1.7) e, nexte contexto, também já do amostrador em prata (+3.1; +1.9). Dos expostos no museu, apenas um manifestou amarelecimento e com igual

índice em ambas as superfícies; o ML52. Ainda assim, o seu desvio é muito ténue (+0.4). Igualmente muito ténue é o desvio que o MP52 apresenta no sentido do azul (-0.2); muito menor relativamente ao evidenciado pelos amostradores expostos sazonalmente, cujo máximo índice paralelo é apresentado pela MP4A (-3.0).

5.5.1.2 Produtos de corrosão: nucleação, crescimento e morfologias. A influência da humidade relativa, gases e partículas

Os resultados das análises aos amostradores expostos na capela e na vitrina do museu foram comparados aos obtidos laboratorialmente.

5.5.1.2.1 Reações em função das variações sazonais

Observados por SEM, podem ser comparados os efeitos gerais dos diferentes contextos ambientais (capela e vitrina) nas superfícies (virada para cima e virada para baixo) dos amostradores (Ag 999‰ e Ag 925‰), expostos durante as 4 primeiras semanas da primavera, verão, outono e inverno, nas Fig. 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26, respetivamente.

Globalmente, em termos de produtos de corrosão e com base na gestão dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de análise (SEM-EDS, LSV e XPS), as espécies identificadas foram óxidos e cloretos de prata e óxidos, hidróxidos e cloretos de cobre, embora em diferenciados estados, estádios de crescimento e morfologias.

Tal como esperado, face os alertas de Stratmann & Streckel (1990), Leygraf & Graedel (2000: 14), Frankel *et al*. (2007) e Jordan (2011a: 1051), verifica-se que os ciclos termohigrométricos diários e sazonais interferem na taxa de corrosão dos amostradores, em que o maior dano ocorre nos períodos de transição, de maior para menor percentagem de humidade relativa, dado que a secagem leva a que as concentrações dos reagentes presentes se tornem ótimas, por inferida redução de pH, para a rápida dissolução do metal.

Na Tabela 5.14, encontram-se indicadas as percentagens atómicas, obtidas por XPS, relativas aos elementos de interesse para o estudo, presentes nas superfícies dos amostradores.

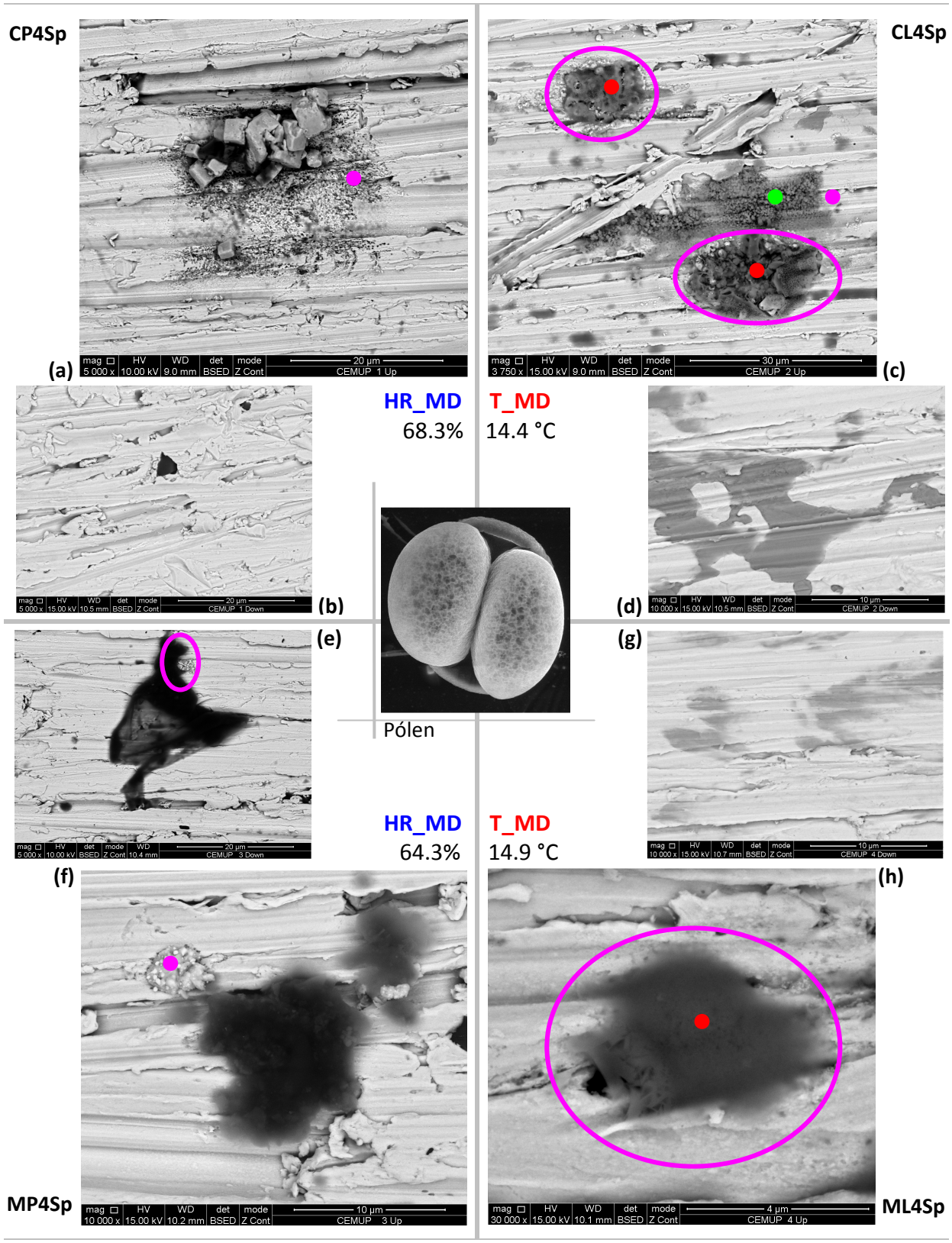


Fig. 5.23 – Micrografias (BSE) dos amostradores expostos nas 1ªˢ 4 semanas da primavera (CP4Sp, CL4Sp, MP4Sp e ML4Sp). Faces viradas para cima [(a), (c), (f), (h)] e para baixo [(b), (d), (e), (g)]. Identificados (EDS) cloretos de Ag (●) e de Cu (●), óxidos/hidróxidos de Cu (●).

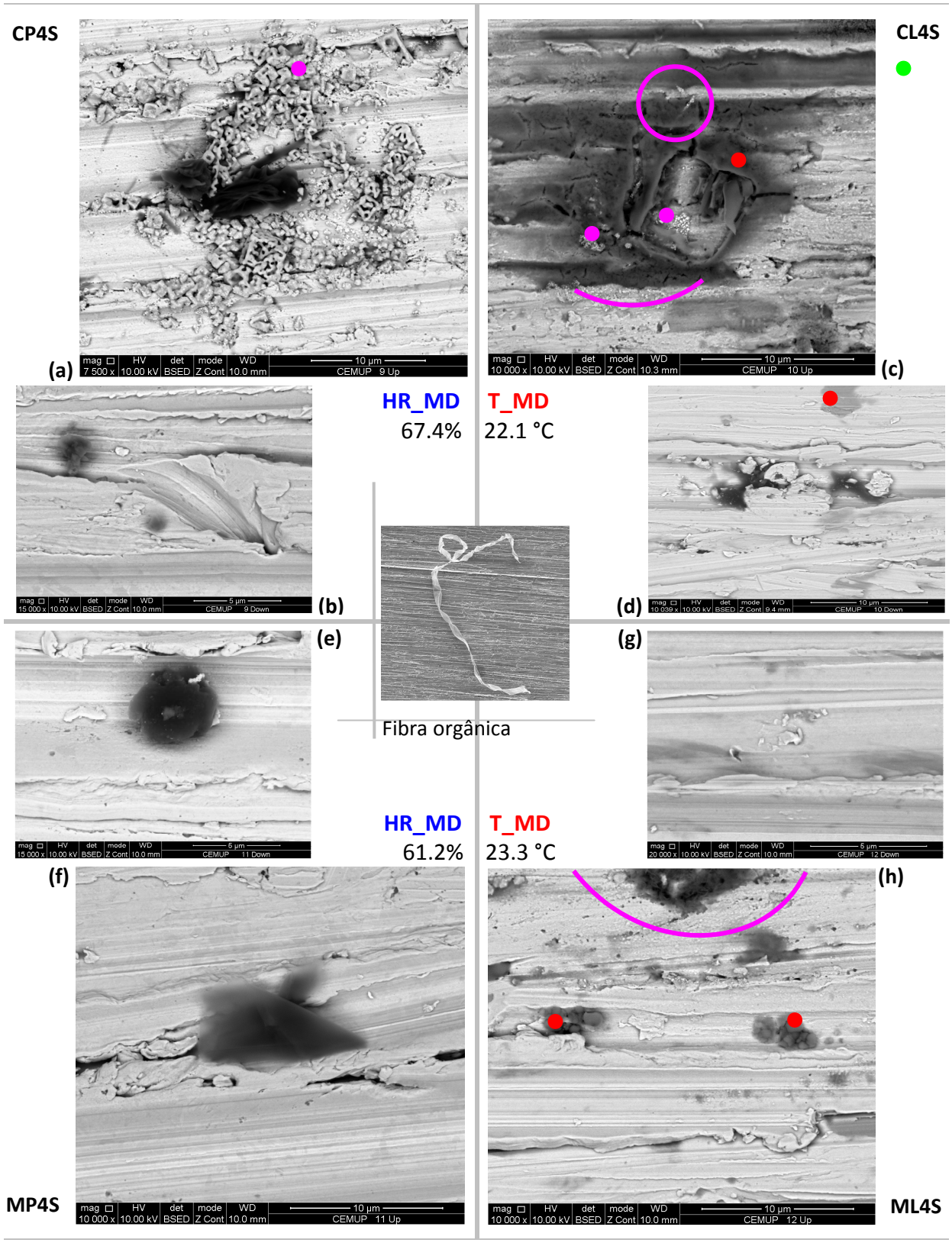


Fig. 5.24 – Micrografias (BSE) dos amostradores expostos nas 1ªS 4 semanas do verão (CP4S, CL4S, MP4S e ML4S). Faces viradas para cima [(a), (c), (f), (h)] e para baixo [(b), (d), (e), (g)]. Identificados (EDS) cloretos de Ag (●) e de Cu (●) e óxidos/hidróxidos de Cu (●).

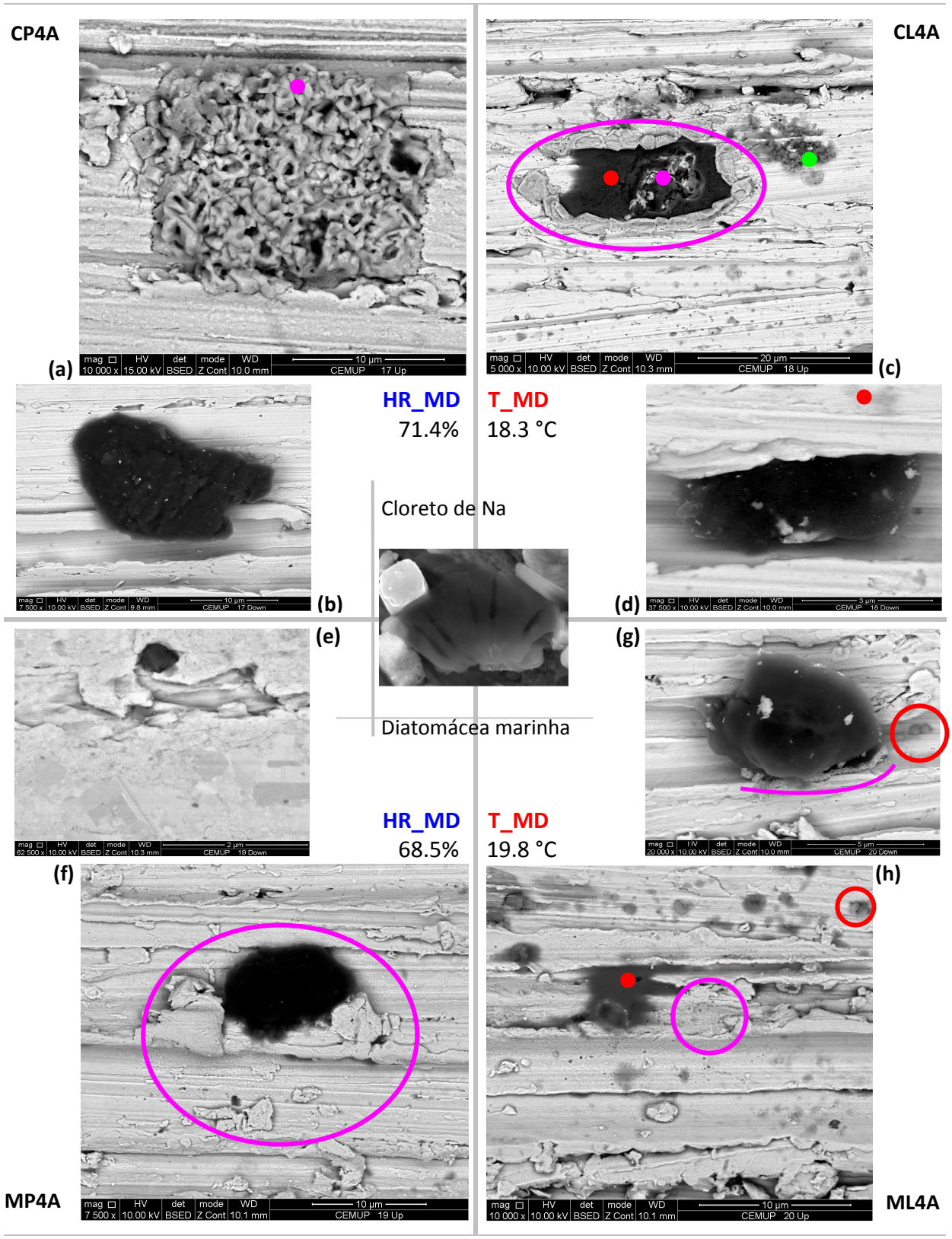


Fig. 5.25 – Micrografias (BSE) dos amostradores expostos nas 1ªˢ 4 semanas do outono (CP4A, CL4A, MP4A e ML4A). Faces viradas para cima [(a), (c), (f), (h)] e para baixo [(b), (d), (e), (g)]. Identificados (EDS) cloretos de Ag (●) e de Cu (●) e óxidos/hidróxidos de Cu (●).

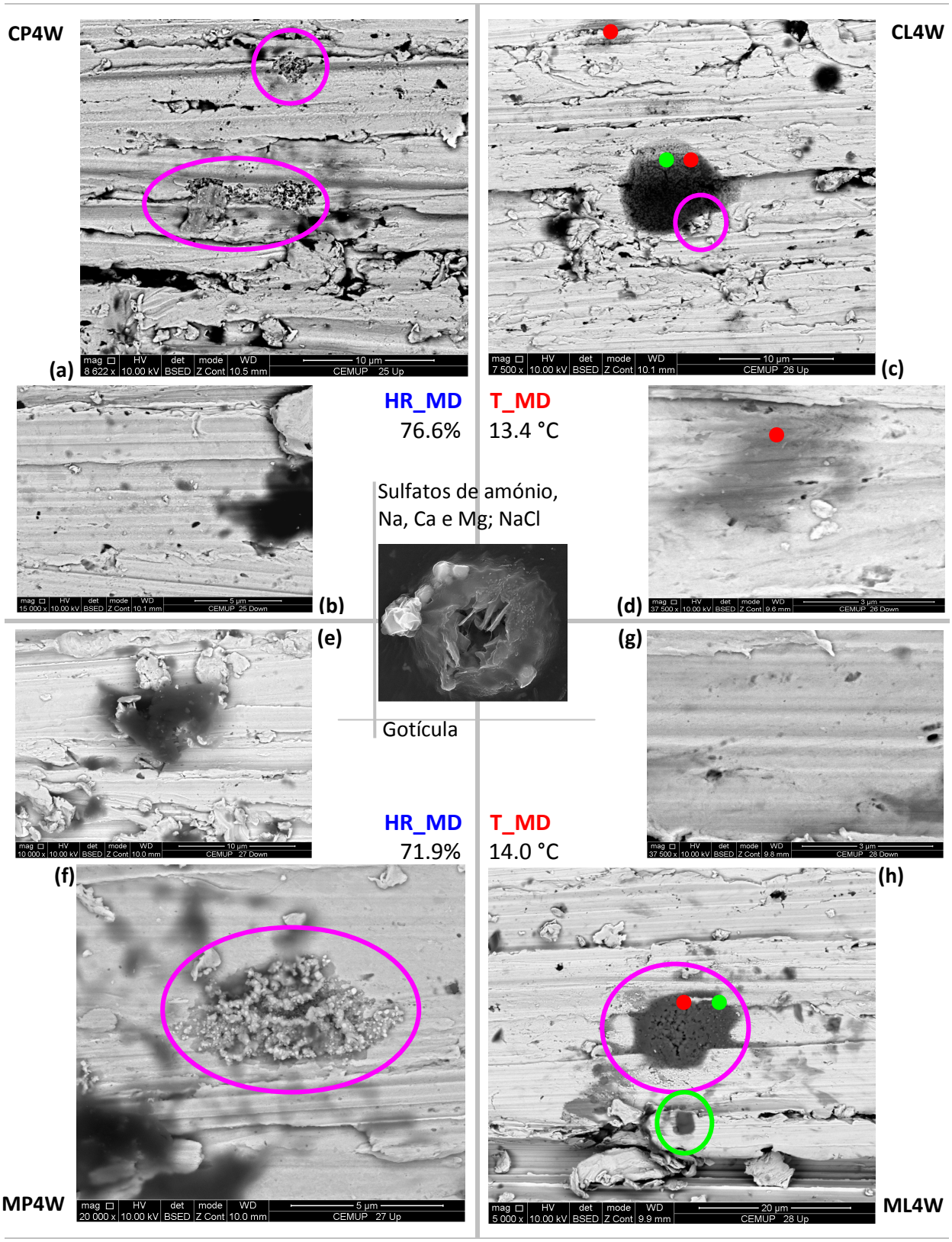


Fig. 5.26 – Micrografias (BSE) dos amostradores expostos nas 1ªˢ 4 semanas do inverno (CP4W, CL4W, MP4W e ML4W). Faces para cima [(a), (c), (f), (h)] e para baixo [(b), (d), (e), (g)]. Identificados (EDS) cloretos de Ag (●) e de Cu (●) e óxidos/hidróxidos de Cu (●).

Tabela 5.14 – Percentagem atómica, determinada por XPS, de elementos selecionados, presentes nas superfícies das amostras expostas durante as primeiras 4 semanas de cada estação do ano.

				Elementos (% atómica)						
				Ag 3d5	Cu 2p3	C 1s	N 1s	O 1s	S 2p	Cl 2p
4Sp	Ag 999‰	CP	Up	26.36		54.51	2.25	13.52	1.43	1.93
			Down	29.83		50.18	2.57	14.84	0.97	1.61
		MP	Up	28.30		58.98	1.83	9.83	0.28	0.78
			Down	28.35		57.65	1.75	10.42	0.39	1.44
	Ag 925‰	CL	Up	4.40	4.95	63.27	1.72	23.99	0.76	0.89
			Down	5.22	4.78	66.61	1.58	20.86	0.21	0.74
		ML	Up	13.99	5.82	64.10	0.74	14.23	0.47	0.65
			Down	16.30	5.88	60.90	0.91	15.36	0.32	0.33
4S	Ag 999‰	CP	Up	23.91		48.01		21.48	4.01	2.59
			Down	31.89		48.87		14.48	2.75	2.01
		MP	Up	32.97		51.66		13.22	1.10	1.06
			Down	33.64		51.99		12.42	0.91	1.03
	Ag 925‰	CL	Up	9.22	7.92	53.63		25.76	1.91	1.58
			Down	18.57	5.96	52.30		20.01	1.45	1.75
		ML	Up	18.27	7.00	55.18		17.83	0.79	0.94
			Down	13.84	6.27	61.25		16.93	0.49	1.23
4A	Ag 999‰	CP	Up	27.94		47.39	3.35	16.53	1.98	2.80
			Down	33.31		46.49	3.33	13.42	0.94	2.50
		MP	Up	32.69		52.25	1.97	11.75	0.34	1.00
			Down	35.82		49.71	2.04	11.24	0.20	0.99
	Ag 925‰	CL	Up	6.47	6.37	60.05	0.53	24.66	0.92	0.99
			Down	11.81	5.38	57.54	0.79	22.54	1.01	0.92
		ML	Up	18.74	8.26	52.47	0.87	19.02	0.22	0.43
			Down	18.03	7.23	55.53	0.81	17.59	0.19	0.62
4W	Ag 999‰	CP	Up	25.44		52.24	1.34	18.70	0.56	1.73
			Down	23.92		55.42	1.64	15.41	0.53	3.10
		MP	Up	32.14		50.22	1.51	14.21	0.07	1.85
			Down	31.17		52.98	1.24	14.02	0.07	0.52
	Ag 925‰	CL	Up	11.25	6.79	56.30	0.77	23.18	0.54	1.18
			Down	18.63	4.11	52.68	0.97	22.30	0.48	0.83
		ML	Up	17.46	5.78	56.50	1.05	17.88	0.30	1.04
			Down	9.68	3.24	67.82	0.22	17.74	0.94	0.35

Atendendo à percentagem dos elementos em causa, à relação entre si e à sua distribuição, é possível perspetivar algumas tendências de interação e inferir a presença de espécies químicas e produtos de reação. A maior percentagem de carbono em determinada face dos amostradores pode representar, em regra, a deposição de partículas orgânicas. Apesar de ser expectável uma tendência para que tal ocorra maioritariamente na superfície virada para cima, constata-se que tal não acontece em 50% dos amostradores, com especial incidência no período do verão e no do inverno, o que poderá dizer algo acerca das suas dimensões, mecanismo de deposição (COLE, PATERSON & LAU, 2007: 115), tipo de ligação à superfície e refletir caraterísticas sazonais de ventilação. Por outro lado, dos amostradores em Ag 999‰ expostos na vitrina, apenas o relativo ao inverno não regista maior percentagem de carbono, relativamente aos seus correspondentes expostos na capela. Tal, poderá ser reflexo da presença de visitantes, menor exatamente no inverno, e poderá relacionar-se com a associada emissão de CO_2, para além da deposição de partículas. A mais elevada percentagem de enxofre no período do verão pode ser devida ao contributo dos incêndios. Em maior proporção média, tal como o azoto, nos amostradores em Ag 999‰, relativamente aos de Ag 925‰, revela uma maior potencial afinidade da prata para a reação, o que, dadas as caraterísticas ambientais e as sensibilidades dos dois materiais, leva a ponderar a presença significativa de sulfato de amónio. Com percentagens médias mais elevadas no outono e no inverno e com maior incidência nos amostradores em Ag 999‰, a presença de cloro está em linha com o observado nos amostradores adesivos, em termos de tipo e quantidade de partículas, e com o observado nos ensaios laboratoriais relativamente à sua reação com a prata quando pura ou quando em liga com o cobre, indicando ser menor neste caso. Articulada com a da prata e do cobre, a percentagem de oxigénio pode facultar a indicação, entre outras, da presença de seus óxidos, sempre escuros, o que se relaciona bem com os registos fotográficos da Fig. 5.22 e com dados obtidos por colorimetria (Tabela 5.12 e 5.13).

Mais concretamente e no que diz respeito aos amostradores em Ag 999‰, é possível constatar as suas diferenciadas reações às caraterísticas ambientais sazonais nos espetros de redução dos produtos formados, globalmente, sobre as suas superfícies, na Fig. 5.27.

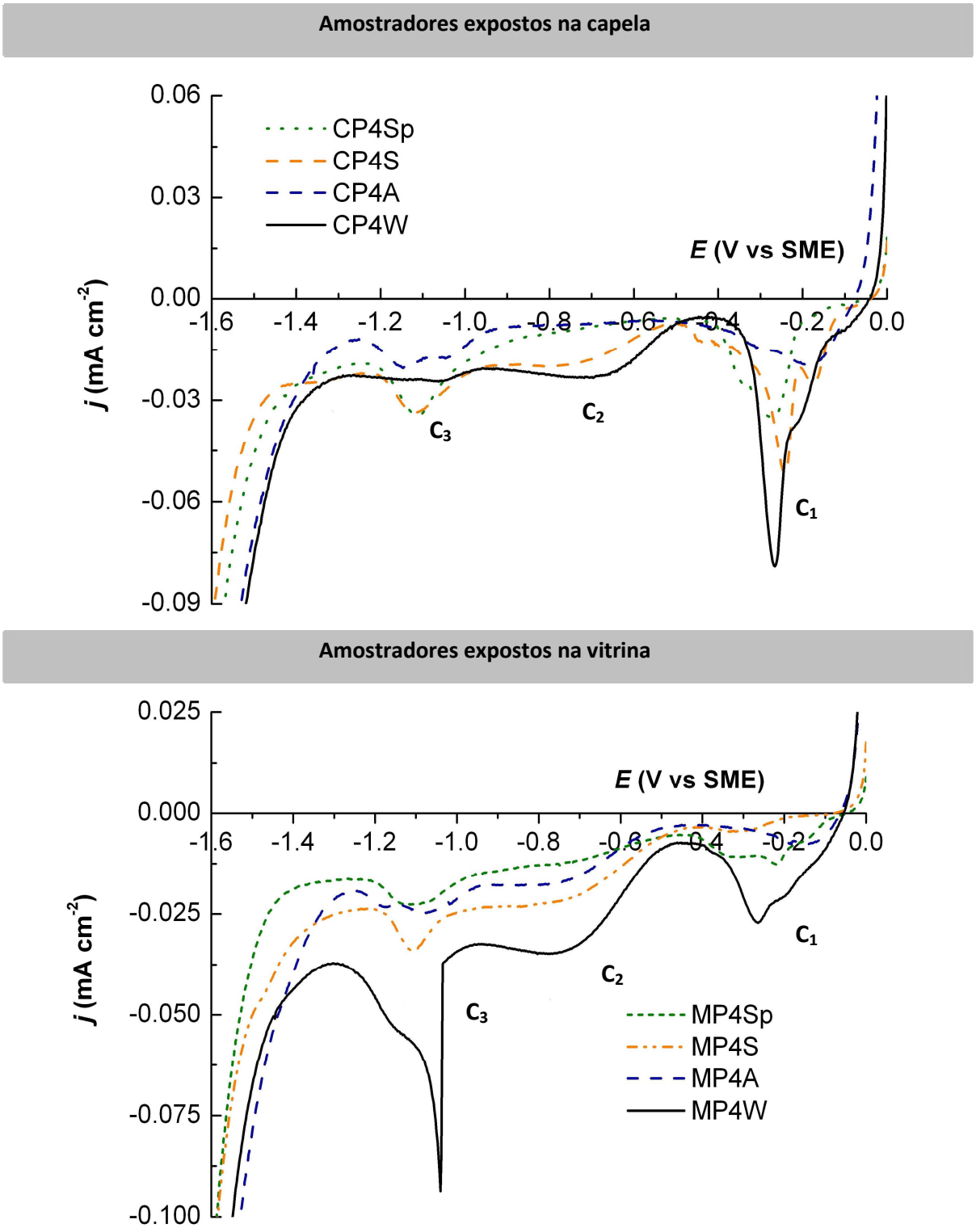


Fig. 5.27 – LSV de redução dos produtos formados sobre as superfícies dos amostradores em Ag 999‰, expostos durante as quatro primeiras semanas de cada estação do ano. Análise eletroquímica realizada em solução de 0.1 M de citrato de sódio e v = 10 mV/s.

Os espetros de redução relacionam-se bem com os das amostras de controlo, resultantes dos ensaios laboratoriais, permitindo identificar domínios de potencial correspondentes a cloretos de prata, pico C_1, localizado a -0.21 V (entre ≈ -0.02 V e ≈ -0.45 V), e a óxidos de prata, picos C_3 e C_2. O pico C_3, entre ≈ -0.95 V e ≈ -1.3 V, relaciona-se com a presença de Ag_2O. O C_2, entre ≈ -0.5 V e ≈ -0.95 V e não identificado em contexto laboratorial, surge agora, fruto de exposição a uma atmosfera mais complexa, mais oxidante, dados os níveis de NO_2 e O_3. Relaciona-se com o Ag_2O_2 e o seu crescimento faz-se, tendencialmente, à custa do Ag_2O, o que se verifica melhor no amostrador exposto na capela durante as primeiras quatro semanas de inverno (CP4W) e vai ao encontro dos resultados de Mayer & Muller (1988), Zaky *et al*. (2004) e de Rajčić-Vujasinović *et al.* (2010).

As intensidades e definições dos picos catódicos são influenciadas pelas caraterísticas das estações. A região de potencial atribuída aos cloretos é a mais complexa, em que o pico apresenta vários ombros e se desloca em termos de potencial em função da estação do ano. Na capela, o perfil voltamétrico do amostrador exposto no outono, CP4A, é o que apresenta menores valores de carga associados aos seus picos, o que traduz uma menor taxa de corrosão e é coerente com o seu menor índice médio de escurecimento (Tabela 5.12). Apesar de semelhantes, as cargas associadas ao pico de redução do Ag_2O são, ainda assim, ligeiramente inferiores às dos correspondentes à redução dos cloretos. É o amostrador que mais semelhanças apresenta com o perfil da amostra de controlo positivo PCl5 (Fig. 4.15), no que diz respeito aos cloretos, e com o da amostra de controlo negativo PB (Fig. 4.14), no que diz respeito ao Ag_2O, sendo o único a exibir o seu desdobramento, assumido como relacionado com uma camada mais externa e compacta, a ≈ -1.05 V, e outra mais interna, hidratada e porosa, a ≈ -1.15 V, corroborando os resultados de Teijelo, Vilche & Arvía (1988). Não evidencia sinais significativos da presença de Ag_2O_2. Quanto ao domínio dos cloretos, o seu pico melhor definido, a ≈ -0.18 V, relaciona-se com a presença de AgCl enquanto o ombro, a potenciais mais negativos, estará associado à do ião cloro complexo, $AgCl_2^-$. Já sob a proteção da vitrina (MP4A) e em condições de menor percentagem de HR, os valores de carga invertem-se, com redução da associada aos cloretos, acompanhada de redução do ombro associado ao $AgCl_2^-$ e maior intensidade a ≈ -0.15 V (AgCl), para além de aumento da associada ao Ag_2O_2 e da camada exterior e compacta de Ag_2O, face à interior e hidratada.

Os outros amostradores seguem a mesma tendência do exposto no outono, no que diz respeito às espécies dominantes nos dois contextos; na capela, predomínio dos cloretos e, na vitrina, predomínio dos óxidos. Em ambos, as intensidades dos picos dos amostradores expostos no inverno (CP4W e MP4W) são as mais elevadas, com exceção da do pico correspondente ao Ag_2O, não desdobrado, dos amostradores CP4Sp e CP4S, natural se considerado o crescimento do Ag_2O_2 no CP4W.

Quase idênticos quanto ao Ag_2O, o CP4Sp e o CP4S distinguem-se bem quanto ao valor da carga associada ao pico do Ag_2O_2; maior no CP4S, o que poderá justificar-se com o contributo do ambiente oxidante proporcionado pelo acréscimo de visitantes. No domínio dos cloretos, são algo similares, em termos de subdivisão da curva em três regiões, embora com caraterísticas de intensidade e definição diferenciadas, o que se justificará por questões de HR, menores no verão. Nesse sentido, parece ser possível considerar que: (i) os picos localizados a potenciais mais negativos (≈ -0.32 V na CP4Sp e ≈ -0.45 V na CP4S) correspondam ao complexo $AgCl_2^-$, com menor participação no CP4S; (ii) os picos de maior carga, localizados a ≈ -0.25 V na CP4S e ≈ -0.28 V na CP4Sp, correspondam ao AgCl de hábito cristalino granular esférico/oblongo, com maior participação no CP4S; e (iii) os picos que surgem a potenciais de ≈ -0.18 V tanto na CP4Sp como na CP4S, com muito maior intensidade na CP4S, correspondam também ao AgCl, mas em hábito cristalino cúbico, em função do seu crescimento. O perfil da curva correspondente ao amostrador exposto no outono (CP4A) parece corroborar esta ideia, apontando para a sua dissolução progressiva em função do aumento de HR. No amostrador do inverno (CP4W) percebe-se que subsiste alguma quantidade de AgCl granular esférico/oblongo, mas a maioria está convertida no complexo $AgCl_2^-$, com um pico de elevada carga e muito bem definido e desviado para ≈ -0.26 V, em sintonia com o verificado, proporcionalmente, na vitrina do museu.

Em termos de espessura dos filmes de cloretos e de óxidos formados, estimam-se para a capela, valores mínimos para o período relativo às primeiras 4 semanas do outono (1.43 nm, cloretos; 0.96 nm, óxidos) e máximos para o correspondente período do inverno (2.38 nm, cloretos; 1.34 nm, óxidos) e também do verão, neste caso apenas quanto ao filme de óxidos (1.34 nm). Na vitrina e no caso dos filmes de cloretos, os valores mínimos correspondem ao

período do verão (0.22 nm) e os máximos ao período do inverno (1.48 nm). Os valores máximos são também no inverno, mas no que diz respeito aos filmes de óxidos (2.76 nm), enquanto os mínimos se registam na primavera (0.95 nm).

Os resultados obtidos por LSV são corroborados pelos de XPS e ambos se complementam em termos de interpretação. O exemplo relativo aos amostradores de prata pura expostos nas primeiras quatro semanas da primavera, CP4Sp e MP4Sp, e às energias de ligação obtidas a partir da modelação dos espetros XPS de elementos de interesse para o estudo, pode ser encontrado na Tabela 5.18 e 5.19, respetivamente. Também os de SEM-EDS se correlacionam bem, apesar de algumas limitações analíticas de deteção, permitindo vizualizar caraterísticas da corrosão nas superfícies dos amostradores, percecionar locais de nucleação e crescimento, morfologias e estados dos produtos de corrosão, bem como as interferências da HR e, com especial incidência, o envolvimento das partículas atmosféricas.

Globalmente, percecionam-se três tipos de comportamento das partículas em termos de interação com as superfícies dos amostradores: (i) as que não se manifestam quimicamente reativas, como os aluminossilicatos, mas que, pelas suas dimensões, se depositam por gravidade nas superfícies viradas para cima e contribuem para a sua sujidade/perda de brilho; (ii) as reativas, como as partículas finas de sal marinho e as ricas em enxofre que, dependendo do tamanho e movimentos de circulação do ar, tanto se fixam nas superfícies viradas para cima como nas viradas para baixo, tendencialmente por assumidas forças de atração capilar; (iii) as não reativas em si mesmas, mas indutoras de reação, como os hidrocarbonetos, que sorvem e aglomeram espécies reativas orgânicas e inorgânicas e se fixam em ambas as superfícies por, tipicamente, atração eletrostática.

É nos locais de heterogeneidades que a maioria das partículas tende a ficar retida e é possível observar a influência da HR sazonal dos contextos nas espécies higroscópicas. Complexas, tendem a conter misturas de compostos insolúveis e solúveis. Estes, deliquescem à medida que absorvem água da HR da atmosfera, processo em que passam, progressivamente, de aglomerados sólidos a gotículas de solução aquosa altamente concentrada; completamente dissolvidos, caso seja atingida a sua HR de equilíbrio. Na

Tabela 5.15, indicam-se as HR de equlíbrio das espécies que mais vulgarmente são encontradas em aerossóis.

Tabela 5.15 – HR de equilíbrio para os sais mais comuns encontrados em aerossóis a 20 °C, a partir de Seinfeld & Pandis (2000).

Sais	HR (%)	Sais	HR (%)
Na_2SO_4	84.2	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	69.0
NH_4Cl	80.0	NH_4NO_3	61.8
$(NH_4)_2SO_4$	79.9	$NaHSO_4$	52.0
NaCl	75.3	$(NH_4)HSO_4$	40.0
$NaNO_3$	74.3	MgCl	35.0

O problema é que, sendo misturas complexas, a qualquer que seja a percentagem de HR, há sempre alguma espécie e em alguma medida a deliquescer e a absorver poluentes, potenciando a sua ação de corrosão. Na Fig. 5.28, exemplifica-se o seu efeito na superfície do amostrador CP4Sp, exposto durante as primeiras quatro semanas da primavera na capela.

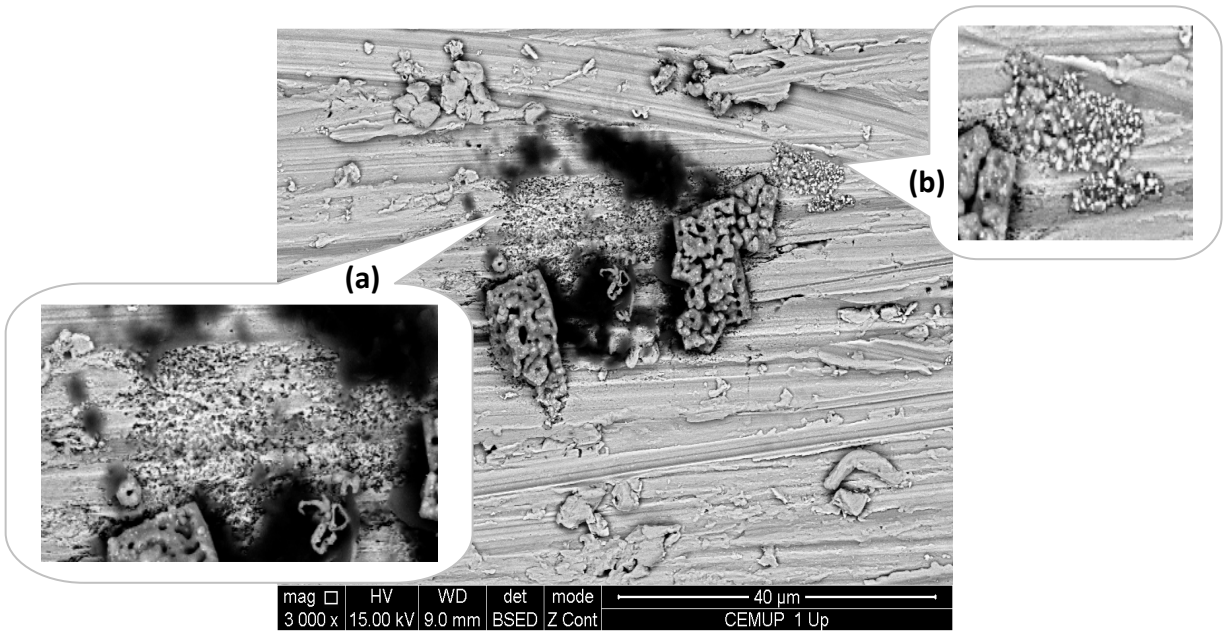


Fig. 5.28 – Micrografia (BSE) do amostrador CP4Sp_up. Efeito de aglomerado de partículas orgânicas, sal marinho e aluminossilicatos; corrosão e formação de AgCl, em detalhe.

Sobre uma superfície aparentemente inalterada, observa-se o resultado da dissolução da superfície da prata (a), ao mesmo tempo que a formação de AgCl (b), com hábito cristalino tendente a cúbico. No entanto, na Fig. 5.29 pode constatar-se, morfológica mas não analiticamente através de SEM-EDS, que a superfície se encontra oxidada e é porosa (a) e, sobre ela, nucleiam e crescem pequenas partículas de AgCl, em hábito cristalino granular esférico/oblongo (b), demonstrando a capacidade do ião cloreto para destruir as camadas de óxidos.

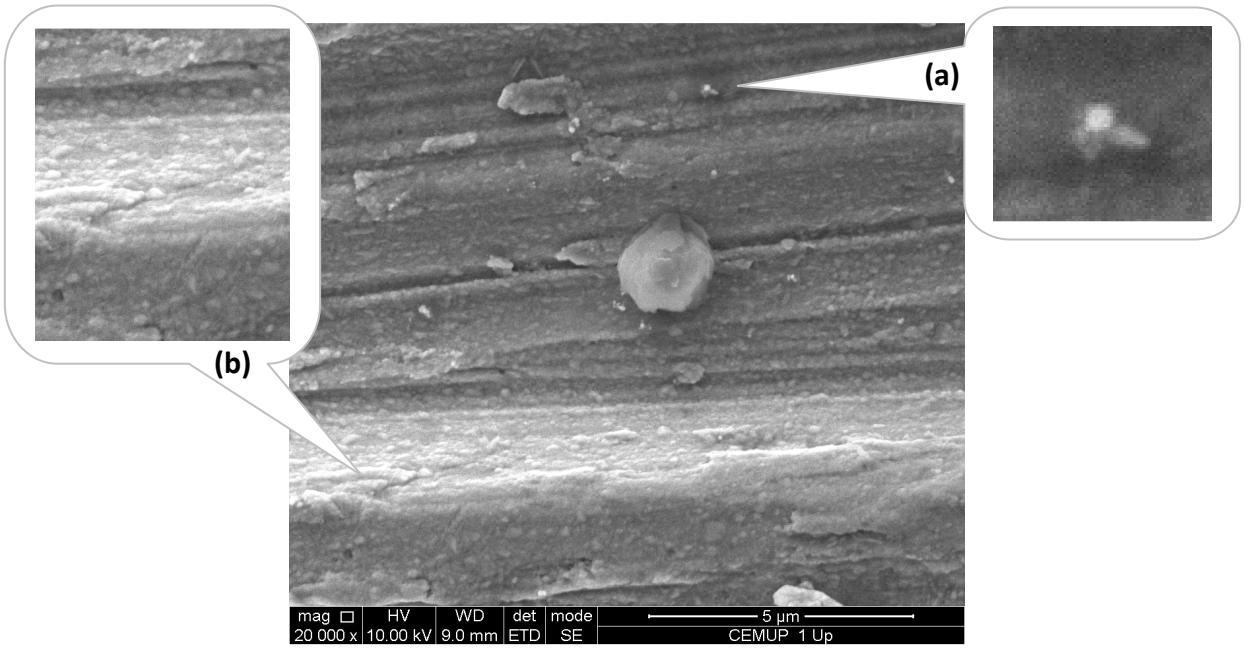


Fig. 5.29 – Micrografia (SE) do amostrador CP4Sp_up. Nucleação e crescimento de AgCl (a) sobre superfície oxidada e porosa (b).

Por SEM-EDS e no contexto da vitrina, a morfologia associada aos filmes de óxidos é menos percetível. É detetada a presença de AgCl, mas, se na superfície virada para cima as partículas se exibem com maior índice de crescimento e com morfologia a evoluir para a cúbica [Fig. 5.30 (a)], na face virada para baixo apenas se detetam na forma de partículas esféricas/oblongas e, uma constante, sempre associadas à presença de partículas [Fig. 5.30 (b) e (c)], que potenciam a sua nucleação e crescimento pela superfície adjacente [Fig. 5.30 (d)].

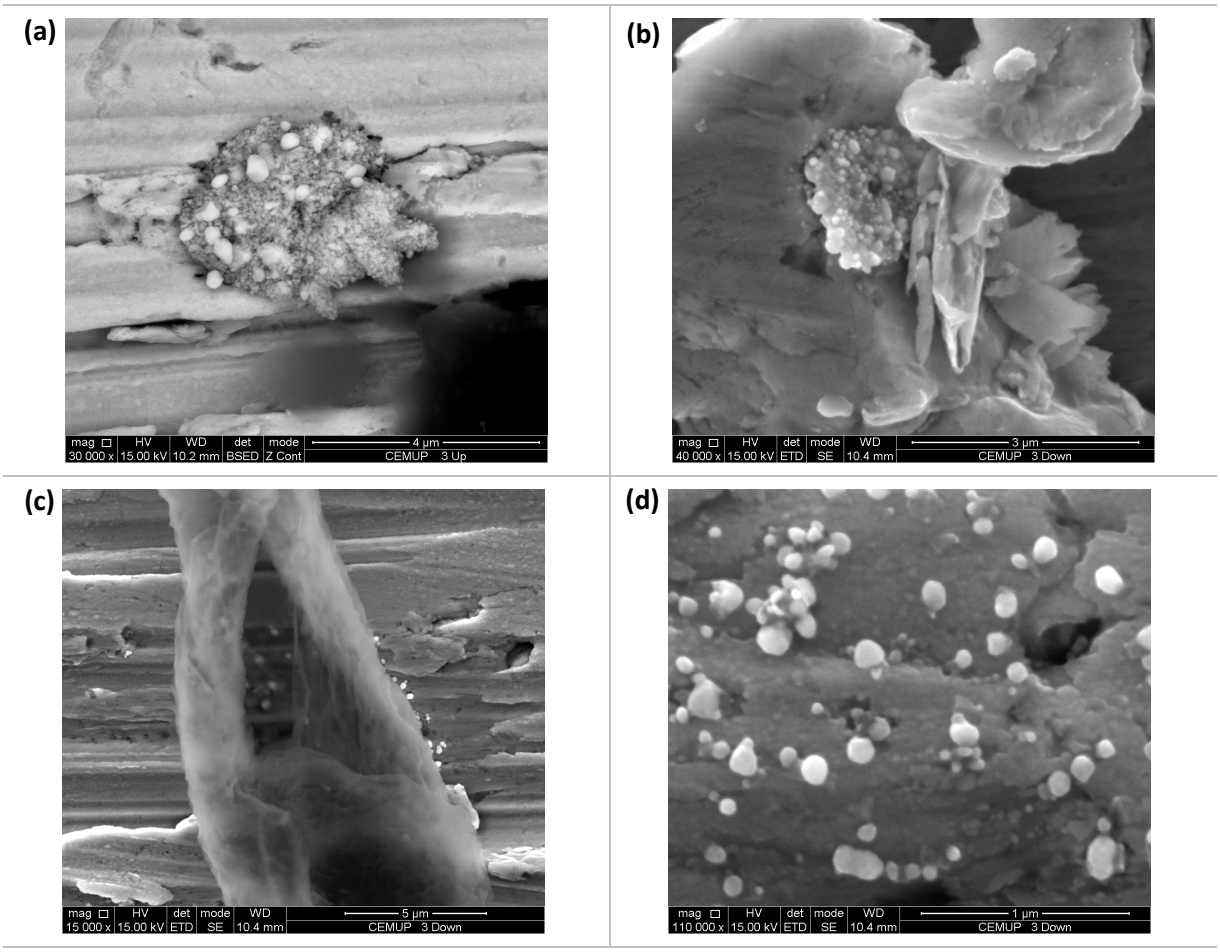


Fig. 5.30 – Micrografias do amostrador MP4Sp: nucleação de partículas de AgCl potenciada por partículas depositadas, orgânicas (a) (Up; BSE) e inorgânicas e em zonas de heterogeneidades (b) (Down; SE); nucleação de AgCl potenciada por partículas atraídas eletrostaticamente (c) (Down; SE) e progressivo crescimento sobre superfície oxidada e porosa (d) (Down; SE).

No verão, não se encontram evidências de formação de AgCl no amostrador exposto na vitrina (MP4S), embora se registe a presença de partículas. Não obstante, é possível reconhecer a morfologia da superfície associada aos filmes de óxidos. O mesmo não se regista na capela, embora as diferenças não sejam muito significativas, no que diz respeito à superfície virada para baixo; apesar das partículas de sulfato se mostrarem menos reativas [Fig. 5.31 (c)], é possível constatar a nucleação de nanométricas partículas esféricas/oblongas de AgCl sobre a superfície oxidada (d_1). Já a superfície virada para cima denuncia bem o domínio da ação dos aerossóis de sal marinho e das partículas orgânicas, sendo possível visualizar marcas de gotículas (a_1), a nucleação de AgCl nanométrico e

esférico/oblongo potenciada por partículas orgânicas (b_2) e a nucleação de AgCl de hábito cristalino cúbico (a_2), na sua maioria resultante do efeito de secagem de gotas supersaturadas de sais liquefeitos, em função do aumento da temperatura e redução de HR, por vezes não se distinguindo de cristais de NaCl, no seio dos quais se formam (b_1).

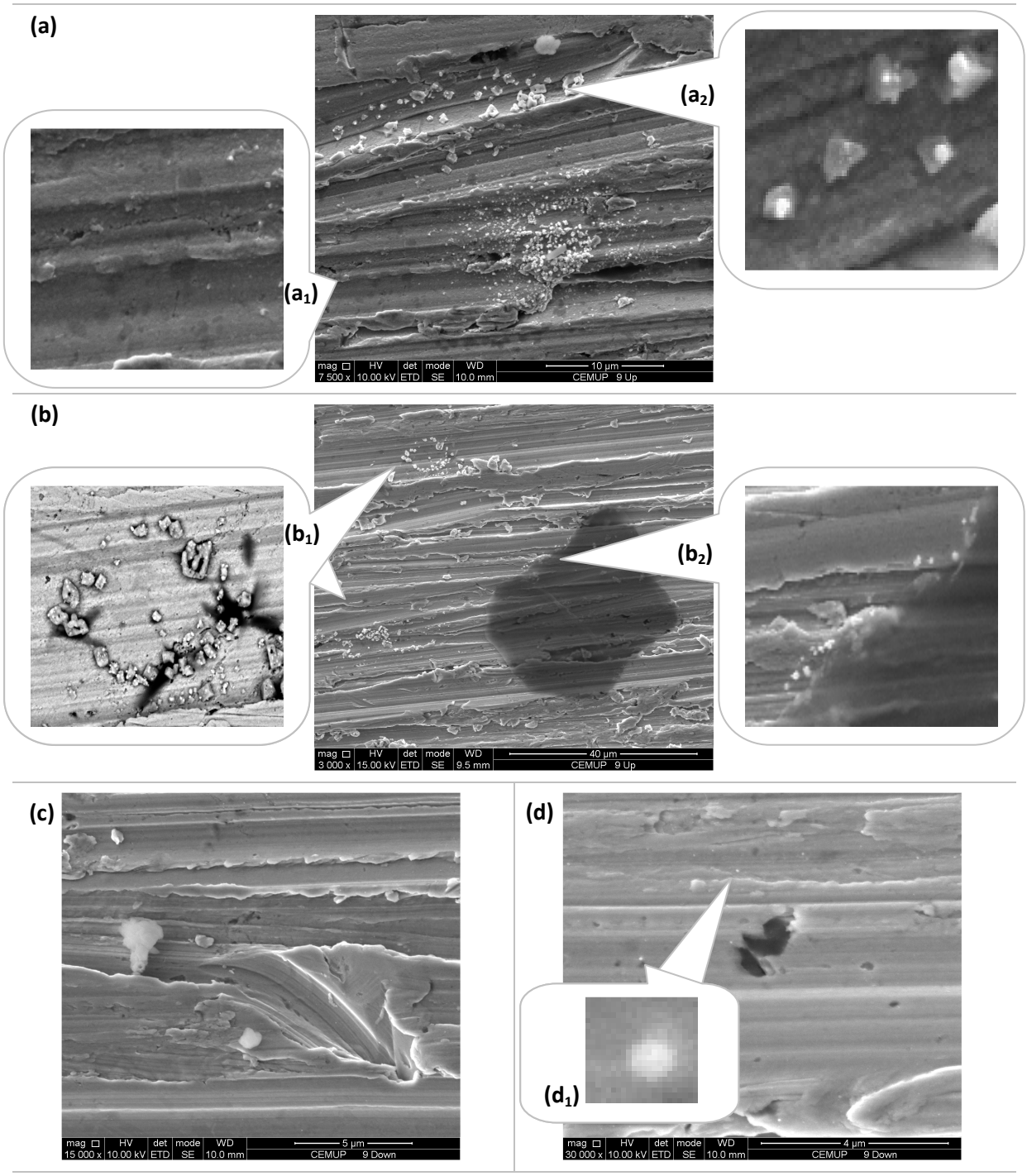


Fig. 5.31 – Micrografias (SE) do amostrador CP4S: Up (a) e (b); Down (c) e (d).

Na Fig. 5.32, apresentam-se aspetos da superfície virada para cima do amostrador CP4A, exposto na capela, durante as quatro primeiras semanas do outono. É nítida a deposição, em maior número, de partículas, especialmente de complexos aglomerados de espécies provindas do mar (a), mas também a deposição de gotículas (b) e secagem de gotas de deliquescência, conduzindo à formação de AgCl de hábito cúbico, no seio de partículas de NaCl, (b) e (c).

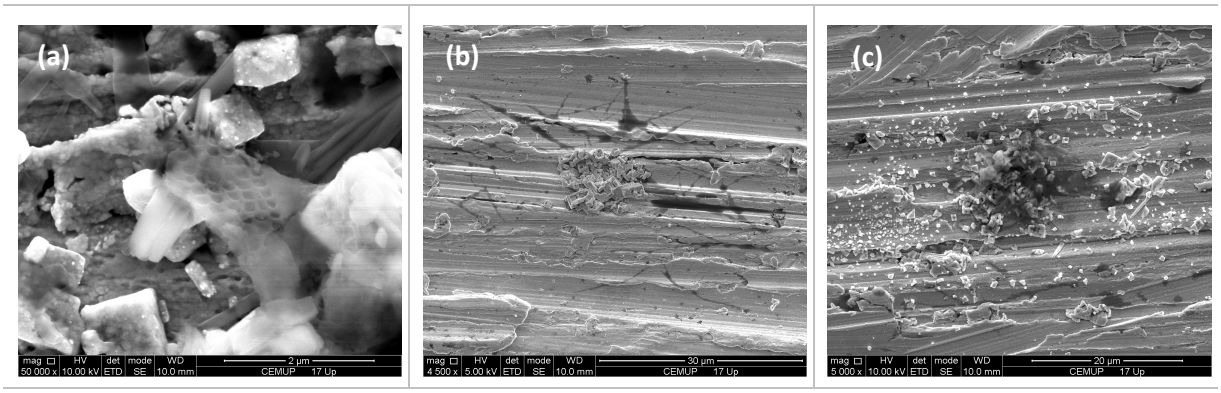


Fig. 5.32 – Micrografias (SE) do amostrador CP4A_up. Deposição de partículas de sal marinho e de diatomáceas (a), deposição de gotículas (b), formação de AgCl em resultado de secagem de gotas/gotículas, (b) e (c).

Em simultâneo e em resultado do aumento da HR, na face virada para baixo do mesmo amostrador, Fig. 5.33, é evidente o processo de deliquescência dos sais solúveis, mormente cloretos e sulfatos, conduzindo ao aumento da espessura do filme de eletrólito à superfície e concedendo-lhe um aspeto aparentemente limpo.

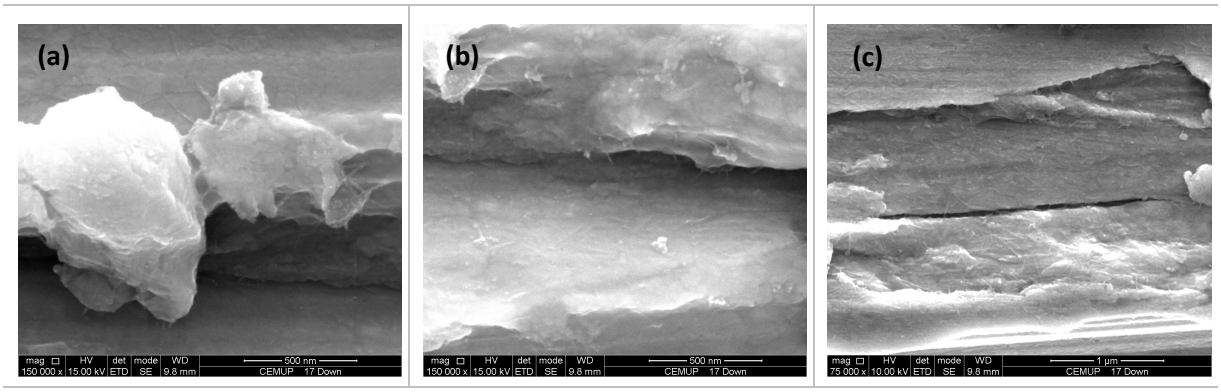


Fig. 5.33 – Micrografias (SE) do amostrador CP4A_down. Deliquescência dos sais à superfície.

No entanto, o mesmo processo não se perceciona no amostrador exposto na vitrina, em condições de HR mais reduzidas relativamente à capela. Neste contexto, enquanto na face virada para cima se continua a observar o efeito do potencial de indução de corrosão das partículas [Fig. 5.34 (a)] e a morfologia associada aos óxidos (b), a face inferior exibe (c_1) a nucleação heterogénea de nanométricos (≈ 13 nm) agregados 3D em forma de calote hemisférica/esférica, à semelhança do observado na amostra de controlo positivo LCl5 (Fig. 4.8) e traduzindo um processo muito inicial de formação de AgCl, a partir dos quais se formam partículas também nanométricas de AgCl, mas esféricas/oblongas, que se disseminam pela superfície (d).

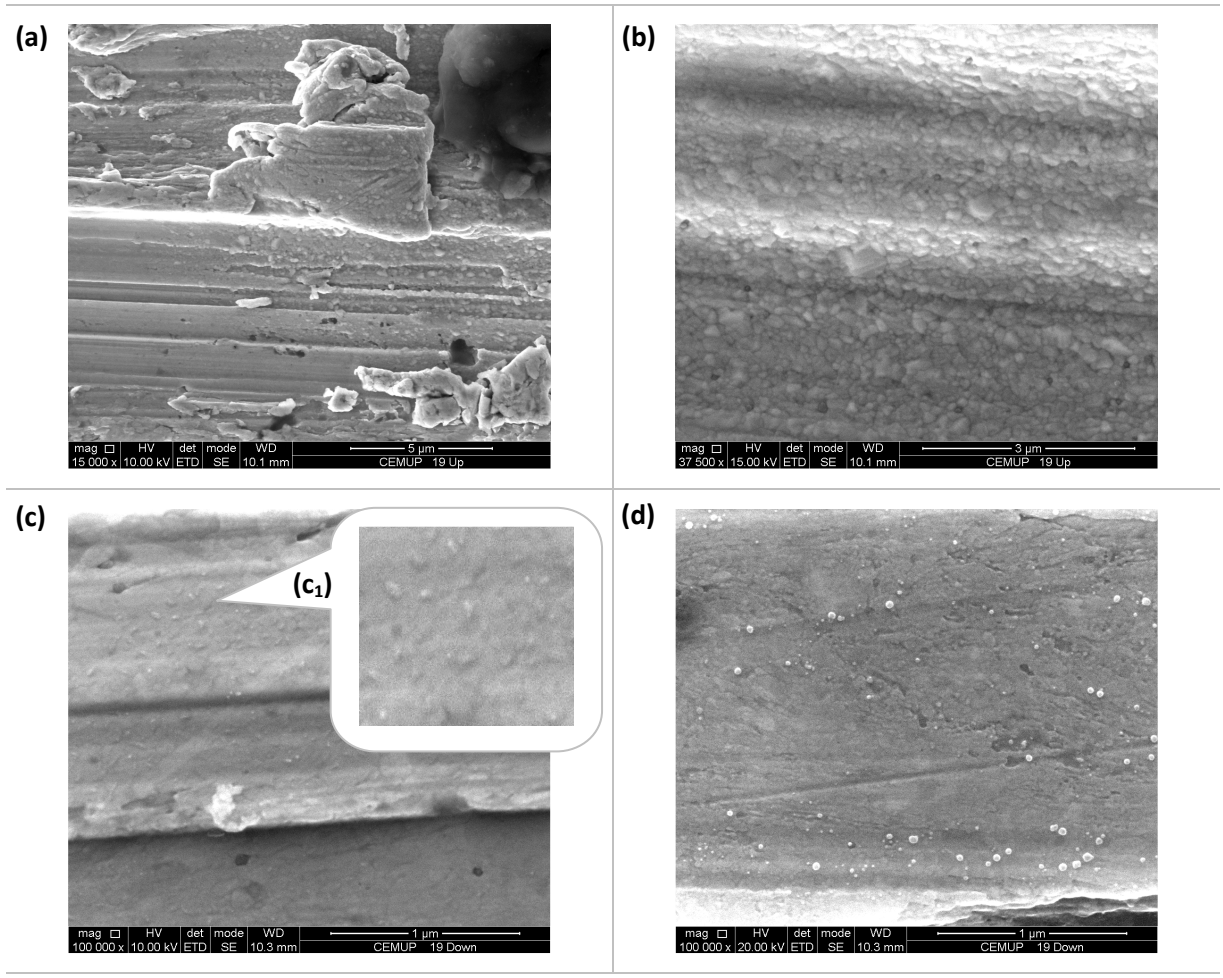


Fig. 5.34 – Micrografias (SE) do amostrador MP4A: Up, (a) e (b); Down, (c) e (d).

Esta disseminação é também observável na face virada para cima do amostrador CP4W, exposto na capela durante as quatro primeiras semanas do inverno (Fig. 5.35), mas em que as partículas de AgCl demonstram maior índice de nucleação e de crescimento, atingindo

uma média de cerca de 200 nm [Fig. 5.35 (a)]. Em paralelo à presença significativa destas partículas esféricas, regista-se ainda a presença de outras de morfologia cúbica (b). Não obstante, a maioria das situações tipifica-se em (c), onde é nítido o início do processo de dissolução do AgCl formado nas zonas de heterogeneidades da superfície, até à sua totalidade, em (d), deixando crateras e zonas de porosidade, como vestígios da sua formação a partir da dissolução da prata, e um filme líquido, onde se infere a presença do complexo aquoso $AgCl_2^-$.

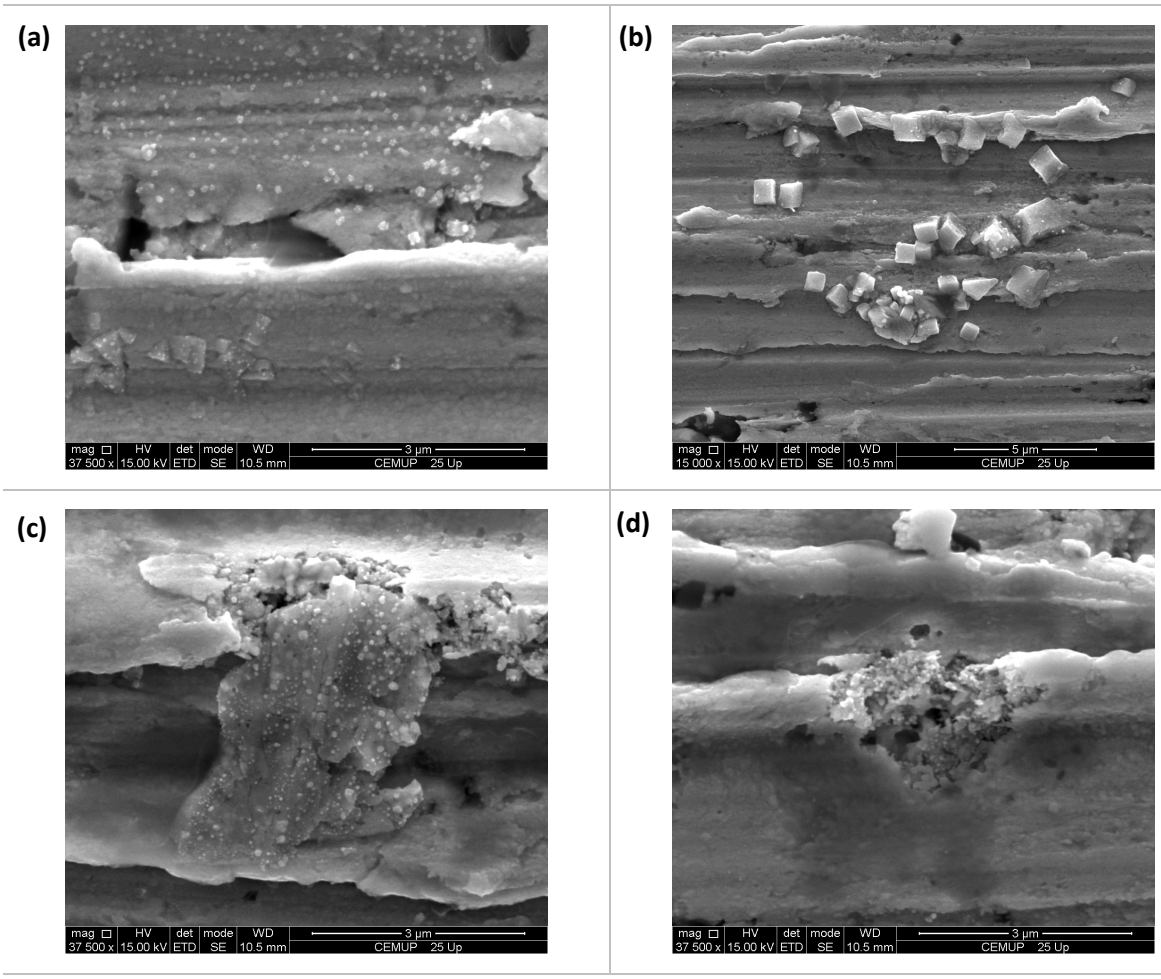


Fig. 5.35 – Micrografias (SE) do amostrador CP4W_up. Partículas de AgCl, morfologias (a) e (b) e processo de dissolução (c) e (d).

Na superfície virada para baixo (Fig. 5.36), com aspeto aparentemente limpo, mas de topografia associada à formação de óxidos, a presença de cristais de AgCl concentra-se nas àreas periféricas às partículas orgânicas, de dimensões tipicamente muito reduzidas, ao contrário do que acontece na superfície oposta.

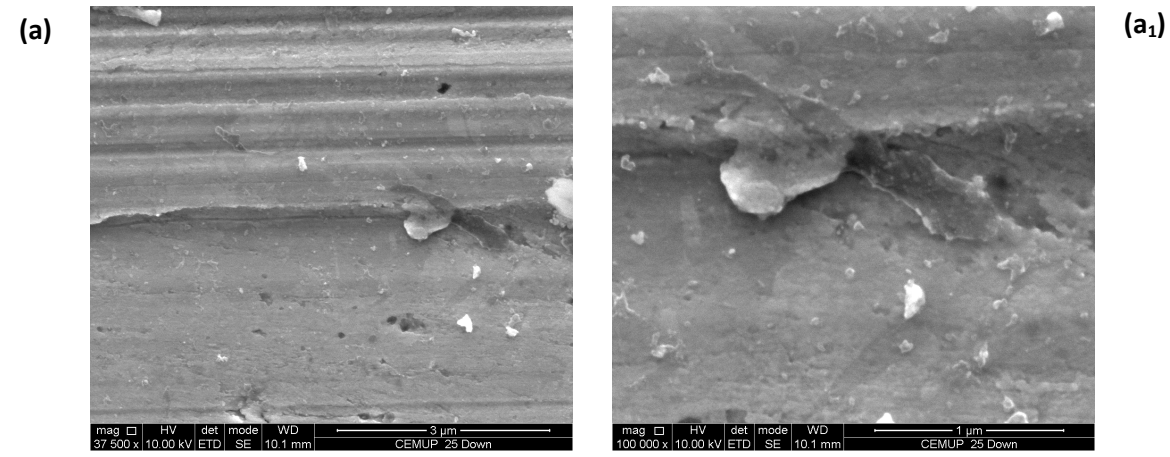


Fig. 5.36 – Micrografias (SE) do amostrador CP4W_down. AgCl junto a partículas orgânicas, sobre superfície oxidada, em detalhe (a_1).

Considera-se que o processo de dissolução de sais e do AgCl, de cores claras, poderá ter influenciado o índice de escurecimento da superfície virada para cima, aproximando-o do da superfície virada para baixo, domínio de mais escuros óxidos, dando justificação ao constatado fotograficamente na Fig. 5.22 e colorimetricamente na Tabela 5.12.

No contexto da vitrina, a superfície virada para baixo do amostrador (MP4W) aparenta aspeto limpo e inalterado (Fig. 5.37). Os cristais de AgCl detetados são em número residual, de forma esférica/oblonga, reduzidas dimensões, com tendência para se concentrarem em zonas de heterogeneidades e não junto a partículas, em dissolução.

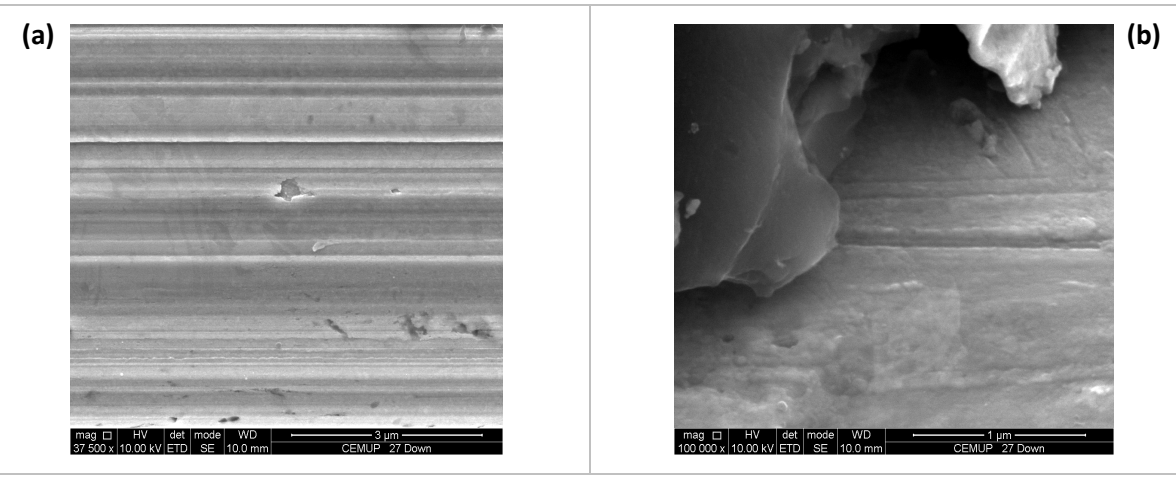


Fig. 5.37 – Micrografias (SE) do amostrador MP4W_down. Aspeto da superfície; geral (a) e junto a partículas em dissolução, sobre superfície oxidada (b).

Bem visível na superfície virada para cima (Fig. 5.38), embora não tão acentuado como o constatado no correspondente amostrador exposto na capela, o processo de dissolução abrange diferenciadamente as espécies químicas presentes, dependendo da sua complexidade e HR de equilíbrio, conduzindo à dissolução parcial de sulfatos (a) e à total dos cloretos formados a partir da secagem de gotas de aerossóis marinhos, com a remanescente componente insolúvel (b). Junto a partículas de sulfato, os agregados de cristais esféricos/oblongos de AgCl ficam envolvidos, em diferenciadas proporções, por um filme de eletrólito expectavelmente rico em enxofre (a) e, sob aglomerados de partículas de matriz orgânica (c), nucleiam sobre superfície oxidada (c_1) e iniciam a formação de cachos de partículas, em detalhe em (c_2), similares aos reportados a propósito da amostra de controlo positivo LCl5 e apresentados na Fig. 4.8.

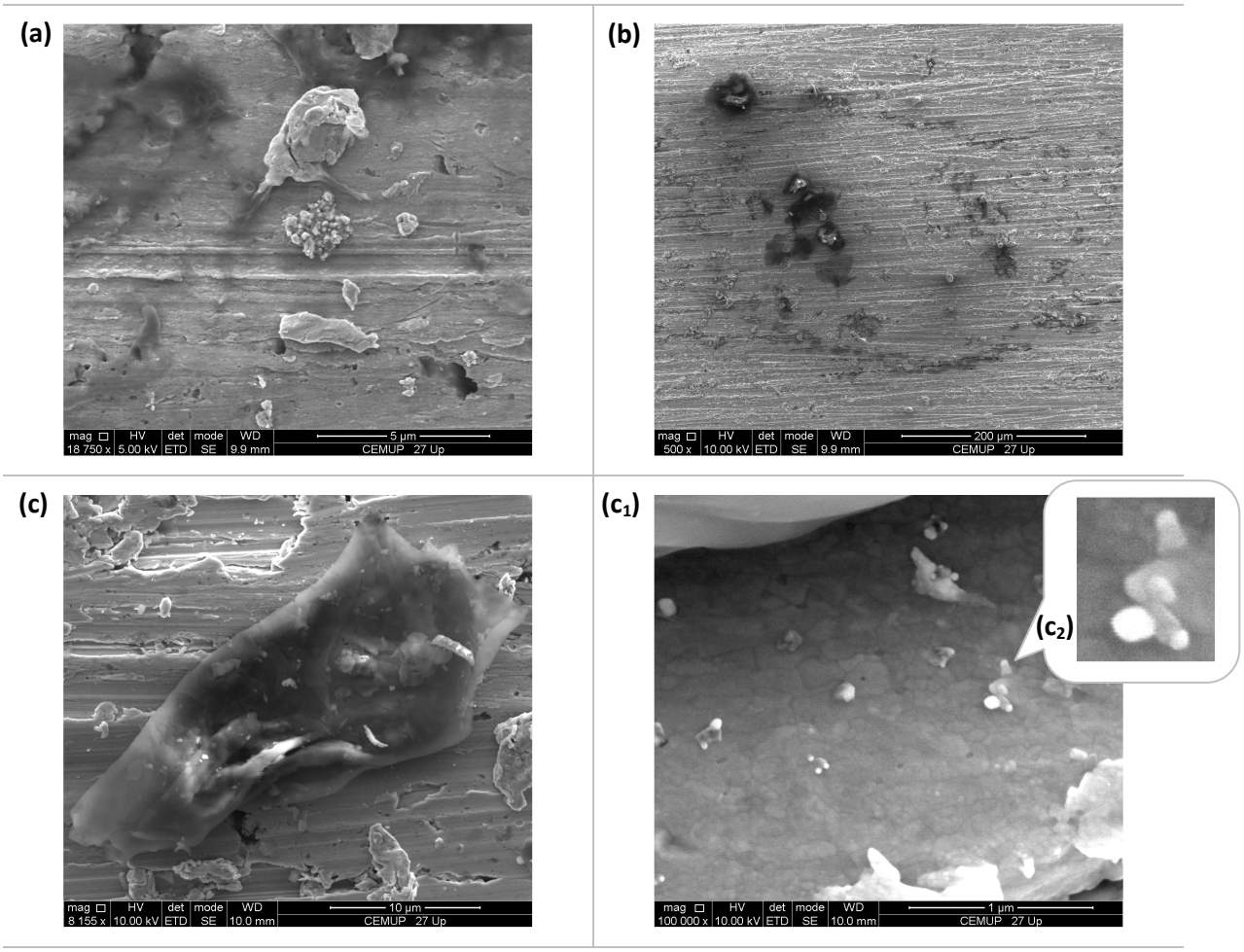


Fig. 5.38 – Micrografias (SE) do amostrador MP4W_up. Partículas; processo de dissolução de sulfatos (a) e cloretos (b) e nucleação de AgCl sobre superfície oxidada (c).

Os amostradores de Ag 925‰ tendem, globalmente, a obedecer ao mesmo padrão de comportamento dos de Ag 999%, no que diz respeito às condições termohigrométricas sazonais. Como previsto, é inibida a formação de cloretos de prata, em maior proporção no museu, nas superfícies viradas para baixo e em função da quantidade de partículas. Também o cobre da liga se altera preponderantemente e em harmonia com o ambiente oxidante, no sentido da passivação através da formação de óxidos e hidróxidos. Não obstante, regista-se a presença de compostos com cloro, que se correlacionam em termos de quantidade e estado físico com a abundância de partículas de sais marinhos e níveis de HR.

Na Fig. 5.39, encontra-se um exemplo de identificação dos compostos formados nas superfícies dos amostradores de Ag 999‰ e de Ag 925‰, expostos nas quatro primeiras semanas da primavera, nos dois contextos de estudo; capela e museu (vitrina).

Amostradores expostos na capela e na vitrina do museu

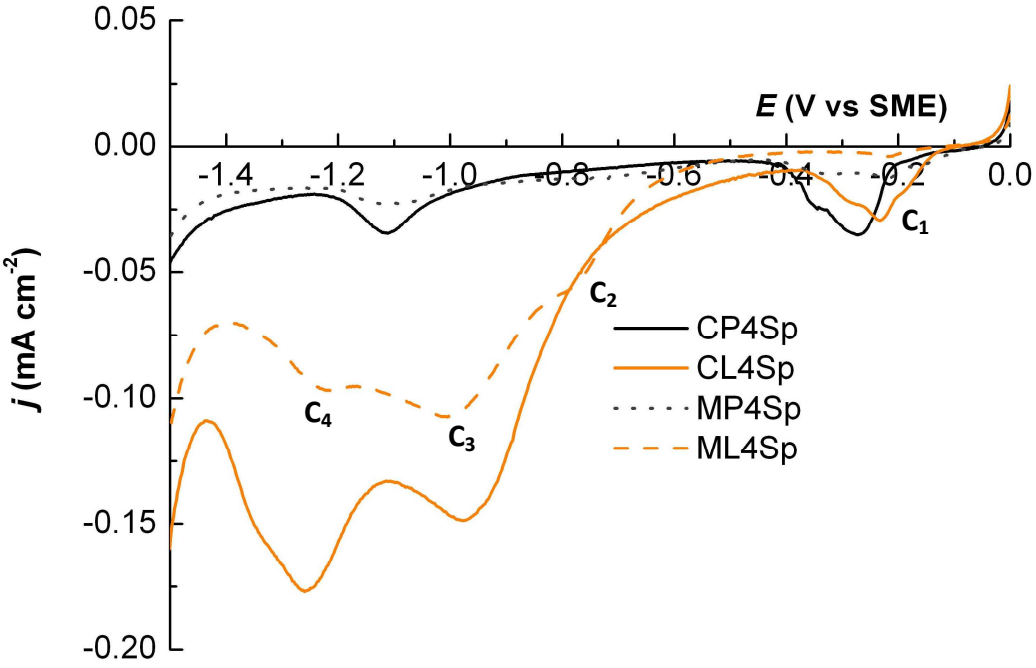


Fig. 5.39 – LSV de redução dos produtos formados em ambas as superfícies dos amostradores em Ag 999‰ e Ag 925‰, expostos durante as quatro primeiras semanas da primavera, na capela e no museu (vitrina). LSV obtidos com os amostradores imersos em solução de 0.1 M de citrato de sódio e v = 10 mV/s.

Verifica-se que as cargas associadas aos picos dos óxidos são mais elevadas nos amostradores em liga e, entre estes, no exposto na capela (CL4Sp) e confirmam-se os já assinalados desvios de potencial resultantes não só da presença do cobre como do ião Cl^- e em função do índice de hidratação das espécies.

A partir do perfil voltamétrico do amostrador ML4Sp, é possível identificar quatro domínios de redução. O pico C_1, a ≈ -0.22 V e com uma carga muito reduzida, relaciona-se com a dos cloretos de prata e ilustra bem o efeito da adição do cobre na inibição da sua formação, associado à proteção da vitrina face à presença de partículas. O pico C_2, a ≈ -0.77 V, associa-se à presença de Ag_2O_2 e à sua redução a Ag_2O, em sintonia com os resultados de Skogvold *et al*. (2006), e traduz o desvio para potenciais mais negativos resultante da adição do cobre. O pico C_3, a ≈ -0.97 V, refere-se à redução do Ag_2O a Ag e à do CuO diretamente a Cu, com base em Nakayama *et al.* (2001), e o C_4, a ≈ -1.22 V, é atribuído à redução do $Cu(OH)_2$ a Cu.

O amostrador exposto na capela, CL4Sp, exibe um perfil diferente, com picos mais largos e cargas mais elevadas, embora em menor número. Tais alterações terão resultado da sua exposição a mais elevada concentração de partículas, especialmente de sais marinhos. Assim e relativamente ao ML4Sp, evidencia um pico mais largo (≈ -0.1 V e -0.4 V) com vários ombros e maior intensidade, relativo aos cloretos de prata. Quanto ao pico com intensidade máxima a ≈ -0.97 V, propõe-se que corresponda à redução de cloretos de cobre(II) e de CuO, ambos a Cu. A hipótese, no que diz respeito aos cloretos, mostra coerência com os resultados de Ferreira, Rodrigues & Fonseca (2004) e suporta-se na conclusão de Grekulović & Rajčić-Vujasinović (2010), quanto ao facto das curvas de corrente atribuídas a cloretos de cobre serem muito similares às dos óxidos de cobre. No entanto, coloca-se o problema da presença do Ag_2O_2, cuja formação parece ter sido inibida pelos iões Cl^-, em favor da formação de cloretos de prata. Os resultados obtidos por XPS assim o indicam, não deixando de ser detetada ainda alguma quantidade (Tabela 5.23), o que poderá justificar o ligeiro ombro do pico a potenciais menos negativos, denunciando a redução do composto de prata antes dos de cobre. O último pico, com intensidade máxima a ≈ -1.26 V, relaciona-se com a redução do $Cu(OH)_2$ a Cu, o que se articula bem com a indicação de Iwasaki, Sasaki & Nishina (1988) quanto à zona se relacionar com a desadsorção de espécies hidroxilo. O seu ligeiro

ombro a potenciais mais negativos (≈ -1.36 V) poderá querer indicar a presença de Cu_2O e sua redução a Cu. Apesar de pouco significativa, a presença de Cu_2O confirma-se por SEM-EDS e estará relacionada com reações dos cloretos de cobre, o que suporta a sua ausência do amostrador ML4Sp. Os potenciais a que surgem os picos no LSV demonstram boa correlação com os da amostra de controlo positivo LCl5 (Fig. 4.15). Colocou-se, ainda, a hipótese do pico poder relacionar-se com o acetato de cobre, plausível a partir das emissões esperadas do MDF e das madeiras, mas, por dados de Doménech-Carbó *et al.* (2001), foi afastada.

A diversidade de espécies associadas às reações do cobre e respetivas morfologias é grande, o que dificulta ou impossibilita a sua identificação precisa.

À semelhança do que aconteceu nos amostradores em Ag 999‰, os limites de deteção do SEM-EDS foram evidentes em vários contextos, de que são exemplo os filmes muito finos formados nas superfícies viradas para baixo dos amostradores em Ag 925‰ expostos durante as primeiras quatro semanas da primavera (Fig. 5.40), quer na capela (a) quer na vitrina (b). Aparentemente inalteradas, foi possível, no entanto e por XPS, detetar a presença de Ag_2O, Ag_2O_2, $AgCl_2^-$, AgCl e $Cu(OH)_2$, nas superfícies do amostrador CL4Sp e, nas do ML4Sp, a de Ag, Ag_2O, Ag_2O_2, $AgCl_2^-$, $Cu(OH)_2$ e CuO.

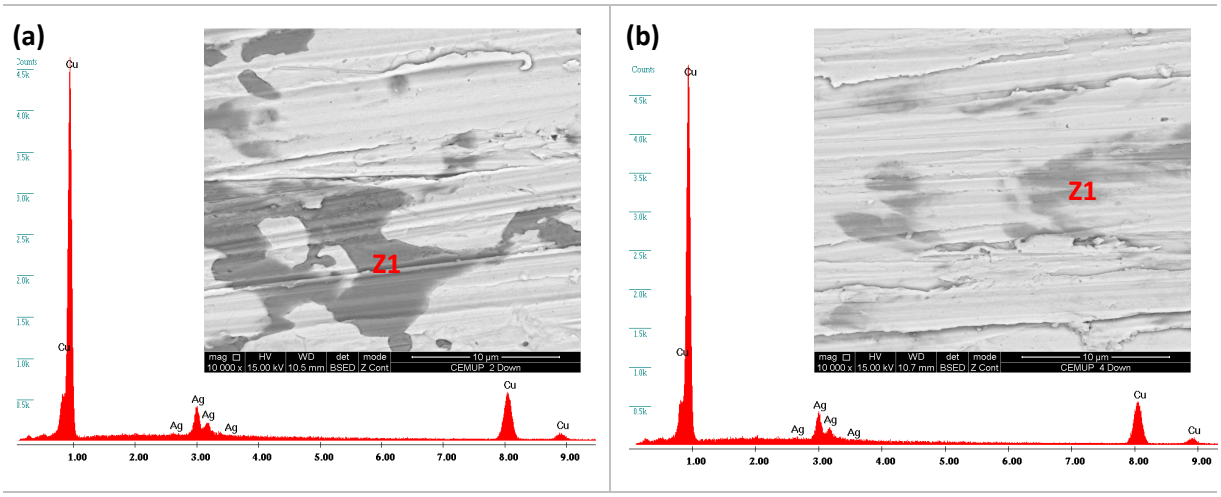


Fig. 5.40 – Micrografias (BSE) das superfícies viradas para baixo dos amostradores CL4Sp (a) e ML4Sp (b). Respetivos espetros EDS da **Z1**, com idênticas caraterísticas.

O cenário difere no que diz respeito às superfícies viradas para cima dos mesmos amostradores. Na Fig. 5.41, apresentam-se os contextos de corrosão típicos do CL4Sp-up.

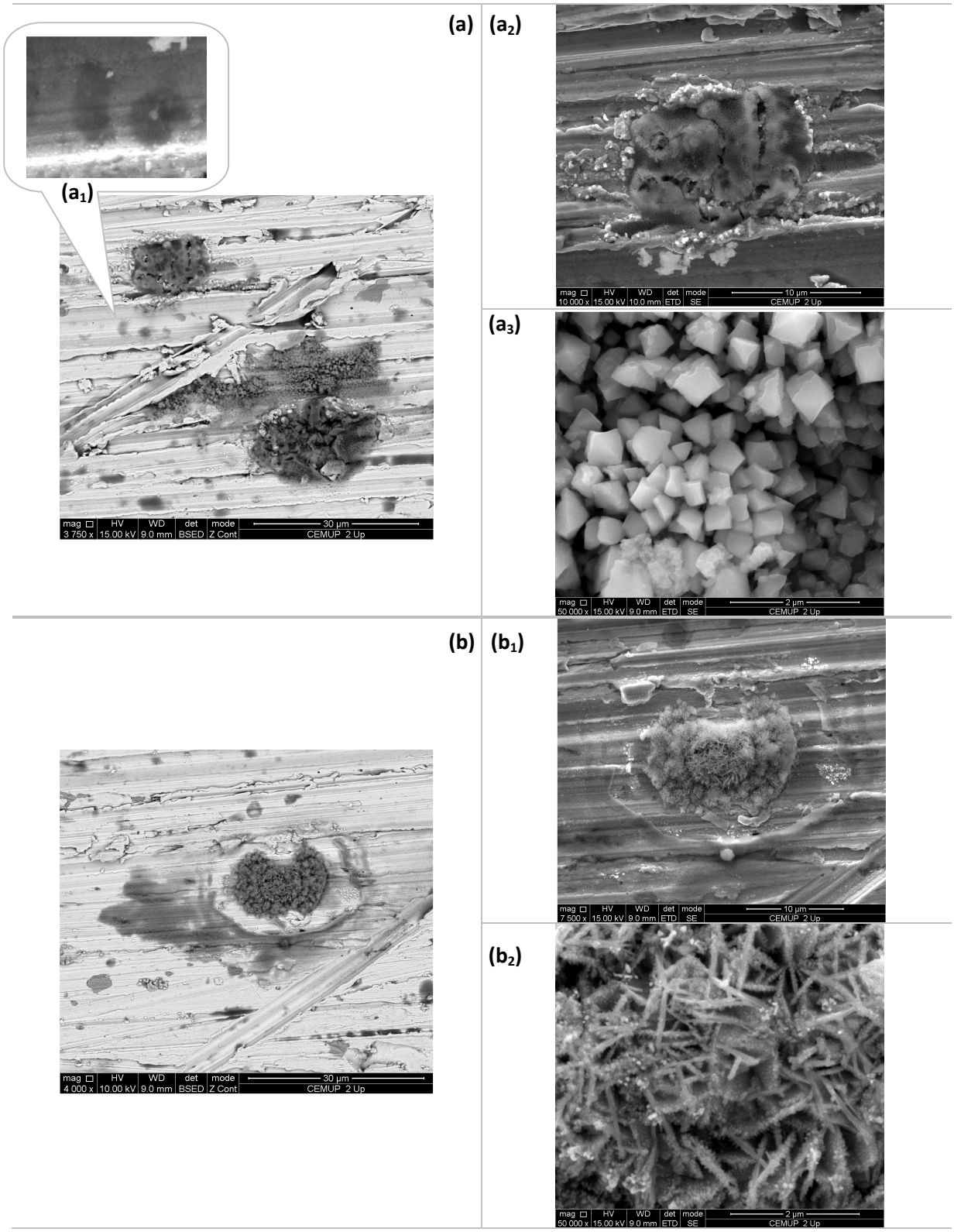


Fig. 5.41 – Micrografias do amostrador CL4Sp-up. BSE, (a), (a_1) e (b); SE, (a_2), (a_3), (b_1) e (b_2).

É possível comprovar o efeito potenciador de corrosão por parte das partículas depositadas e em deliquescência [Fig. 5.41 (a_1)]. Junto a elas, observa-se corrosão por picadas, na forma de cápsulas de óxidos de cobre(II); expectavelmente CuO, formado a partir de $Cu(OH)_2$, com perda do seu índice de hidratação e consequente fissuração. Em seu redor, cristais esféricos/oblongos de AgCl (a_2). A partir do filme fino de eletrólito formado pela dissolução das partículas depositadas, e com nanométricos cristais esféricos de AgCl na sua periferia, nucleiam e crescem cristais de cloreto de cobre(II) (a_3).

A literatura é fértil e concordante quanto aos cloretos de cobre mais importantes nas camadas de corrosão, identificando-os como o cloreto de cobre(I), CuCl, mineral conhecido por nantoquite, e os trihidroxicloretos de cobre(II), também designados por cloretos básicos; atacamite, paratacamite, clinoatacamite e botallackite, que são todos isómeros de $Cu_2Cl(OH)_3$ ou, escrito conforme Pourbaix (1987: 179), $3Cu(OH)_2{\cdot}CuCl_2$. Não obstante, as discordâncias entre os investigadores são abundantes no que diz respeito às circunstâncias e ao modo como se formam e reagem. A revisão de Scott (1990) debate e esclarece algumas questões cruciais.

A nantoquite, mineral cinzento claro e textura cerosa, forma-se em condições de elevada acidez e concentração de iões cloreto. Em atmosferas húmidas, é instável e reage por oxidação e hidrólise, produzindo trihidroxicloretos e ácido clorídrico ou Cu_2O. Os principais trihidroxicloretos, são a atacamite, α-$Cu_2Cl(OH)_3$, com hábito cristalino ortorrômbico, e a paratacamite, γ-$Cu_2Cl(OH)_3$, com hábito cristalino romboédrico, ambos de cor verde. São considerados estáveis, conferindo alguma proteção ao metal ou à liga onde se formam.

No caso dos cristais de cloreto de cobre(II) apresentados na Fig. 5.41 (a_3), o seu contexto, perfil elementar do seu espetro EDS e hábito cristalino, aparentemente romboédrico, sugerem, sob reservas, que possa tratar-se principalmente de paratacamite, embora possa existir alguma quantidade de atacamite, em face de outros cristais menores e de morfologia ortorrômbica, formado, segundo Strandberg & Johansson (1998), através das reações:

$$\tfrac{1}{2}Cu_2O + 2Cl^- + H^+ \rightarrow CuCl_2^- + \tfrac{1}{2}H_2O \qquad (5.3)$$

$$3CuCl_2^- + \tfrac{3}{4}O_2 + \tfrac{3}{2}H_2O \rightarrow Cu_2Cl(OH)_3 + Cu^{2+} + 5Cl^- \qquad (5.4)$$

Em resultado da progressiva redução da HR e da precipitação das espécies condensáveis presentes em gotas de eletrólito e sua reação com o cobre subjacente, observa-se a formação de cristais também de cloreto de cobre(II) (b), mas com menores dimensões que os observados em (a_3) e com aparente hábito cristalino ortorrômbico. Interessante de ressalvar é que cada anel concêntrico possui cristais de maiores dimensões e com um teor de cloro maior em função da sua centralidade (b_1), culminando com um valor máximo no seu núcleo (b_2). Propõe-se, igualmente sob reservas, que possa tratar-se do isómero atacamite, mas esta é uma questão muito controversa, dependente de parâmetros de reação como o pH, a HR/T, o tempo e a concentração das espécies envolvidas.

O contexto da superfície virada para cima do amostrador ML4Sp apresenta-se mais simples, com os produtos de corrosão, tipicamente e conforme se apresenta na Fig. 5.42, a cingirem-se a residuais partículas esféricas de AgCl, sobre superfície oxidada e sempre associadas a óxidos/hidróxidos de cobre(II), com evolutivos e diferenciados índices de hidratação e estruturas; mais hidratado e tendencialmente amorfa na zona 2.

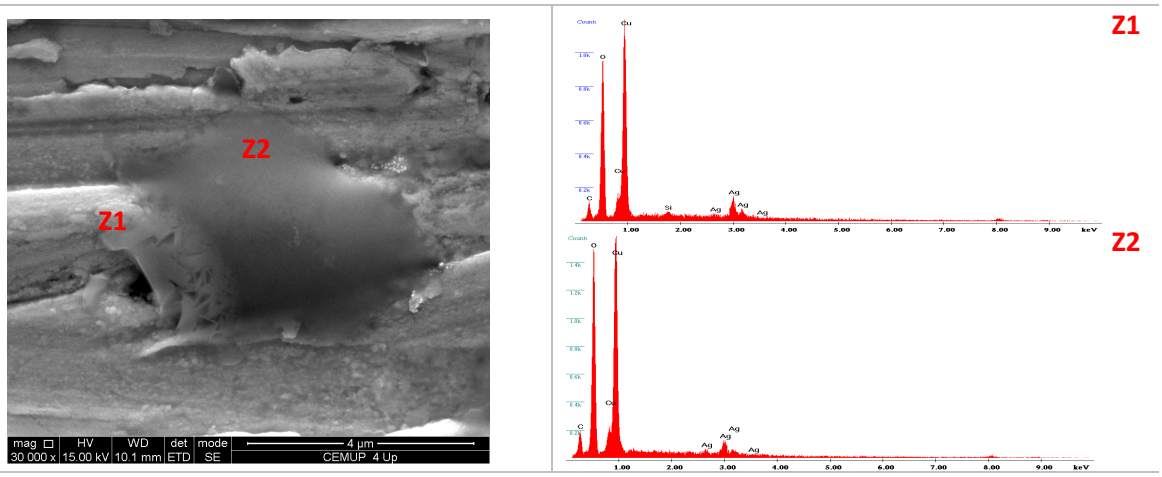


Fig. 5.42 – Micrografia (SE) da superfície do amostrador ML4Sp_up. Espetros EDS da **Z1** e da **Z2**.

As primeiras quatro semanas do verão deixaram reduzidas evidências de dano nas superfícies viradas para baixo dos amostradores CL4S e ML4S, conforme ilustra a Fig. 5.43. À semelhança do observado nos amostradores em Ag 999‰ [Fig. 5.31 (a_1)], visualizam-se marcas de gotas e gotículas, mas, neste contexto, de forma mais acentuada. Tendencialmente, as gotículas observadas no ML4S apresentam-se menores, mas em maior

número e disseminadas pela superfície. As partículas, mais abundantes neste período, mais finas e em maior número na vitrina, não evidenciam sinais de reação com a superfície.

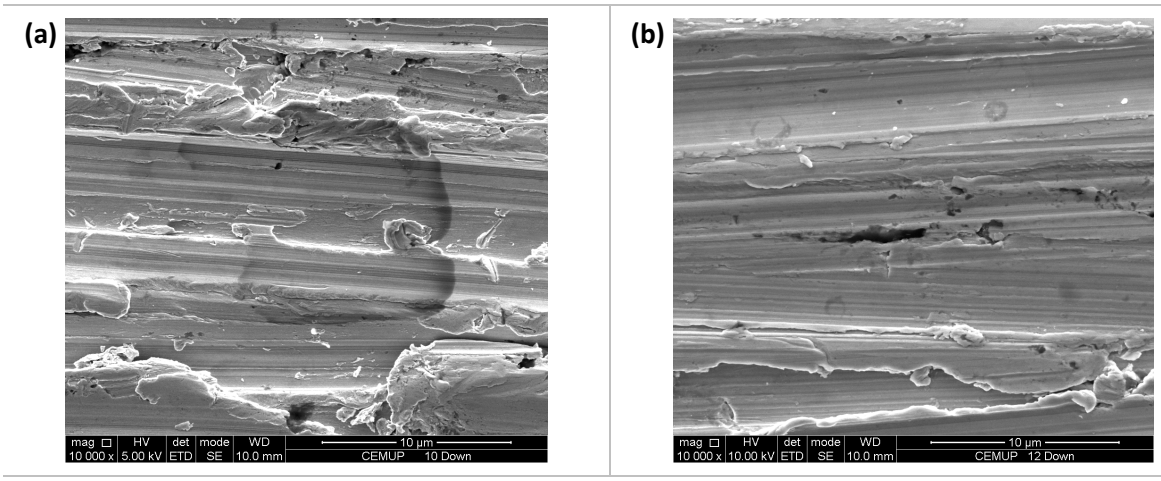


Fig. 5.43 – Micrografias (SE) das superfícies dos amostradores CL4S_down (a) e ML4S_down (b).

Nas superfícies viradas para cima dos respetivos amostradores, a prata em forma de óxido(I) é espécie dominante. O AgCl é, face ao período da primavera, em maior abundância e disseminação pela superfície, embora continue a nuclear e crescer, à escala nanométrica, em zonas de corrosão do cobre [Fig. 5.44 (b_1)].

No que diz respeito aos produtos de corrosão do cobre, são evidentes os efeitos do aumento da temperatura e redução da HR nos hidróxidos de cobre(II), levando à sua desidratação e fissuração [Fig. 5.44 (a)], ou mesmo fractura, colapso e desaparecimento da cápsula/crosta, revelando os produtos subjacentes, em zonas por si cobertas; óxidos e cloretos de prata (b). O mesmo tipo de degradação ocorre nos cloretos básicos. Heterogéneos, exibem cápsulas/crostas diferenciadas; compactas e aglutinando partículas de grandes dimensões, mormente silicatadas (c), ou (d) constituídas por cristais pequenos e finos, com morfologia globular, denunciando pontos de nucleação, crescimento e aglomeração. A destruição das suas cápsulas/crostas, visível em (e), ajuda a retroperspetivar o processo de formação. Por EDS, foi possível caraterizar especificamente vários pontos da remanescente cápsula/crosta, em detalhe em (f), permitindo concluir que o $Cu_2Cl(OH)_3$ (Z3) é a camada mais externa da cápsula/crosta, sobre camada compacta de CuO (Z2), a envolver aglomerado de glóbulos de

Cu_2O (Z1). Tais resultados apontam para mecanismos de reação associados à presença instável e ação do cloreto cuproso, CuCl.

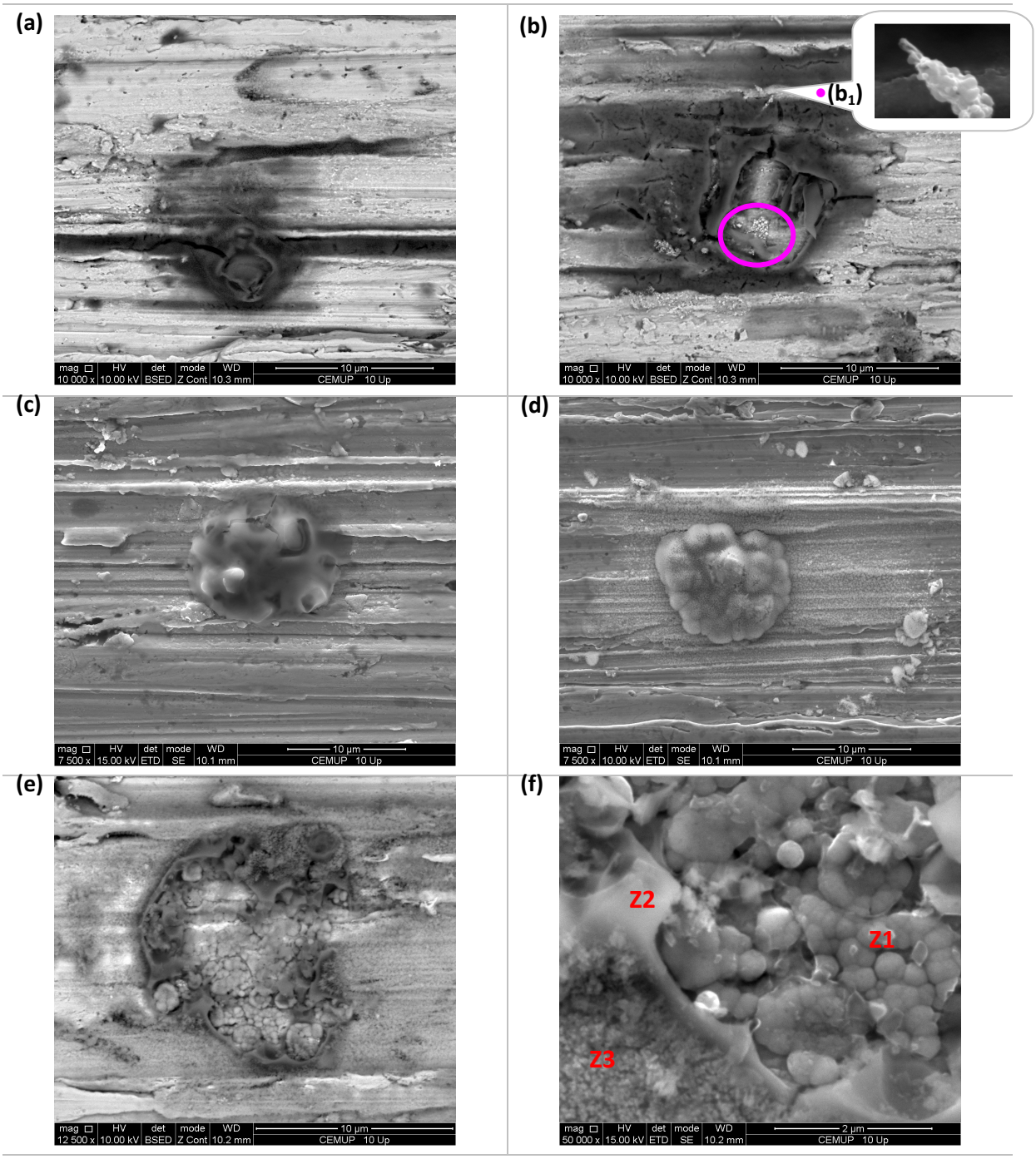


Fig. 5.44 – Micrografias da superfície do amostrador CL4S_up: BSE (a), (b) e (e); SE (c), (d) e (f).

De facto, é possível visualizar algumas fases evolutivas do processo de formação de cloretos básicos. A partir de gotículas depositadas, cujas manchas de hidratação se visualizam na

superfície virada para baixo (Fig. 5.43), e da sua secagem, formam-se, frequentemente equidistantes, pequenos cristais de hábito cristalino tetraédrico, que delimitam o perímetro da gotícula e assinalam o seu aproximado centro; cristais de CuCl, nantoquite [Fig. 5.45 (a) e (b)]. Em (d), percebe-se que o cristal de CuCl (Z1) se relaciona com uma mancha de óxido de cobre(I), Cu_2O (Z2). Percebe-se também, em (b), que alguns cristais tendem a alterar de forma, perdendo as suas superfícies planas e evoluindo para algo semelhante a um ouriço ou a um pompom (e). O seu espetro EDS (Z3) indica a sua oxidação. A evolução de todos os cristais no perímetro da gotícula e a sua aglomeração conduzem à formação da uma cápsula/crosta que se observa em (c).

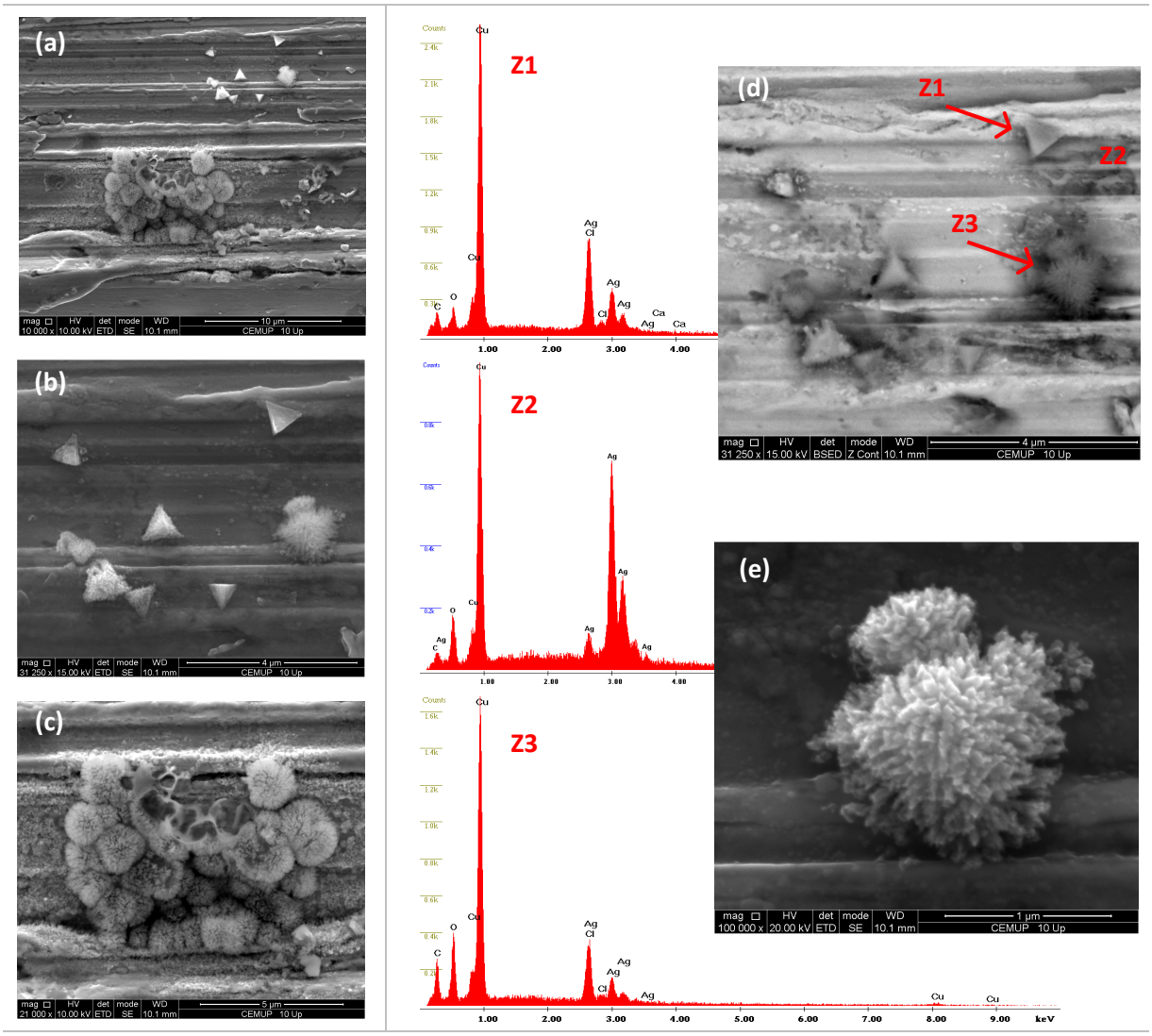


Fig. 5.45 – Micrografias da superfície do amostrador CL4S_up: SE (a), (b), (c) e (e); BSE (d). Espetros EDS de **Z1**, **Z2** e **Z3**.

Em conformidade, considera-se que as reações indicadas decorrem de acordo com (5.5) (POURBAIX, 1987: 179) e com (5.6) (STRANDBERG & JOHANSSON, 1998):

$$2CuCl + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2Cl^- + 2H^+ \quad (5.5)$$

$$3CuCl + ¾O_2 + {}^3\!/_2 H_2O \rightarrow Cu_2Cl(OH)_3 + Cu^{2+} + 2Cl^- \quad (5.6)$$

Ainda que sob a proteção da vitrina, a superfície virada para cima do amostrador ML4S demonstra uma grande abundância de partículas, conforme se tipifica na Fig. 5.46, mas a paleta de produtos de corrosão do cobre detetados contempla apenas óxidos/hidróxidos; Cu_2O em nanométricos policristais esféricos/oblongos aglomerados à volta de partículas (b_1), que crescem e evoluem para cristais globulares ocos ou maciços; $Cu(OH)_2$/CuO em forma de policristais globulares (b_2) e cápsulas/crostas diferenciadas, onde, numas, é possível percecionar estruturas globulares ocas e, noutras, estruturas maciças com formação periférica de partículas de AgCl (a_1).

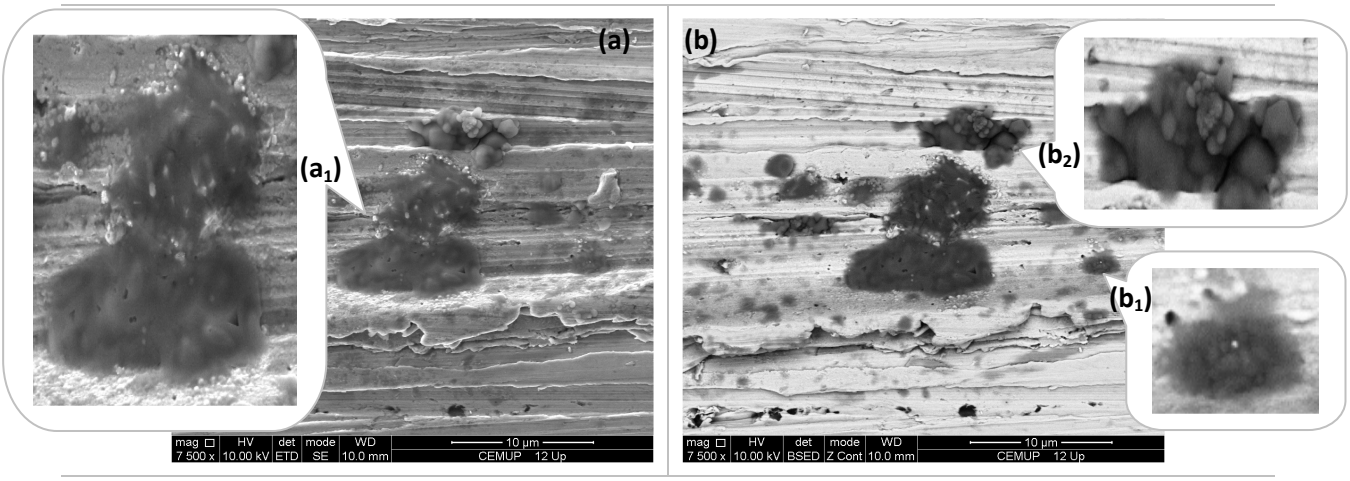


Fig. 5.46 – Micrografias SE (a) e BSE (b) da superfície do amostrador ML4S_up.

A morfologia globular oca do Cu_2O dá mostras de ser influenciada pela natureza das partículas de matriz orgânica, mais finas e abundantes atribuídas à queima de biomassa pelos incêndios sazonais, e que potenciam a sua nucleação. Tal perceção parece ter suporte nos ensaios de Cao *et al*. (2010) que conseguiram sintetizar cristais octaédricos de Cu_2O reduzindo um complexo de citrato-cobre com glucose. A morfologia e estrutura dos cristais alterou-se em função da concentração de glucose, do tempo e temperatura de reação. Quando aumentaram a concentração de glucose de 0.6 para 1.6 M, a morfologia do Cu_2O

alterou-se de cristais individuais octaédricos para policristais esféricos e quando prolongaram o tempo de reação de 6 para 36 horas, obtiveram misturas de formas maciças com formas ocas.

Estas estruturas globulares ocas registaram-se típica e maioritariamente no período do verão. No mesmo contexto, na vitrina e na face virada para cima do amostrador, mas após exposição durante as quatro primeiras semanas do outono (ML4A), as morfologias dos óxidos/hidróxidos tendem a ser diferentes, conforme se observa na Fig. 5.47.

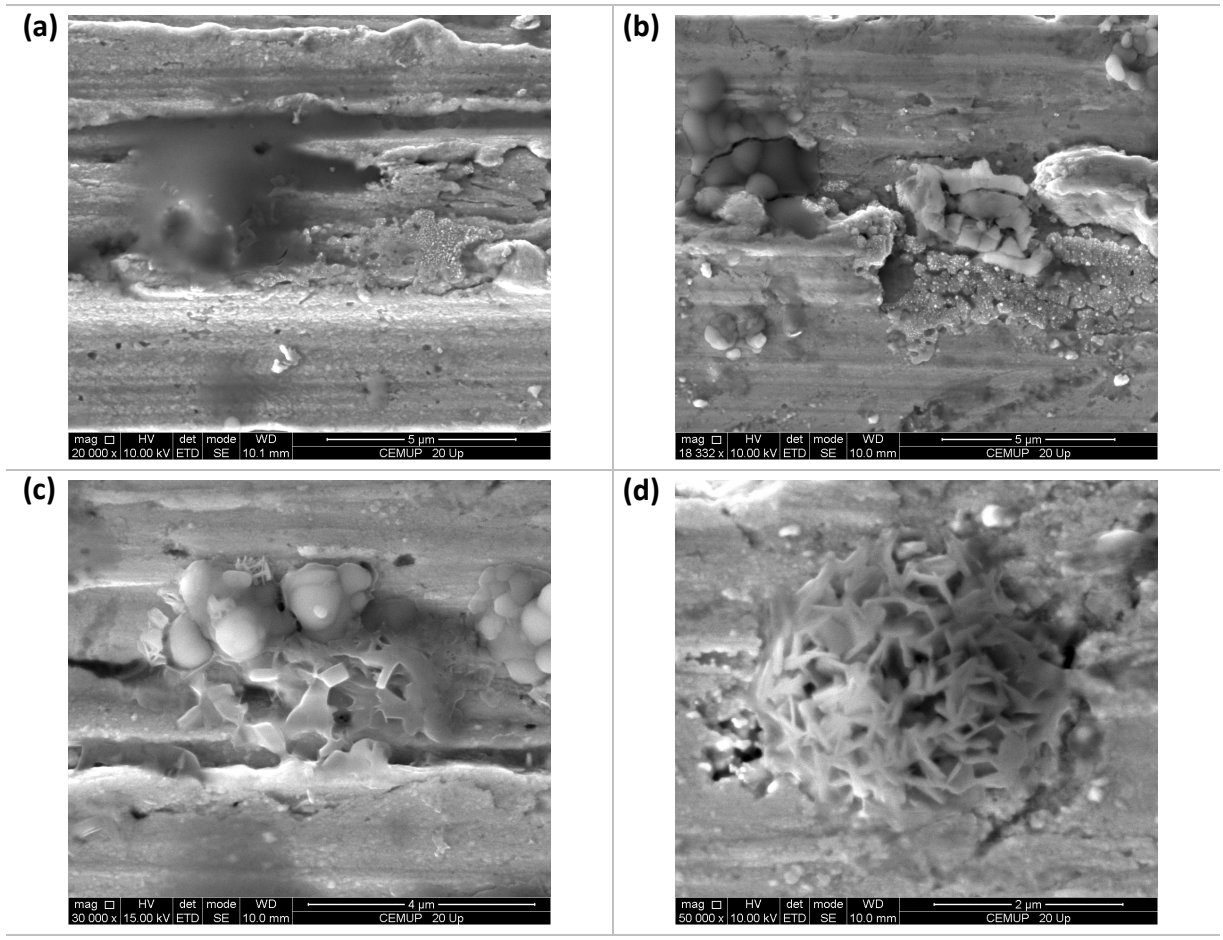


Fig. 5.47 – Micrografias (SE) da superfície do amostrador ML4A_up.

Com o aumento da HR, o Cu_2O com estrutura globular oca tende, tipicamente, para a hidratação, alguma dissolução e dispersão pela superfície, preenchendo locais de heterogeneidades (a). Os policristais com estruturas globulares maciças de maiores dimensões, que se crê tratar-se de $Cu(OH)_2$, apresentam sinais de destacamento pelas

interfaces dos glóbulos (b), entre eles e a formar-se à sua custa, desenvolve-se uma rede de cristais (c) que resulta num aglomerado (d) cujo espetro EDS e hábito cristalino parecem apontar para CuO. Dado o contexto ambiental sazonal, em que o teor de partículas de sais marinhos aumenta, e detetado o complexo $CuCl_2^-$ no amostrador, por modelação dos seus espetros XPS Cu 2p⅔ e Cl 2p⅔, considera-se que a sua presença possa ter facilitado a formação da tenorite, de acordo com Deslouis *et al.* (1988), através de:

$$CuCl_2^- + H_2O \rightarrow CuO + 2Cl^- + 2H^+ + 2e^- \quad (5.7)$$

O aumento sazonal do teor de partículas de sais marinhos, verificado no período parcial do outono, interferiu especialmente no comportamento do amostrador exposto na capela e na sua superfície virada para cima, conforme se observa na Fig. 5.48. Múltiplas e de dimensões nanométricas, deliquescem, aumentando o seu volume e diâmetro (a_1), ao mesmo tempo que se formam cloretos básicos com diferentes estádios de crescimento cristalino e índices de hidratação, em (a_2) e (b – b_3).

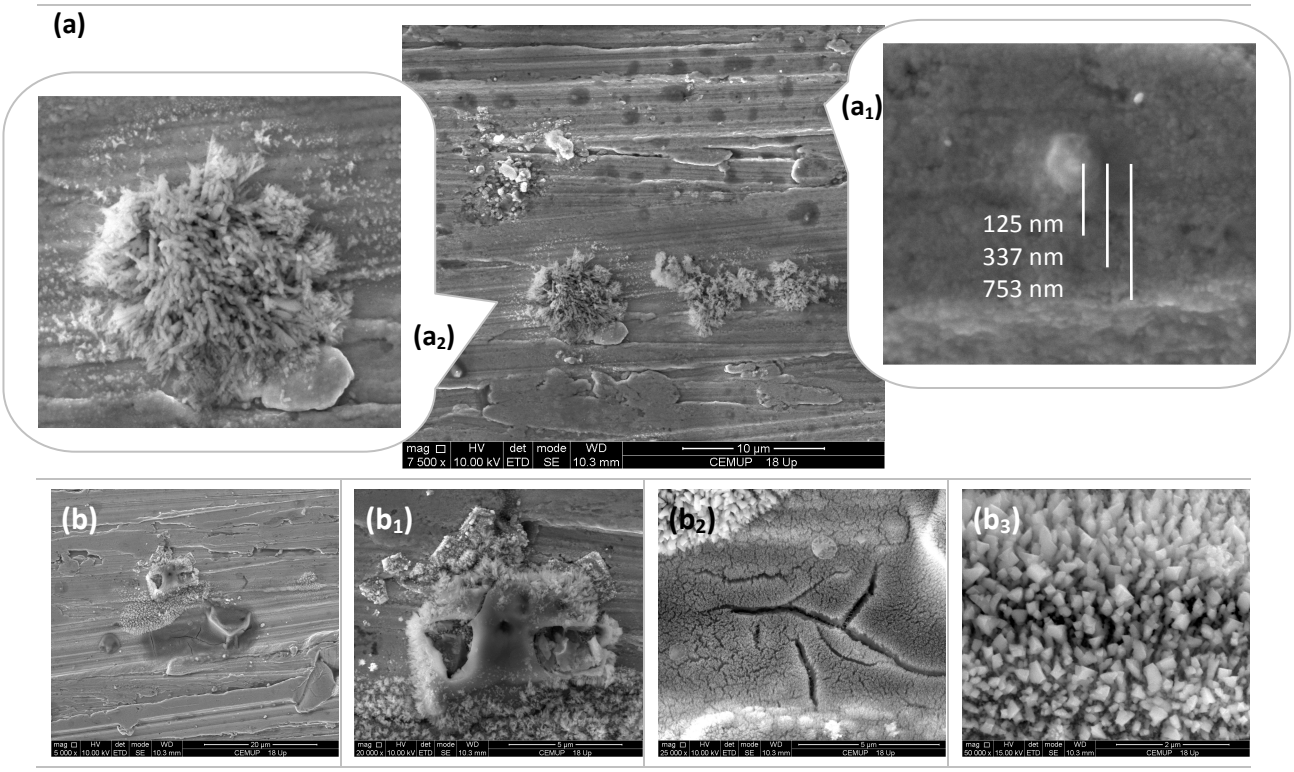


Fig. 5.48 – Micrografias (SE) da superfície do amostrador CL4A_up.

Obedecendo ao padrão observado nos amostradores em Ag 999‰ para o correspondente

período, as superfícies viradas para baixo dos amostradores CL4A e ML4A (Fig. 5.49) apresentam um aspeto mais limpo do que as viradas para cima. Na capela, as zonas mais perturbadas associam-se às partículas (a), que, deliquescendo (b), deixam um eletrólito mais espesso que se espalha pela superfície, com um rasto de nanométricas (média ≈ 16 nm) partículas (c). Na vitrina, a superfície aparenta inalterada (a). Apesar de em menor quantidade, as partículas de sais marinhos, exibem o seu comportamento padrão (f). As condições ambientais, em relação à capela e período homólogo, de maior temperatura e menor HR, proporcionam a deteção de pontos de corrosão associada à presença de partículas de hidrocarbonetos; quer de AgCl, subjacente e na periferia, quer de Cu_2O, em agregados de cristais globulares maciços de dimensões micrométricas (e).

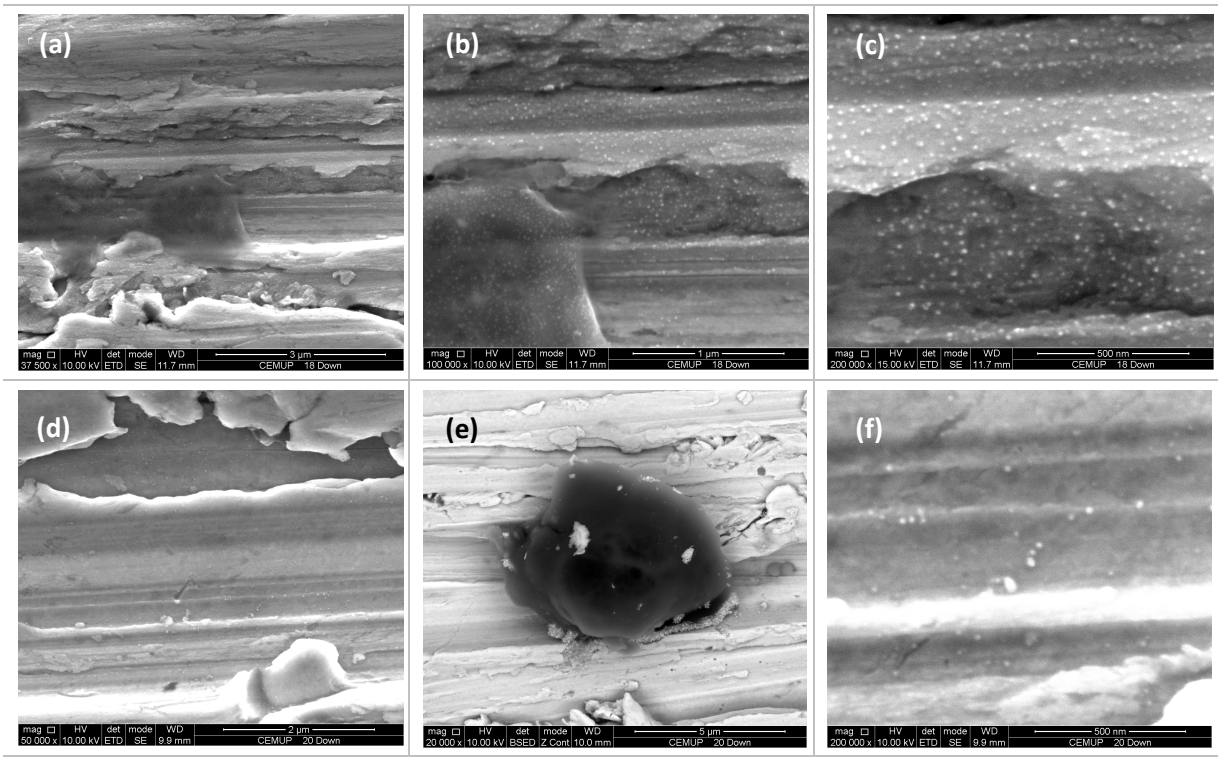


Fig. 5.49 – Micrografias das superfícies dos amostradores: CL4A_down, SE (a), (b) e (c); ML4A_down, SE (d) e (f); BSE (e).

Os amostradores em Ag 925‰ expostos durante as quatro primeiras semanas do inverno, CL4W e ML4W, refletem a evolução do processo associado ao aumento sazonal da HR e as suas superfícies apresentam-se também com aspeto limpo (Fig. 5.50). Ainda assim e na capela, o SEM permite a deteção de Cu_2O, em (b).

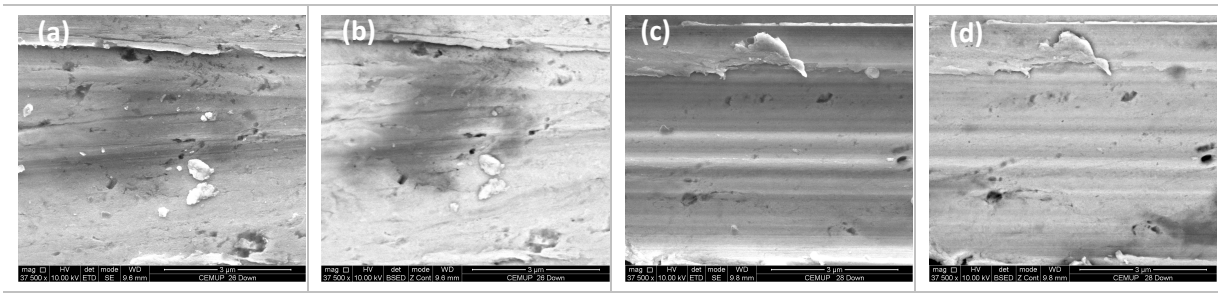


Fig. 5.50 – Micrografias das superfícies dos amostradores: CL4W_down, SE (a), BSE (b); ML4W_down, SE (c), BSE (d).

Na superfície virada para cima do CL4W, a deteção de Cu_2O é mais frequente e, uma constante, associada à presença de partículas. Na Fig. 5.51, observam-se agregados de nanométricos cristais esféricos ocos (Z1), formados a partir do eletrólito salino produzido por partícula de sais marinhos, cuja remanescente insolúvel permanece visível em Z1.

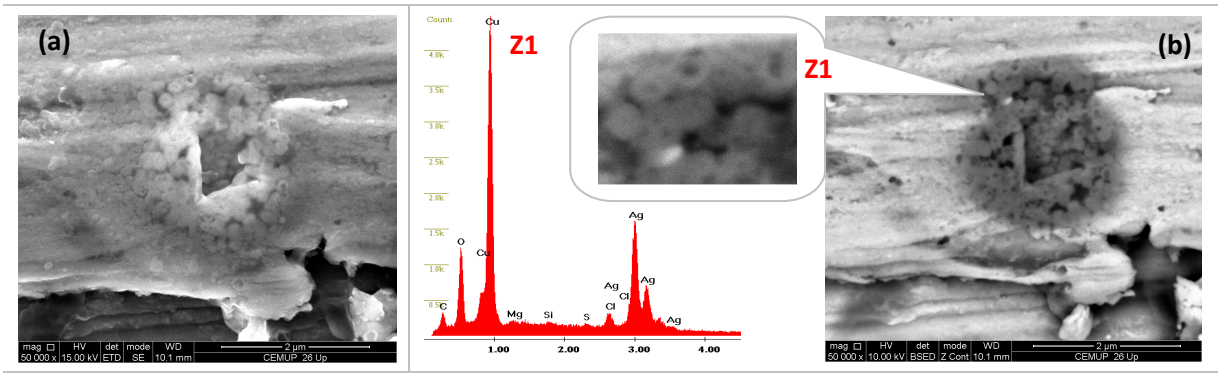


Fig. 5.51 – Micrografia da superfície do amostrador CL4W_up: SE (a); BSE (b). Espetro EDS de **Z1**.

Com morfologia diferente, mas igualmente em contexto com teor salino, o Cu_2O aparece também associado a cápsulas/crostas [Fig. 5.52 (a)], na forma invulgar de cristais esferóides nanométricos (≈ 100 nm) formados em espécie de manto que se sobrepõe a vários tipos de

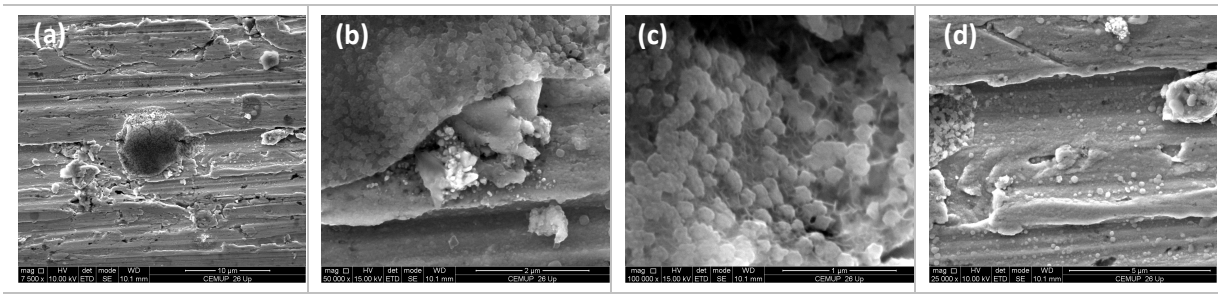


Fig. 5.52 – Micrografias (SE) da superfície do amostrador CL4W_up.

partículas, entre elas de AgCl (b). Destacando-se progressivamente dessa matriz, cujo espetro EDS é semelhante ao dos cristais (c), estes espalham-se pela superfície (d). Tal situação poderá, potencialmente, relacionar-se com a apresentada na Fig. 5.53, onde, igualmente num contexto de teor salino, se verifica a dissolução, fratura e desaparecimento parcial (a) de camada com espetro elementar EDS associado ao Cu_2O, que se sobrepõe a vários tipos de partículas e põe a descoberto uma superfície porosa. Verificando-se a aglomeração de várias partículas esferóides de Cu_2O no perímetro da mancha de corrosão, qual marca de maré, considera-se plausível a hipótese destas partículas se terem destacado de matriz mais amorfa, hidratada e solúvel de Cu_2O que, numa fase pré-dissolução, poderia ter tido aspeto semelhante ao da Fig. 5.52.

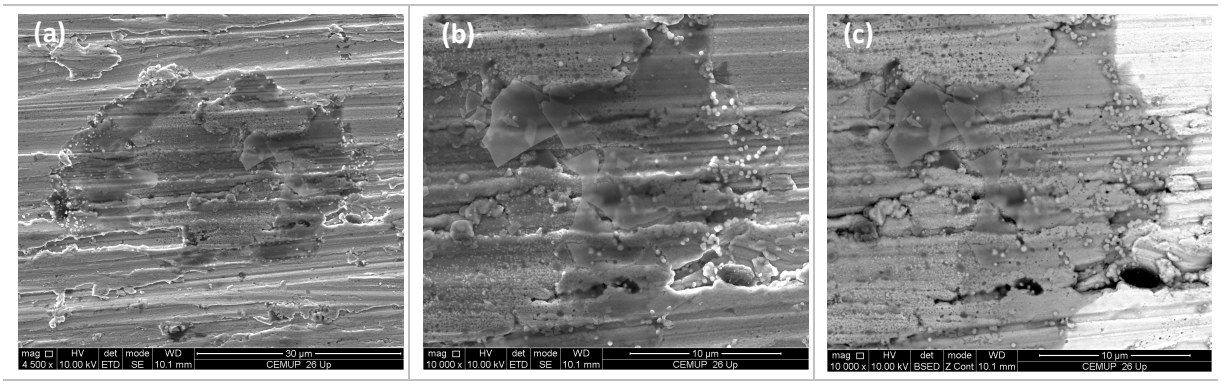


Fig. 5.53 – Micrografias (SE) da superfície do amostrador CL4W_up: SE, (a) e (b); BSE, (c).

A hipótese correlaciona-se bem com os resultados de Duthil, Mankowski & Giusti (1996), de Strandberg & Johansson (1998) e de Liao *et al*. (2011), parecendo apontar para a dissolução do Cu_2O e formação de espécies solúveis como o CuCl ou $CuCl_2^-$, conforme:

$$Cu_2O + 4Cl^- + 2H^+ \leftrightarrow 2CuCl_2^- + H_2O \quad (5.8)$$

A sucessiva oxidação do $CuCl_2^-$ conduziria à formação de cloretos básicos, de acordo com:

$$2CuCl_2^- + O_2 + H_2O \leftrightarrow 2Cu_2Cl(OH)_3 + OH^- \quad (5.9)$$

Não foram detetados cloretos básicos de cobre no amostrador CL4W, mas no exposto na vitrina, os resultados apontam para que tenham sido e no contexto da Fig. 5.54, onde se observam cristais (a_2) cujo espetro EDS e morfologia suportam a hipótese. Na sua envolvente, a superfície oxidada da prata e cristais de AgCl de morfologia cúbica (a_1).

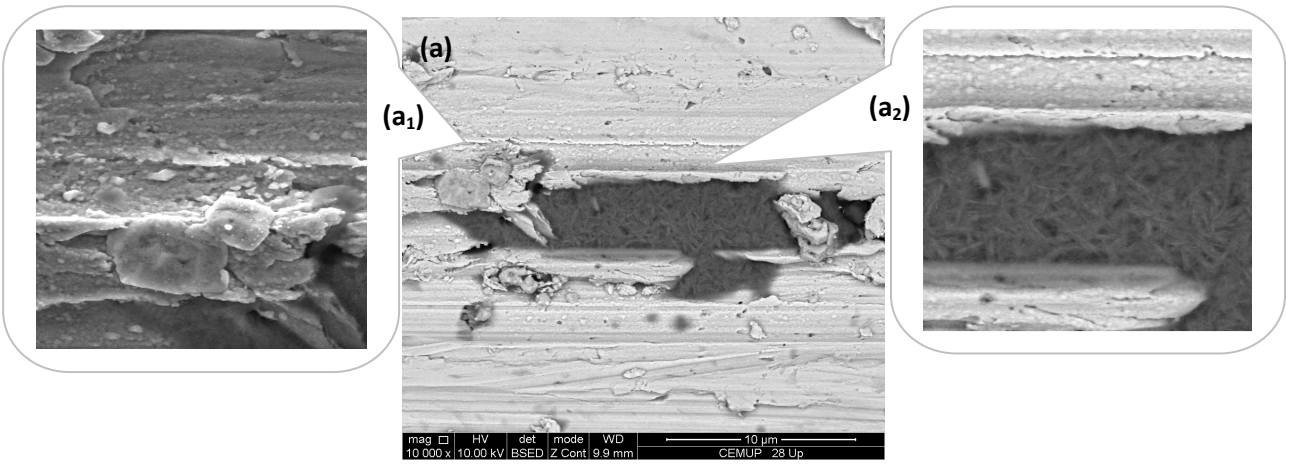


Fig. 5.54 – Micrografias da superfície do amostrador ML4W_up: BSE, (a) e (a_2); SE, (a_1).

Foram ainda constatadas (Fig. 5.55) as alterações induzidas aos cristais globulares ocos de Cu_2O, quer aos seus aglomerados (a) quer aos seus cristais individualizados (b).

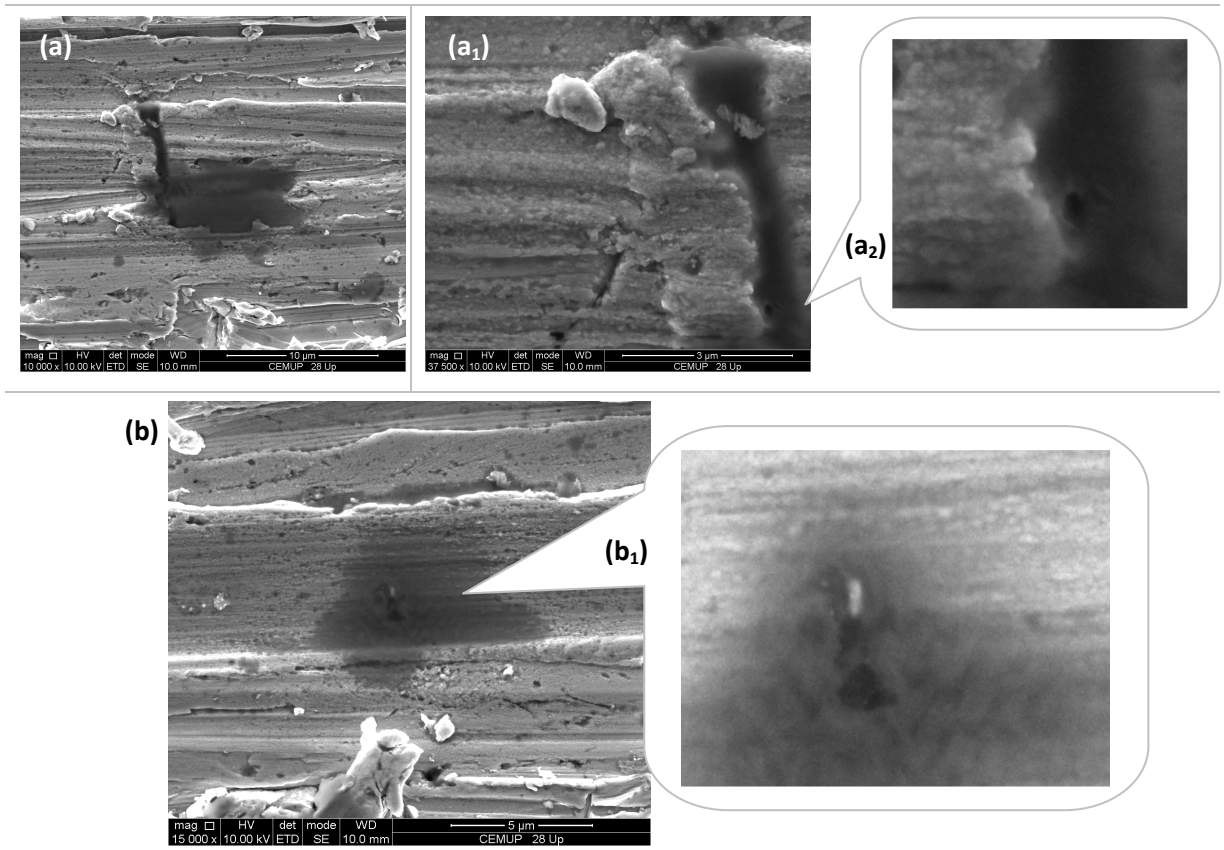


Fig. 5.55 – Micrografias da superfície do amostrador ML4W_up: BSE, (a) e (a_2); SE, (a_1).

5.5.1.2.2 Reações em função do tempo

A Tabela 5.16 apresenta as percentagens atómicas dos elementos considerados de maior interesse para o estudo presentes nas superfícies dos amostradores, indicando os efeitos de uma exposição iniciada na primavera e cumulativa ao longo de 52 semanas, relativamente aos da exposição às primeiras quatro semanas da mesma estação do ano.

Tabela 5.16 – Percentagem atómica, determinada por XPS, de elementos selecionados, presentes nas superfícies dos amostradores expostos durante 52 semanas, relativamente aos expostos às primeiras 4, na primavera.

				Elementos (% atómica)						
				Ag 3d5	Cu 2p3	C 1s	N 1s	O 1s	S 2p	Cl 2p
Capela	Ag 999‰	Up	CP4SP	26.36		54.51	2.25	13.52	1.43	1.93
			CP52	21.85		46.36	2.47	21.24	2.87	5.21
		Down	CP4SP	29.83		50.18	2.57	14.84	0.97	1.61
			CP52	23.76		46.59	7.42	15.38	4.49	2.36
	Ag 925‰	Up	CL4SP	4.40	4.95	63.27	1.72	23.99	0.76	0.89
			CL52	1.15	7.84	55.09	0.57	33.10	1.49	0.75
		Down	CL4SP	5.22	4.78	66.61	1.58	20.86	0.21	0.74
			CL52	2.09	5.93	64.28	0.50	25.25	1.02	0.95
Museu	Ag 999‰	Up	MP4SP	28.30		58.98	1.83	9.83	0.28	0.78
			MP52	26.11		49.12	2.08	18.43	1.87	2.39
		Down	MP4SP	28.35		57.65	1.75	10.42	0.39	1.44
			MP52	29.69		50.89	2.50	14.58	0.99	1.35
	Ag 925‰	Up	ML4SP	13.99	5.82	64.10	0.74	14.23	0.47	0.65
			ML52	13.78	9.73	49.15	0.83	24.57	0.87	1.07
		Down	ML4SP	16.30	5.88	60.90	0.91	15.36	0.32	0.33
			ML52	11.59	8.00	55.32	0.86	22.28	0.77	1.18

Ao fim de um ano de exposição, é possível verificar que: (i) a percentagem de Ag detetada é menor em todas as superfícies dos amostradores, com exceção para a virada para baixo do amostrador de Ag 999‰ exposto na vitrina do museu (MP52). Entre eles, é ainda menor nos amostradores de Ag 925‰, especialmente nos expostos na capela, em sintonia com o comportamento dos expostos apenas durante 4 semanas; (ii) ao contrário, a percentagem de Cu é maior, em especial no amostrador exposto na vitrina (ML52). Se, aqui, o amostrador

ML4Sp apresentou maior percentagem na sua face virada para baixo, embora com pequena diferença, agora o ML52 exibe uma maior proporção na face virada para cima; (iii) tendencialmente conotado com a presença de partículas de matriz orgânica, o elemento C apresentou uma redução da sua percentagem em todas as superfícies de todos os amostradores. Entre elas, a tendência manifestada pelos amostradores expostos nas 4 semanas de possuir maiores percentagens nas viradas para cima é, agora, invertida, mostrando-se mais elevadas nas viradas para baixo. Mantendo o mesmo padrão de comportamento, é mais elevada nos amostradores em Ag 925‰; (iv) também no caso do elemento N, se mantém o mesmo comportamento evidenciado por exposição a 4 semanas, mas, neste contexto, as percentagens são sempre mais elevadas nos amostradores em Ag 999‰. Neste tipo de amostrador, a percentagem do elemento N aumenta, com especial incidência na face virada para baixo do CP52. Nos amostradores de Ag 925‰, a percentagem diminui, mas a relação inverte-se, sendo agora mais elevada no exposto na vitrina; (v) a concentração do elemento O é maior em todas as superfícies dos amostradores. Nos de Ag 999‰, inverte-se a tendência para ser maior nas viradas para baixo, mas continua a ser mais elevada no contexto da capela. Também o amostrador em Ag 925‰ exposto na capela apresenta agora maior percentagem, em especial na sua superfície virada para cima; (vi) a concentração do elemento S aumentou em todas as superfícies dos amostradores. Muito significativo, o aumento na superfície virada para baixo do CP52, seguido do aumento na superfície virada para cima do MP52; (vii) e, na mesma superfície do mesmo amostrador, MP52, a percentagem do elemento Cl também demonstra aumento significativo. Ainda assim, em segundo lugar, abaixo do muito significativo aumento no CP52, mas na sua superfície virada para cima.

Observados por SEM, podem ser comparados os efeitos gerais dos diferentes contextos ambientais (capela e vitrina) nas superfícies (virada para cima e virada para baixo) dos amostradores (Ag 999‰ e Ag 925‰) expostos durante 52 semanas, com início na primavera, na Fig. 5.56. Globalmente, em termos de produtos de corrosão e com base na gestão dos resultados obtidos pelos diferentes métodos analíticos (SEM-EDS, LSV e XPS), as espécies identificadas foram óxidos, hidróxidos e cloretos de cobre e, no que diz respeito à prata, para além de óxidos e cloretos, também os seus sulfuretos.

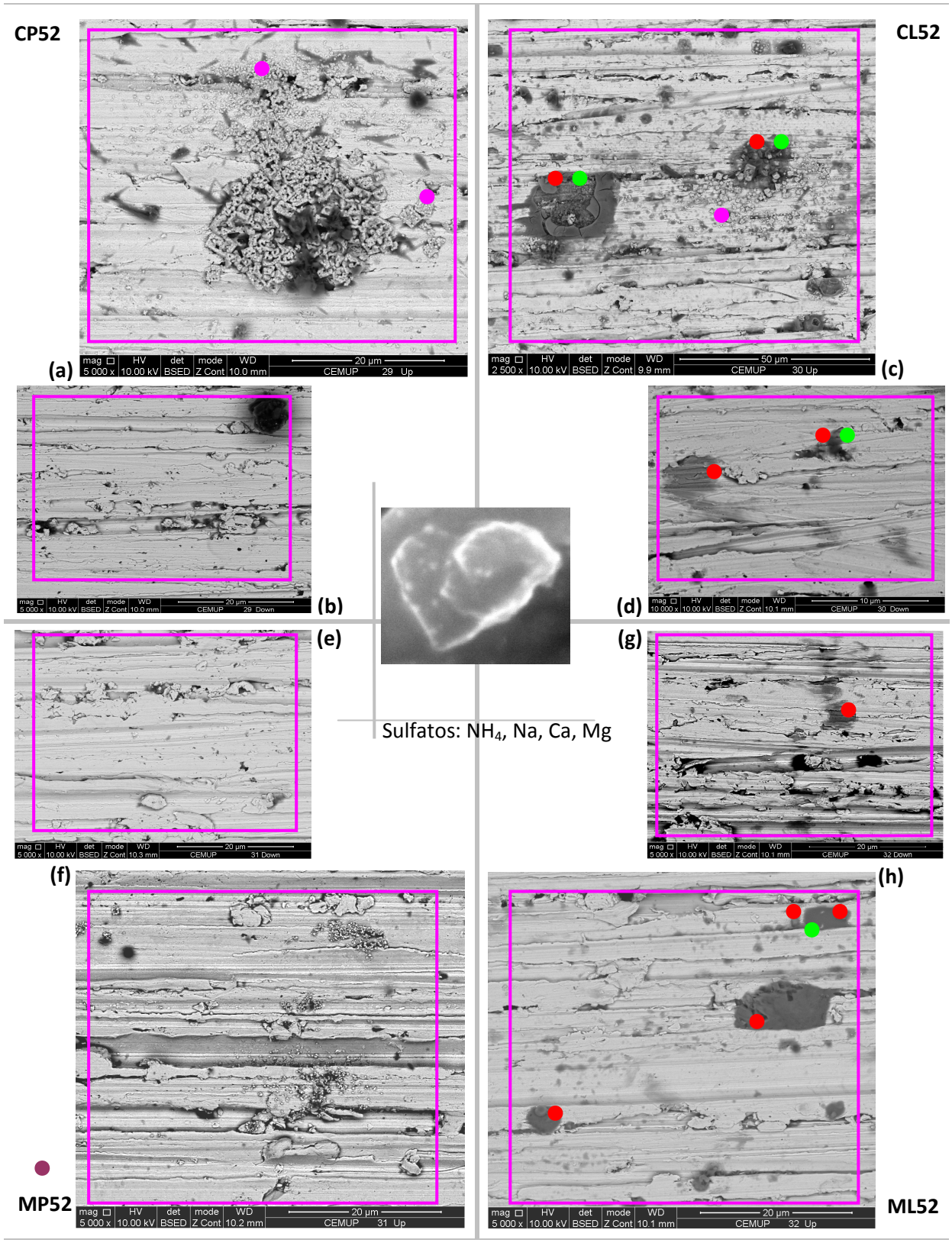


Fig. 5.56 – Micrografias (BSE) dos amostradores expostos durante 52 semanas (CP52, CL52, MP52 e ML52). Faces up [(a), (c), (f), (h)] e down [(b), (d), (e), (g)]. Identificados (EDS) sulfuretos de Ag (•), cloretos de Ag (•) e de Cu (•) e óxidos/hidróxidos de Cu (•).

Mais especificamente e no que diz respeito às reações dos amostradores em Ag 999‰, é possível constatar, na Fig. 5.57, os efeitos em função de exposição mais prolongada nos diferentes contextos.

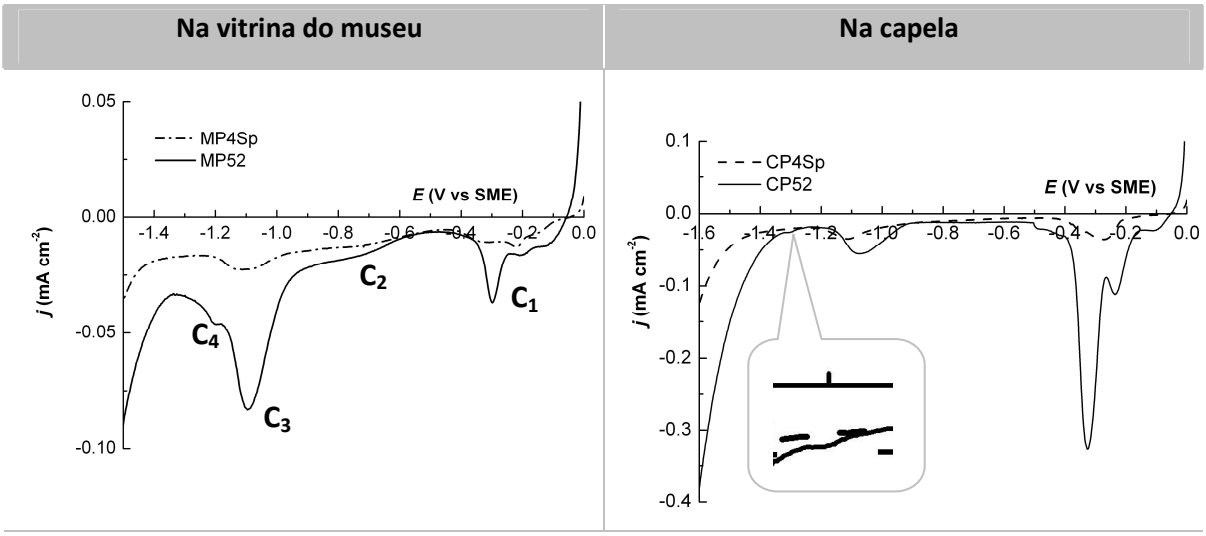


Fig. 5.57 – LSV de redução dos compostos formados nos amostradores em Ag 999‰ expostos 4 e 52 semanas no museu (vitrina) e na capela. Exposições iniciadas na primavera. LSV dos amostradores imersos em solução de 0.1 M de citrato de sódio. v = 10 mV/s.

Um ano de exposição dentro da vitrina causou no amostrador MP52 um aumento da intensidade dos picos associados aos cloretos, pico C_1, especialmente no domínio do seu potencial mais negativo, apontando para a presença preponderante do complexo $AgCl_2^-$ relativamente às formas cristalinas, quer cúbica quer granular. Aumentou também a carga da zona associada à presença de Ag_2O_2, pico C_2, embora, proporcionalmente à do Ag_2O, pico C_3, com menor índice. Tal relação mostra coerência com o aumento da proporção de cloretos e o seu potencial de destruição/inibição da oxidação da prata. A ≈ -1.2 V, surge um pico, C_4, que se considera indicar a presença de Ag_2S, atendendo aos potenciais resultantes dos ensaios laboratoriais (Fig. 4.16).

Na capela, o aumento da intensidade dos picos é especialmente significativo no domínio dos potenciais associados aos cloretos, seguindo a mesma tendência de formação verificada no amostrador MP52. Em coerência, o aumento do pico do Ag_2O não é muito intenso e não se deteta aumento de carga no domínio atribuído à redução do Ag_2O_2. Deteta-se, no entanto e

apesar da sua subtileza, um pico de reduzida intensidade, a ≈ -1.3 V. Apesar de diferente do potencial detetado no C_4 do amostrador MP52, considera-se que ambos correspondem à mesma espécie; Ag_2S, aqui em total sintonia com o potencial definido na amostra de controlo, PS24. Propõe-se que a diferença de potencial se relacione com a presença de Ag_2O e com a capacidade de resolução das suas energias; quanto menor a quantidade do óxido, maior a capacidade de resolução e mais próxima a energia do pico do potencial de equilíbrio padrão para a formação de Ag_2S [-1.29 V *vs* SME, de acordo com Bernard *et al.* (2005)].

A Fig. 5.58 apresenta micrografias e espetros EDS da superfície virada para baixo do CP52.

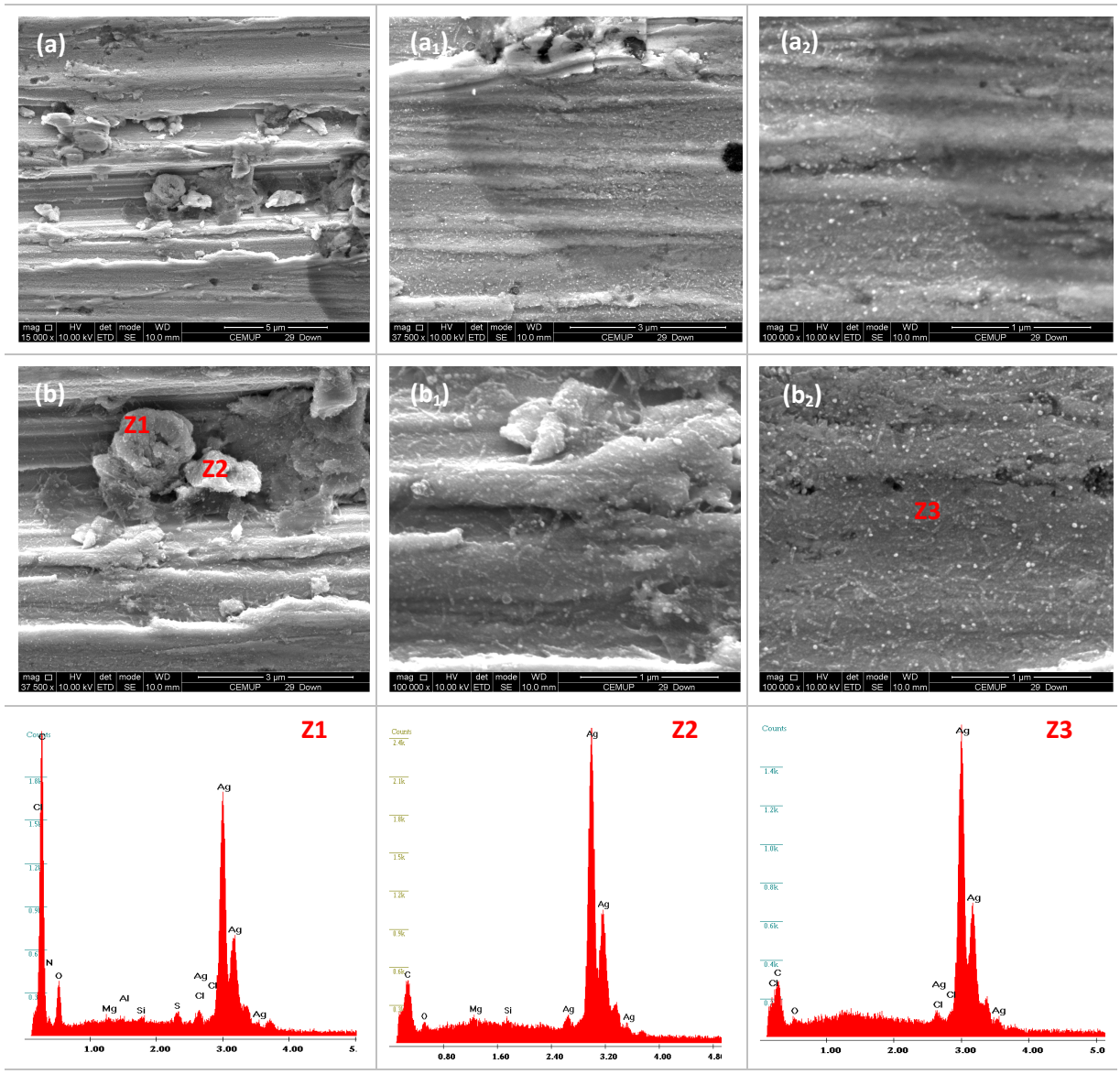


Fig. 5.58 – Micrografias (SE) do amostrador CP52_down. Espetros EDS da **Z1**, **Z2** e **Z3**.

A elevada percentagem atómica do elemento S e do N, apresentada na Tabela 5.16, é suportada pela quantidade de partículas de sulfato de amónio alojadas nas heterogeneidades desta superfície do amostrador (a), aglomerando sais marinhos (b, Z1) e aluminossilicatos (b, Z2). Em abundância e deliquescência, espalham um eletrólito sobre a superfície, originando a nucleação heterogénea de nanométricos agregados 3D em forma de calote hemisférica/esférica, que promovem o aumento da rugosidade da superfície, crescem aleatoriamente e se agregam (b_1). A partir deles, formam-se múltiplas e nanométricas (≈ 30 nm) partículas esféricas/oblongas (b_2) do que se defende ser AgCl (b_2, Z3). A sua morfologia correlaciona-se bem com a obtida a partir dos ensaios laboratoriais sobre a amostra LCl5 (Fig. 4.8) e a sua análise elementar foi executada várias vezes a diferentes energias (5, 7 e 10 KeV), comprovando a existência de Cl, mas não detetando a de S. É ainda possível visualizar marcas de gotículas (a), mais ricas em C e em O nas suas zonas limítrofes (a_1), sobre superfície já com a morfologia descrita, indicando uma formação prévia à sua deposição (a_2).

Marcas de depósito de gotículas são igualmente visualizadas na superfície virada para cima do amostrador [Fig. 5.59 (a)], mas onde é possível percecionar diferenças ao nível do estádio de crescimento e estrutura dos compostos de prata identificados à superfície; tipicamente AgCl. Neste contexto, sobre a superfície com morfologia associada aos óxidos, mas não confirmada analiticamente por esta via, abundam cristais cúbicos de AgCl, disseminados de forma regular e mais ou menos equidistante (a_1). Na sua vizinhança, nucleiam nanométricas partículas esféricas/oblongas (a_2)

Também nesta superfície os sulfatos abundam, mas o domínio é dos de Na, Na e Ca, e Mg. Exibem formas tipicamente cristalinas e associadas ao seu comportamento em função das condições termohigrométricas. Grosseiramente equidistantes, reproduzem o padrão da deposição de gotículas (b), cujo modo cíclico tanto promove a sua precipitação como dissolução (b_1 e b_2). Em aglomerados com sais de NaCl, originam grande quantidade de cristais cúbicos de AgCl que só analiticamente se distinguem dos de NaCl (c e c_1). Porém, também numa forma mais individual e coloidal possuem teor de cloretos suficiente para promover a formação de nanométricos grãos de AgCl (c_2).

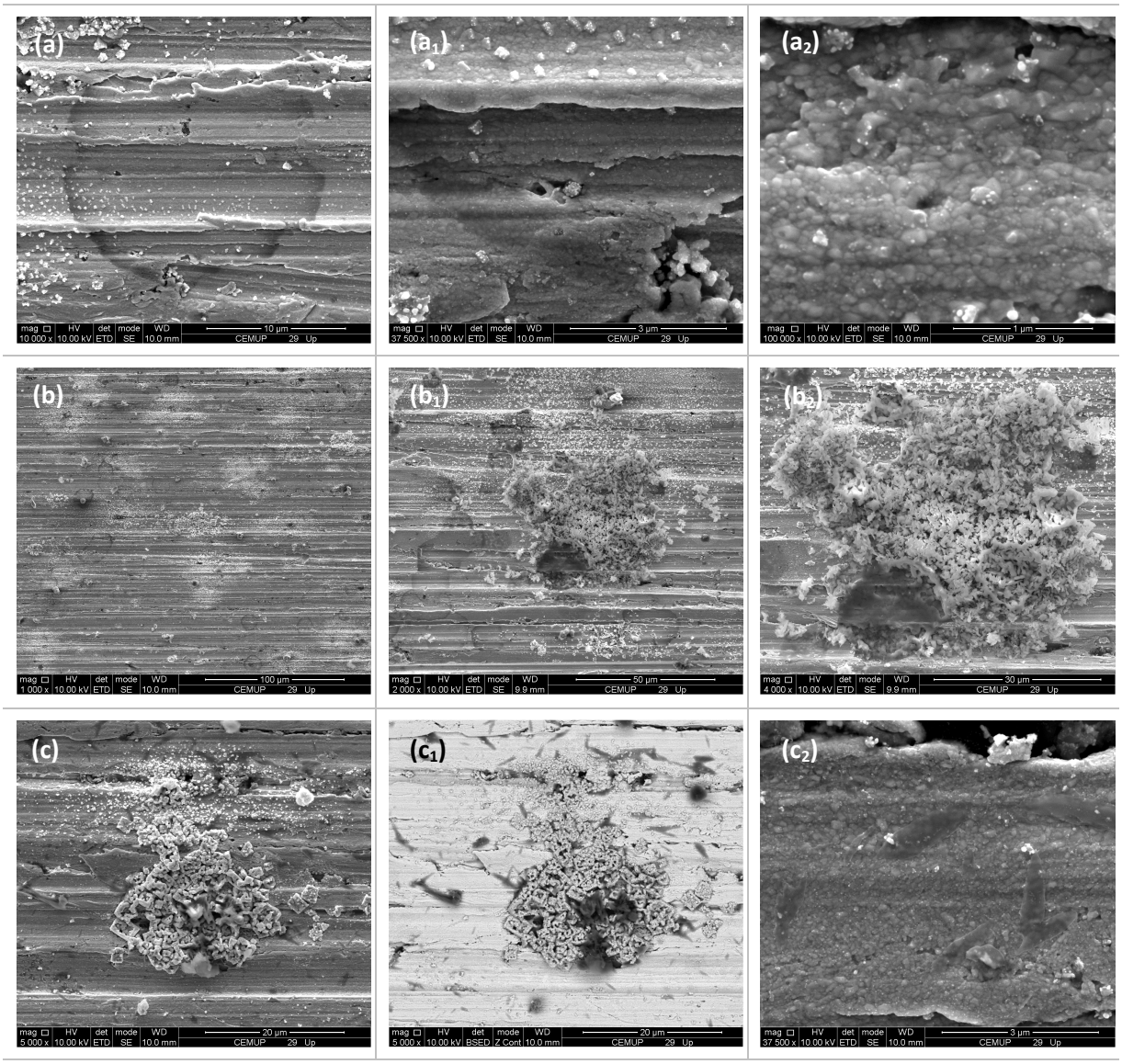


Fig. 5.59 – Micrografias (SE) do amostrador CP52_up. BSE (c_1).

Na vitrina, a superfície virada para baixo do amostrador MP52 exibe aspeto limpo (Fig. 5.60).

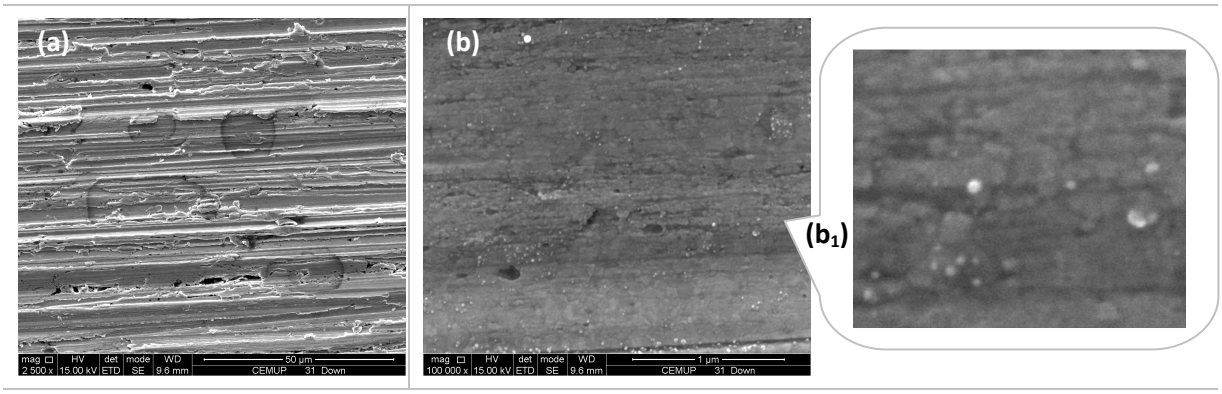


Fig. 5.60 – Micrografias (SE) do amostrador MP52_down.

Não obstante, para além das marcas da deposição de gotículas (a), é possível verificar que, sobre superfície oxidada, nucleiam e crescem cristais esféricos/oblongos de AgCl (b, b_1).

Na superfície virada para cima (Fig. 5.61), o cenário é, expectavelmente, mais complexo, embora não tanto como no contexto da capela; o mesmo padrão de formação de cristais cúbicos associados a gotículas (a), na forma esférica/oblonga (b) sobre superfície porosa de morfologia associada a óxidos (b_1) e corrosão por picada associada a aglomerados de partículas de sulfatos de Na e Ca (provável glauberite ou sal lábil) e cloretos de Na (c).

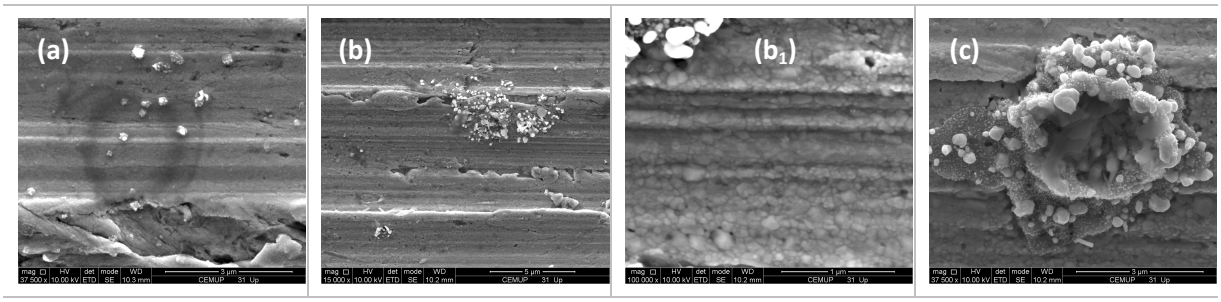


Fig. 5.61 – Micrografias (SE) do amostrador MP52_up.

Igualmente associadas à deliquescência de partículas, são visíveis, no seio do eletrólito formado e espalhadas pela superfície, nanométricas partículas de morfologia diferente das registadas na superfície virada para baixo do CP52. Análises por EDS detetam a presença de enxofre, mas é difícil relacioná-lo com a prata, podendo advir do eletrólito. Porém, o acaso facilitou a investigação. Um aglomerado de sulfato de amónio e de Na deliquesce sobre a superfície e sobre partícula de carboneto de silício, resíduo da preparação do amostrador [Fig. 5.62 (a), (a_1)]. Sobre ele (a_2, Z1), a análise de diferentes partículas permitiu a sua caraterização sem interferências de outras espécies, conduzindo à identificação potencial de Ag_2O/AgOH (a_2, Z2) e Ag_2S (a_2, Z3), suportando os resultados da LSV. Não se encontraram referências a este tipo de contexto de reação na literatura dedicada à corrosão da prata, mas considera-se potencialmente coerente com as experiências de Zhang *et al*. (2000), que conseguiram sintetizar facilmente, a pressão atmosférica e temperatura ambiente, Ag_2S nanocristalino através de uma reação de precipitação entre uma solução aquosa alcalina (NaOH) com enxofre e uma solução complexa de prata (a partir de $AgNO_3$ e amónia), da qual, reportam, pode resultar também, por vezes, a formação de óxido de prata.

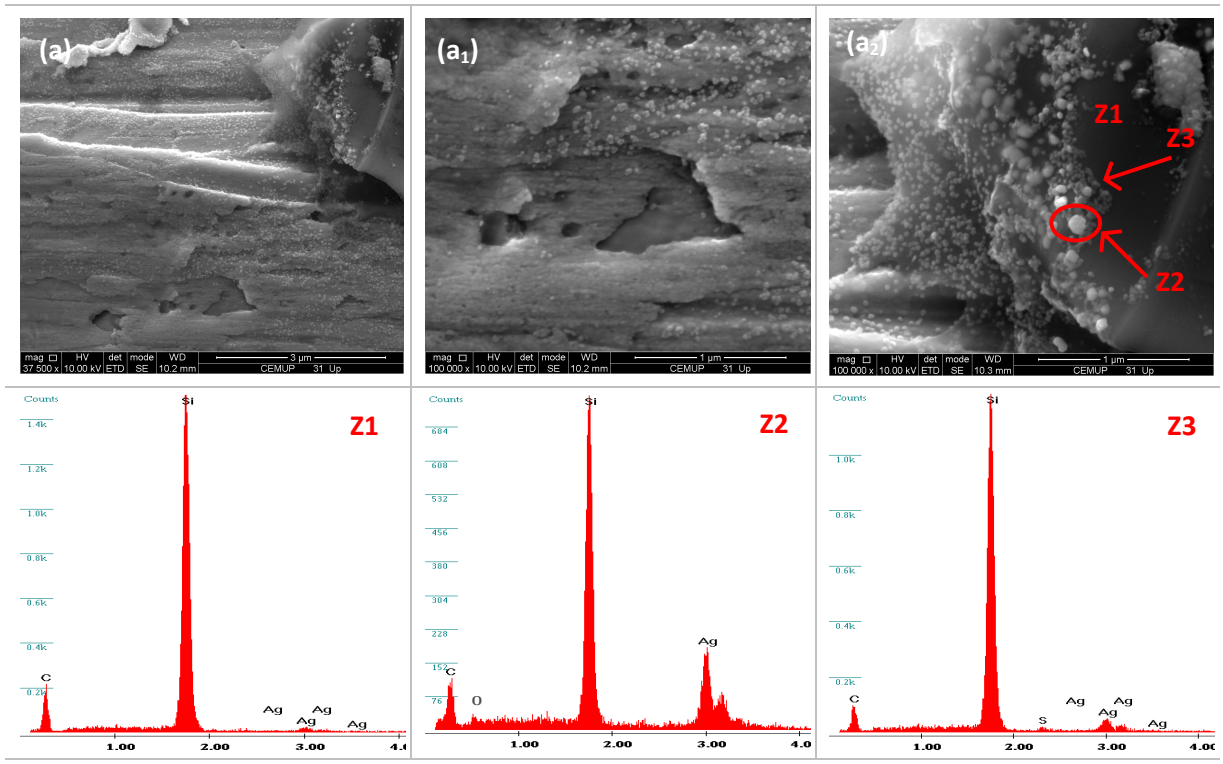


Fig. 5.62 – Micrografias (SE) do amostrador MP52_up. Espetros EDS da **Z1**, **Z2** e **Z3**.

Em conformidade, sugere-se que reação similar possa ter ocorrido no contexto descrito do amostrador, equacionando-se ainda os resultados obtidos por XPS. De facto, a modelação de espetros parciais de XPS dos amostradores CP4Sp, MP4Sp, CP52 e MP52 permitiu a identificação de energias de ligação correspondentes a espécies envolvidas nos processos de corrosão em estudo. São apresentadas, respetivamente, nas Tabelas 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, comparando as superfícies viradas para cima (up) e para baixo (down). Para sua mais fácil interpretação, indica-se, na Tabela 5.17, o código adotado para sua referência.

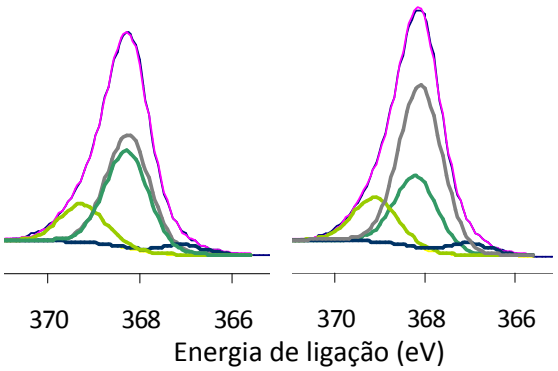
Tabela 5.17 – Código de referência das espécies identificadas, por modelação de espetros de XPS, nos amostradores em Ag 999‰ expostos 4 (CP4Sp, MP4Sp) e 52 semanas (CP52, MP52).

Cód.	Espécie	Cód.	Espécie	Cód.	Espécie	Cód.	Espécie
	Ag_2O		AgHS		NaCl		Sulfatos
	Ag_2O_2		Ag_2S		H_2O		Orgânicos Tipo 1
	$AgCl_2^-$		Ag_2O/Ag_2O_2		Na_2SO_4		Orgânicos Tipo 2
	AgCl		Ag_2O/Ag_2S		$CaSO_4$		Orgânicos Tipo 3

Tabela 5.18 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador CP4Sp, em ambas as superfícies.

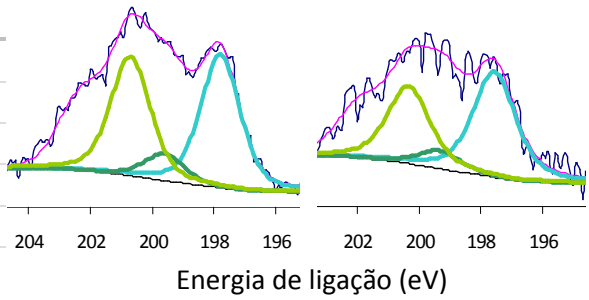
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.259	19331.150	1.139
	2	368.273	49561.530	1.139
	3	368.246	58005.580	1.139
	4	367.068	5325.689	1.139
Down	1	369.121	19044.250	1.145
	2	368.187	30969.580	1.145
	3	368.091	70934.420	1.145
	4	366.999	5287.283	1.145



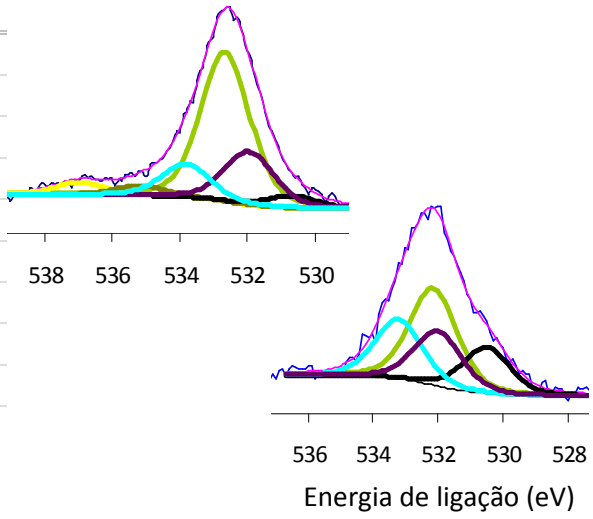
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	200.697	4343.200	1.508
	2	199.605	1000.596	1.508
	3	197.781	4839.445	1.508
Down	1	200.326	1886.951	1.626
	2	199.323	446.022	1.626
	3	197.551	2579.290	1.626



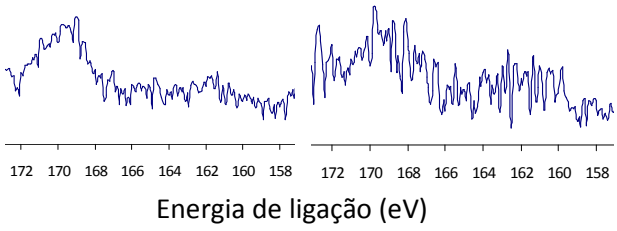
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	536.939	1399.599	1.704
	2	535.183	1040.097	1.704
	3	533.830	3723.829	1.704
	4	532.658	16899.880	1.704
	5	531.962	5987.361	1.704
	6	530.692	1346.130	1.704
Down	1	533.199	4116.982	1.717
	2	532.131	6764.911	1.717
	3	531.991	3827.345	1.717
	4	530.506	3232.192	1.717



S $2p_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al*. 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Intensidade (ms)
Up		≈ 169	100/2000
		≈ 165	
		≈ 161-3	
Down		≈ 169	10/2000
		≈ 160-4	



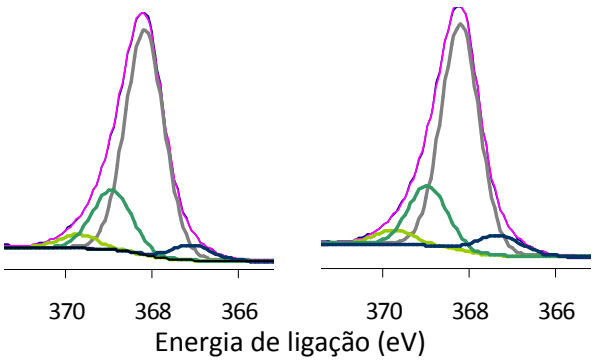
Os espetros selecionados para modelação foram os da prata (Ag 3d), do cloro (Cl 2p), do oxigénio (O 1s) e do enxofre (S 2p). A comparação entre as duas superfícies do amostrador permite constatar as espécies que contribuem para o espetro e a área com que participam, indicando tanto a variedade como as que dominam em cada contexto. As diferenças refletem-se em diferenças de energia de ligação para a mesma espécie.

No espetro da Ag 3d do amostrador CP4Sp, Tabela 5.18, os produtos de corrosão detetados, e já antes identificados por XPS, foram o seu complexo $AgCl_2^-$ (pico 1), o AgCl (pico 2), para além do Ag_2O (pico 3). Em geral, as suas energias de ligação correlacionam-se bem com as dos ensaios laboratoriais. A 367.068 eV, na superfície virada para cima (up), e 366.999 eV, na virada para baixo (down), foi possível identificar a presença do Ag_2O_2, relacionada com o pico 4. Trata-se de energia mais baixa do que a apresentada por Schön (1973) ou por Gaarenstroom & Winograd (1977), que concordam nos 367.4 eV, aproximando-se mais da definida por Bielmann *et al*. (2002), 367.2 eV, que reuniram evidências da sua valência mista. Esta caraterística, entre outras, não deixará de ter contribuído para, no espetro do O 1s, não se ter conseguido resolver as energias de ligação do Ag_2O_2 e do Ag_2O, assumindo-se a sua presença conjunta no pico 6 (530.692 eV) da superfície virada para cima e no pico 4 (530.506 eV) da virada para baixo, embora, nesta, com uma maior área de participação. No entanto, o mesmo não aconteceu no caso do amostrador MP4Sp (Tabela 5.19), onde os óxidos são claramente as espécies dominantes, em relação aos cloretos. Aí, para além de se resolverem no espetro da Ag 3d, o Ag_2O e o Ag_2O_2 são também, e coerentemente, resolvidos no espetro do O1s: 368.161 eV, 531.000 eV (up) e 368.201 eV, 531.003 eV (down), para o Ag_2O; 367.079 eV, 530.295 eV (up) e 367.309 eV, 530.228 eV (down), para o Ag_2O_2.

Tabela 5.19 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador MP4Sp, em ambas as superfícies.

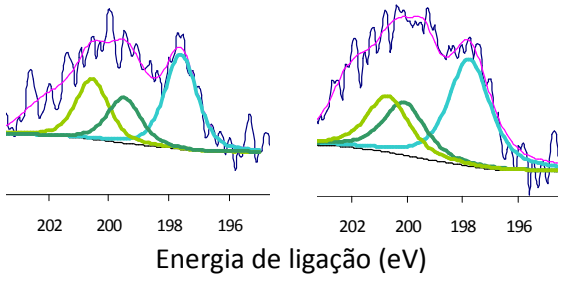
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.720	7237.375	1.077
	2	368.927	31641.330	1.077
	3	368.161	119636.800	1.077
	4	367.079	7921.614	1.077
Down	1	369.747	6186.641	1.053
	2	368.960	26380.980	1.053
	3	368.201	100123.700	1.053
	4	367.309	10005.810	1.053



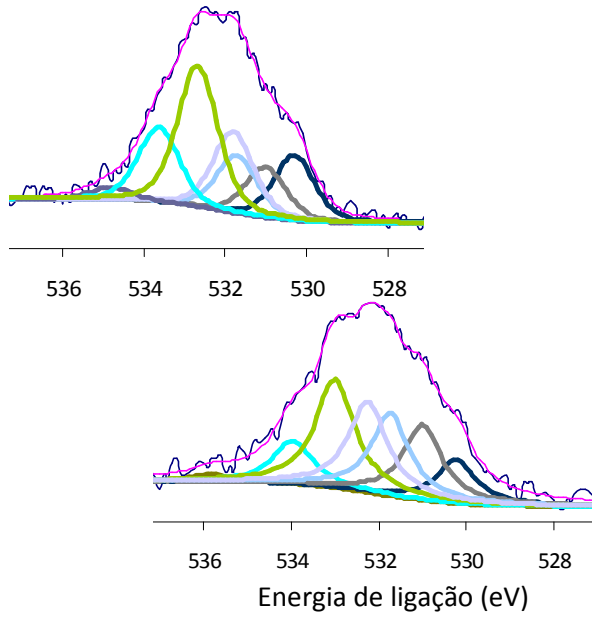
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	200.539	900.095	1.294
	2	199.487	685.056	1.294
	3	197.586	1422.554	1.294
Down	1	200.690	1238.217	1.783
	2	200.095	1167.170	1.783
	3	197.746	2357.610	1.783



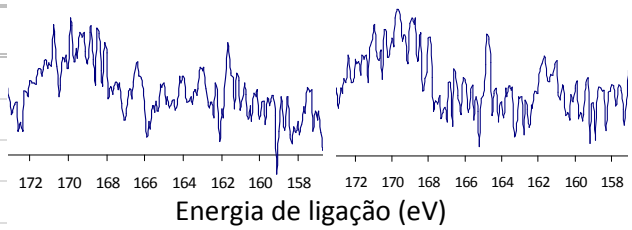
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	534.795	408.987	1.190
	2	533.630	2508.155	1.190
	3	532.670	4765.059	1.190
	4	531.791	2724.948	1.190
	5	531.703	1938.804	1.190
	6	531.000	1681.524	1.190
	7	530.295	2193.623	1.190
Down	1	535.793	260.194	1.065
	2	533.951	1484.693	1.065
	3	532.996	3683.744	1.065
	4	532.255	3072.107	1.065
	5	531.736	2787.352	1.065
	6	531.003	2544.911	1.065
	7	530.228	1477.242	1.065



S $2p_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al*. 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Intensidade (ms)
Up		≈ 169-0	100/2000
		≈ 163-5	
		≈ 162	
Down		≈ 169-0	10/2000
		≈ 165	
		≈ 161-2	



O espetro do O 1s é envelope para muitas espécies e é difícil de interpretar de forma precisa. Não obstante, é possível distinguir energias associadas a matéria particulada, como as de matriz orgânica e os sulfatos, com influência diferenciada nos processos de corrosão. De elevada complexidade em termos de identificação, as de matriz orgânica foram apenas organizadas em três tipos, em função das energias de ligação típicas detetadas nos vários amostradores e nas mantidas como referência a partir dos ensaios laboratoriais. Verifica-se a sua maior abundância no amostrador exposto na capela e em especial na sua superfície virada para cima, em relação ao da vitrina.

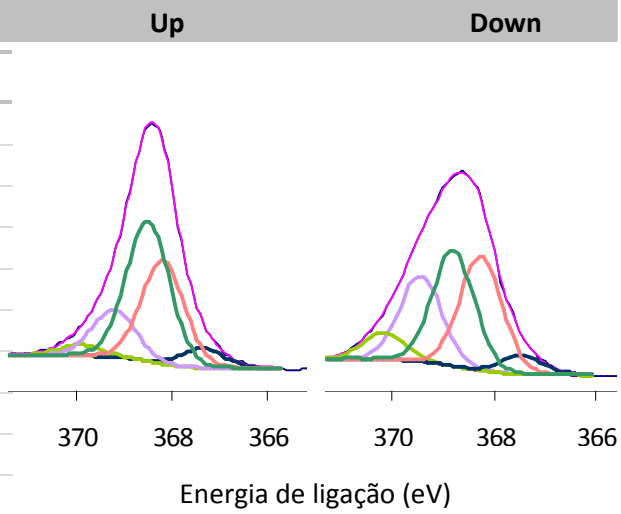
No caso dos sulfatos, não foi possível distinguir as energias das espécies presentes na capela, mas percebe-se a sua maior abundância na superfície virada para cima do CP4Sp. Situação inversa no MP4Sp, onde se pensa poder relacionar as energias do pico 4 (531.791 eV, up; 532.255 eV, down) com o $CaSO_4$, não deixando de considerar a energia detetada aos ≈ 169 eV no espetro do S 2p, o que está em harmonia com as indicadas por Christie *et al.* (1983); 532 eV e 169 eV, respetivamente. Com mais reservas se consideram as energias, no O 1s, do pico 5 (531.703 eV, up; 531.736 eV, down) pertencentes ao Na_2SO_4, a tenardite. O tipo de pico no espetro do S 2p permite enquadrar a sua presença, indicada por Naumkin *et al*. (2000) a 168.5 eV e a 168.8 eV por Turner, Murday & Ramaker (1980). Pode, no entanto, tratar-se de uma espécie hidratada, como a mirabilite, ou a sua combinação com o cálcio, a glauberite.

A resolução de sulfatos é difícil e também não se logrou no amostrador CP52 (Tabela 5.20).

Tabela 5.20 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador CP52, em ambas as superfícies.

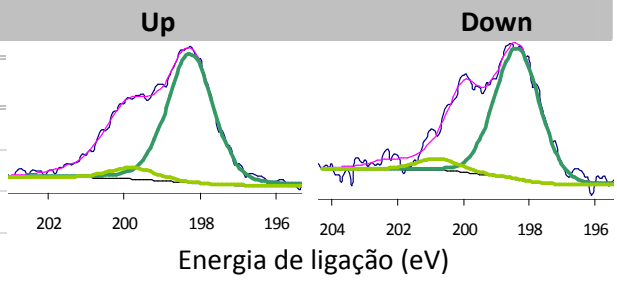
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.941	3971.512	1.068
	2	369.219	16704.660	1.068
	3	368.506	49447.400	1.068
	4	368.184	36497.020	1.068
	5	367.349	6939.251	1.068
Down	1	370.154	6458.083	0.973
	2	369.437	20764.040	0.973
	3	368.799	27814.110	0.973
	4	368.257	27709.570	0.973
	5	367.461	4533.880	0.973



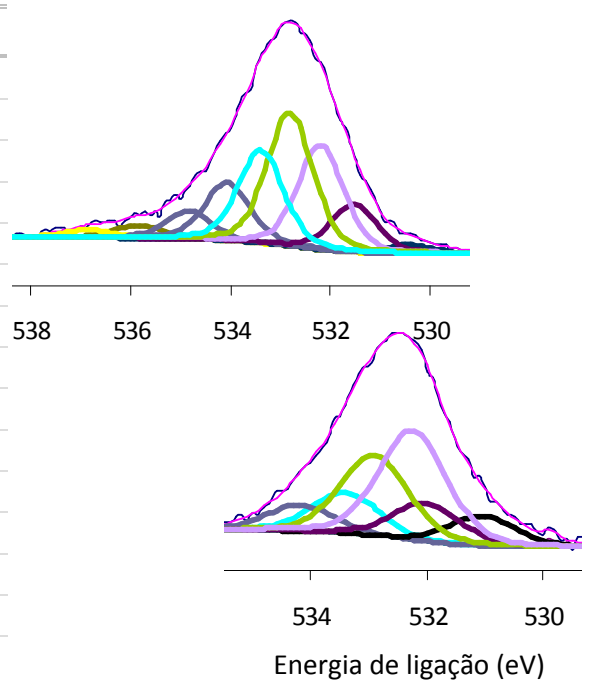
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	199.770	907.436	1.441
	2	198.255	10108.940	1.441
Down	1	200.726	350.507	1.615
	2	198.362	4137.741	1.615



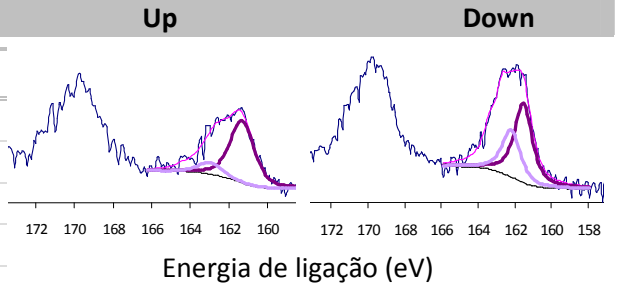
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	536.826	561.707	1.077
	2	535.839	909.844	1.077
	3	534.835	1989.363	1.077
	4 (?)	534.059	4067.774	1.077
	5	533.392	6578.832	1.077
	6	532.807	9411.394	1.077
	7	532.190	7397.266	1.077
	8	531.526	3410.718	1.077
	9	530.439	627.855	1.077
Down	1	534.184	1983.318	1.374
	2	533.416	3031.113	1.374
	3	532.900	6053.259	1.374
	4	532.248	8179.014	1.374
	5	532.014	2889.353	1.374
	6	531.047	2226.806	1.374



S $2p_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	162.959	452.485	1.484
	2	161.319	2389.771	1.484
		≈ 170		
Down	1	162.189	1511.476	1.173
	2	161.525	2533.367	1.173
		≈ 170		



A exposição cumulativa a 52 semanas produziu alterações no espetro da Ag 3d. Para além das espécies que haviam sido detetadas nos amostradores expostos por 4 semanas, embora diferenciadamente em termos de área de participação e energia de ligação, é identificada, em ambas as superfícies no pico 2, a presença do AgHS; a 369.219 eV na virada para cima e a 369.437 eV na virada para baixo, onde é mais abundante. Tal presença é corroborada pelos picos S 2p a 162.959 eV e 162.189 eV e pelos O 1s a 532.190 eV e 532.248 eV, respetivamente. Os resultados são coerentes com os ensaios laboratoriais, embora sem quaisquer outras referências XPS a esta espécie.

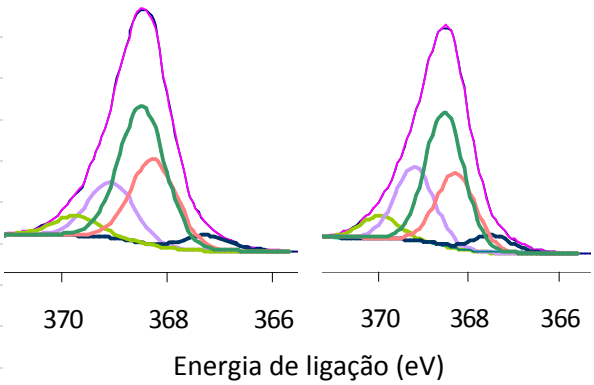
No espetro do S 2p é igualmente possível identificar a presença do Ag_2S a 161.319 eV na superfície virada para cima, em plena sintonia com a energia indicada por Scaini *et al.* (1995), e a 161.525 eV, na virada para baixo, onde é mais abundante, tal como o AgHS. No entanto, não se conseguiu distinguir a sua energia da do Ag_2O no espetro da Ag 3d, pelo que se considerou a sua presença conjunta, no pico 4 de ambas as superfícies. Neste contexto, a maior participação do conjunto na virada para cima beneficia da presença do Ag_2O.

A dificuldade sentida em distinguir a posição da ligação Ag-O-Ag e Ag-S-Ag é reportada também por vários investigadores dedicados à preparação de Ag_2S, entre eles Lu, Zhang & Wang (2005) e Krylova & Dukštienė (2013). Reproduz a dificuldade e reforça a explicação avançada para os desvios de energia verificados nos resultados obtidos por LSV para o amostrador MP52 (Fig. 5.57). Em coerência, manifestou-se igualmente no espetro Ag 3d de ambas as superfícies do amostrador exposto na vitrina, MP52 (Tabela 5.21).

Tabela 5.21 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador MP52, em ambas as superfícies.

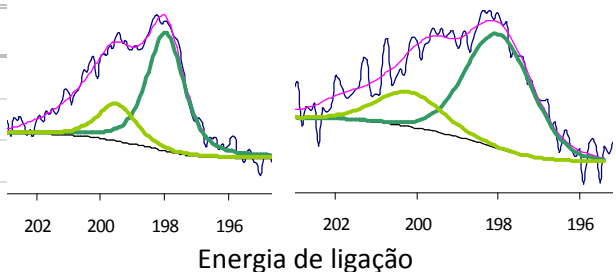
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.755	8710.713	1.038
	2	369.080	25134.350	1.038
	3	368.477	61173.130	1.038
	4	368.256	38153.640	1.038
	5	367.285	6905.301	1.038
Down	1	369.951	10854.240	1.004
	2	369.190	36186.590	1.004
	3	368.520	65876.480	1.004
	4	368.269	37610.750	1.004
	5	367.481	8564.002	1.004



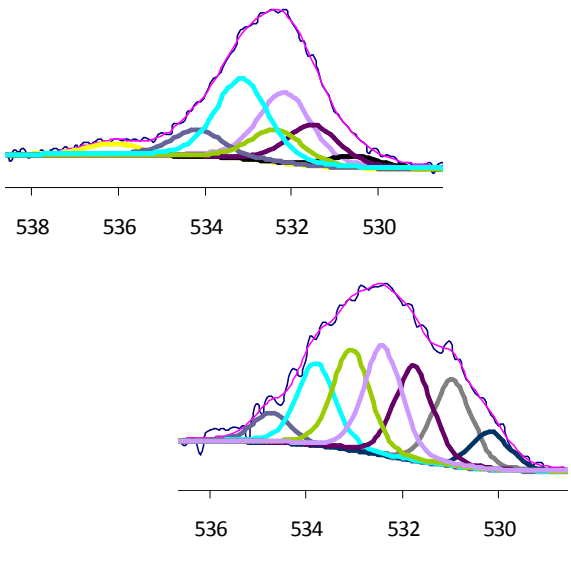
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	199.490	1310.385	1.391
	2	197.947	4144.859	1.391
Down	1	200.182	572.786	1.916
	2	197.998	1888.501	1.916



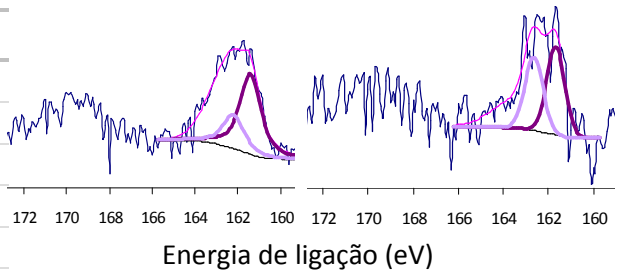
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	536.115	1087.679	1.430
	2	534.179	2480.783	1.430
	3	533.139	7561.130	1.430
	4	532.345	3098.595	1.430
	5	532.146	6736.088	1.430
	6	531.495	3878.840	1.430
	7	530.562	1091.303	1.430
Down	1	534.719	903.067	0.929
	2	533.789	2534.062	0.929
	3	533.052	3096.208	0.929
	4	532.403	3384.574	0.929
	5	531.763	2929.771	0.929
	6	530.961	2690.203	0.929
	7	530.176	1187.302	0.929



S $2p_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al*. 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	162.192	746.215	1.172
	2	161.402	1759.291	1.172
		≈ 169		
Down	1	162.632	531.549	0.952
	2	161.665	641.848	0.952
		≈ 169		



Se no contexto da capela os sulfocompostos de prata são mais abundantes na superfície virada para baixo do amostrador CP52, na vitrina a situação inverte-se, sendo mais abundantes na superfície virada para cima do MP52. Atendendo-se ao seu contexto de deteção (Fig. 5.62) e à sua relação com a participação dos sulfatos, mais argumentos se encontram para salientar a potencial influência deste tipo de partículas na formação de tais compostos, a longo prazo e em sinergia com condições de ventilação natural e de HR médias anuais sem grandes amplitudes, mas sempre elevadas.

Dificuldade semelhante à de distinguir, no espetro da Ag 3d, a energia de ligação do Ag_2O da do Ag_2S, sentiu-se no espetro O 1s em distinguir as respetivas posições do Ag_2O e do Ag_2O_2, no que diz respeito a ambas as superfícies do amostrador CP52 e à virada para cima do MP52. Neste, apenas na virada para baixo se conseguem distinguir as suas posições; a 530.961 eV (pico 6) e 530.176 eV (pico 7), respetivamente.

Nos espetros Ag 3d, é possível constatar algumas tendências para a relação entre a participação das espécies e as suas energias de ligação. No caso: (i) dos clorocompostos, quanto maior a participação do $AgCl_2^-$, maior a energia a si associada, mas nem sempre isso acontece com o AgCl, o que pode prender-se com a sua cristalinidade; (ii) dos sulfocompostos, quanto maior a participação do AgHS, maior a sua energia; (iii) e dos óxidos, cuja relação aparenta diferir consoante o contexto. Na presença de clorocompostos, a energia do Ag_2O diminui com o aumento da sua participação, mas a do Ag_2O_2 aumenta. Quando na presença de cloro e de sulfocompostos, este assume o comportamento do Ag_2O.

Também os amostradores em Ag 925% exibem as marcas da exposição anual nas suas superfícies. Na Fig. 5.63, as detetadas na superfície virada para cima (a) do amostrador exposto na capela, CL52, indicam uma deposição abundante de partículas e alteração principalmente da fase cobre (a_1). Em termos de produtos de corrosão, o domínio é dos seus clorocompostos, formados a partir da transformação, a ritmos e modos diferenciados, de cápsulas/crostas de $Cu(OH)_2$ em hidroxicloretos (a_3, b, b_1) ou da reação de oxidação e hidrólise do que a sua morfologia faz inferir ter estado na sua origem; cristais de CuCl (a_2, b_2•). Regista-se ainda a reduzida presença de AgCl, menor em relação aos amostradores de Ag 999‰: (i) com hábito cristalino cúbico, restrita a zonas periféricas de compostos de cobre (a_3, b_2•); (ii) e nanométricos cristais esféricos/oblongos, associados a partículas de matriz orgânica, sobre superfície oxidada e porosa (b_3).

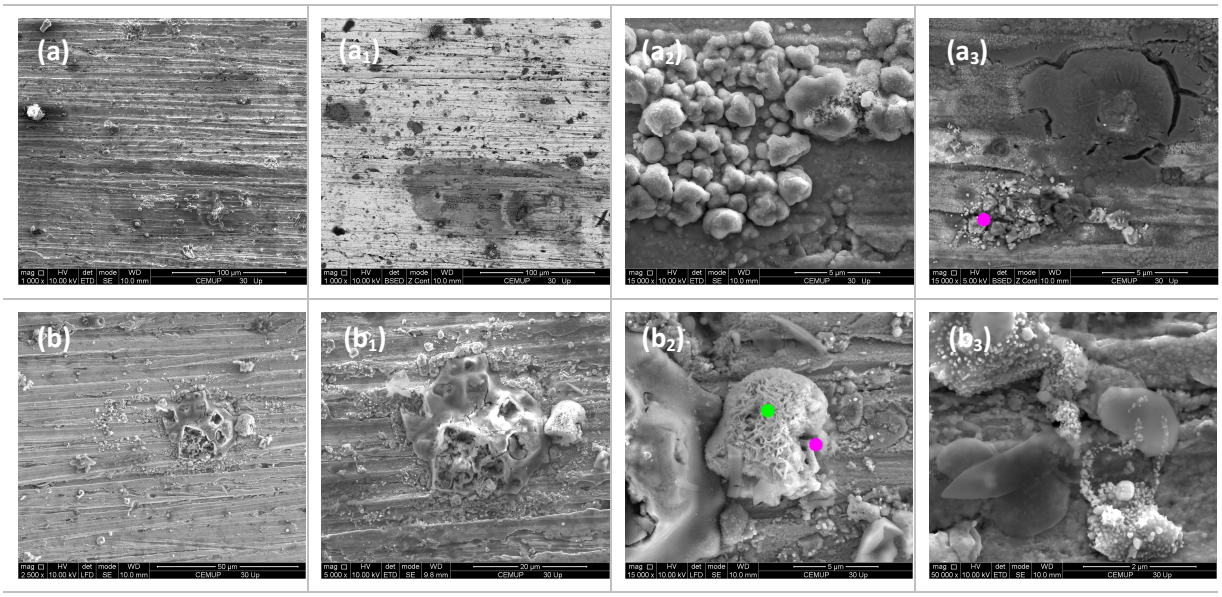


Fig. 5.63 – Micrografias (SE) do amostrador CL52_up. BSE, (a_1) e (a_3).

De aparência muito mais limpa, a superfície virada para baixo do CL52 é apresentada na Fig. 5.64 (a) e comparada com a correspondente superfície do amostrador exposto na vitrina, ML52, mais limpa ainda (b). Os hidróxidos e óxidos de cobre fissuram e são dissolvidos (a, a_1), enquanto na superfície adjacente nucleiam e crescem nanométricas (média ≈ 20 nm) partículas (a_1, a_2). O seu espetro EDS indica a presença de C, O, Cu, Cl e Ag. Indica também a do S, mas o seu pico é ruidoso e de muito reduzida intensidade. Igualmente no mesmo tipo de contexto, junto a aglomerados de partículas em deliquescência com sulfatos,

especialmente de amónio, observa-se a formação do mesmo tipo de partículas na superfície do amostrador ML52 (b_1, b_2). Não se tendo reunido condições para a sua caraterização precisa, pode apenas inferir-se a presença de sulfocompostos de prata, atendendo ao contexto do correspondente amostrador em Ag 999‰, MP52 (Fig. 5.62).

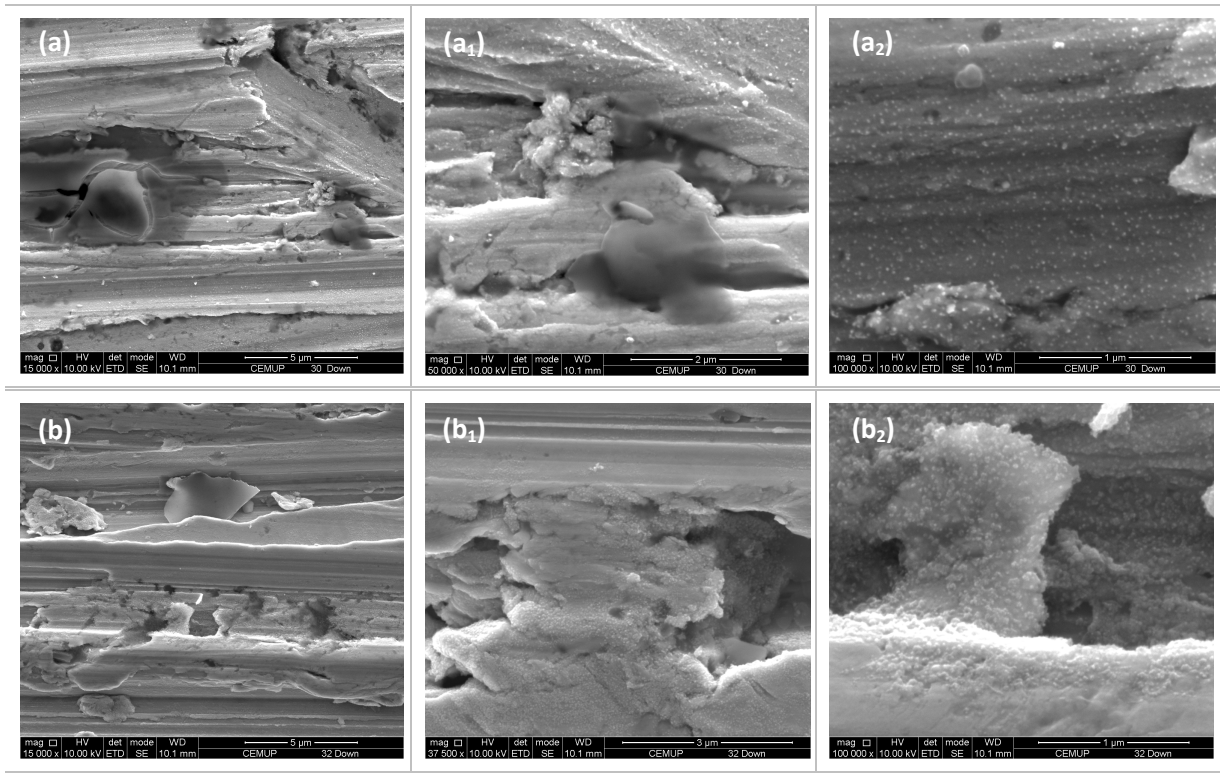


Fig. 5.64 – Micrografias (SE) dos amostradores CL52_down (a, a_1, a_2) e ML52_down (b, b_1, b_2).

No entanto, é possível confirmar esta presença analiticamente na superfície virada para cima do ML52. Na Fig. 5.65, pode constatar-se que o filme com aparência de gel onde as partículas se encontravam dispersas desapareceu (b), deixando um conjunto de pequenos aglomerados na forma de nódulos (b_1), cujo espetro EDS (Z1) permite a relação com sulfuretos de prata, na presença de cobre e em matriz orgânica. É, ainda, possível observar-se a formação de pequenos filamentos, em (b), nas proximidades de partículas de sulfatos.

Em áreas típicas da fase cobre (a), a formação de óxidos e hidróxidos, mormente de cobre(II), é abundante e variada em termos de morfologias e dimensões. Não obstante, deteta-se igualmente a presença de óxidos de cobre(I), associada à de eletrólito com teor de cloro, formado a partir da dissolução de partículas (a_1).

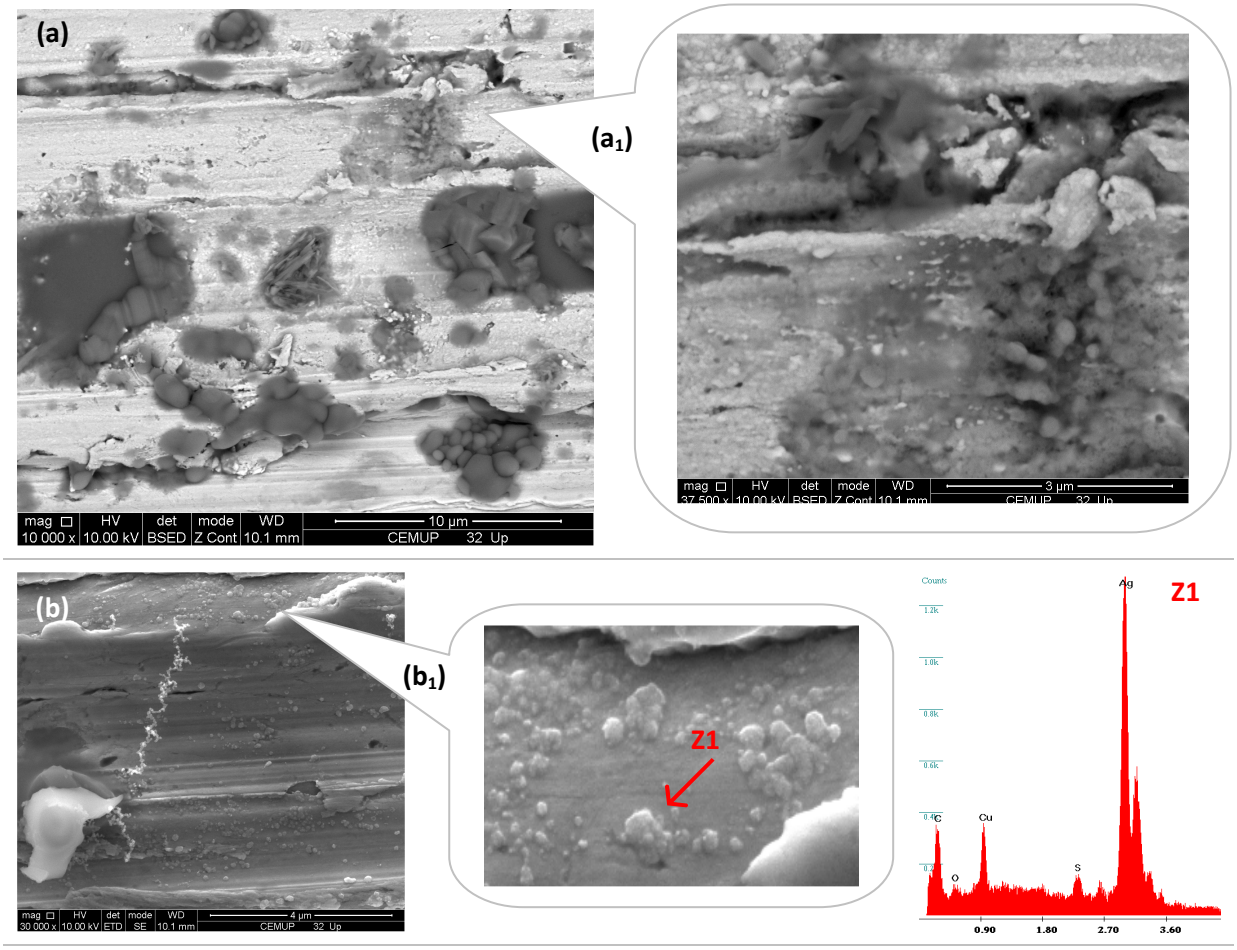


Fig. 5.65 – Micrografias do amostrador ML52_up: BSE (a), (a_1); SE (b). Espetro EDS da **Z1** (b_1).

Nas Tabelas 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26 apresentam-se os resultados da modelação de espetros parciais de XPS dos amostradores CL4Sp, ML4Sp, CL52 e ML52 e a identificação das energias de ligação relativas às espécies detetadas e, na Tabela 5.22, o código para sua referência.

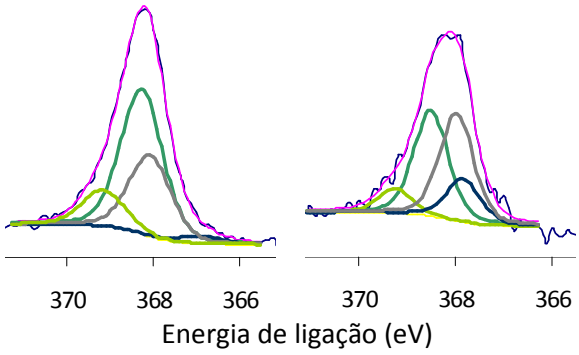
Tabela 5.22 – Código de referência das espécies identificadas, por modelação de espetros XPS, nos amostradores em Ag 925‰ expostos 4 (CL4Sp, ML4Sp) e 52 semanas (CL52, ML52).

Cód.	Espécie	Cód.	Espécie	Cód.	Espécie	Cód.	Espécie
	Ag		AgHS		Ag_2O_2/CuO		Orgânicos Tipo 1
	Ag_2O		Ag_2S		$Cu(OH)_2$		Orgânicos Tipo 2
	Ag_2O_2		Ag_2O/Ag_2O_2		$CuCl_2^-$		Orgânicos Tipo 3
	$AgCl_2^-$		Ag_2O/Ag_2S		$CuCl_2$		Na_2SO_4
	AgCl		Ag_2O/AgHS		H_2O		$CaSO_4$
	$AgCl_2^-$/ $CuCl_2^-$		CuO		NaCl		Sulfatos

Tabela 5.23 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador CL4Sp, em ambas as superfícies.

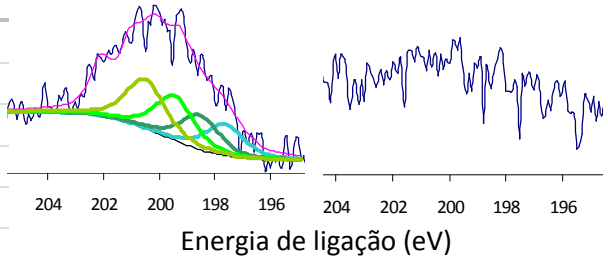
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.161	1559.964	1.169
	2	368.263	6321.178	1.169
	3	368.062	3566.188	1.169
	4	366.911	353.862	1.169
Down	1	369.256	220.879	0.841
	2	368.509	982.705	0.841
	3	367.980	992.616	0.841
	4	367.839	398.502	0.841



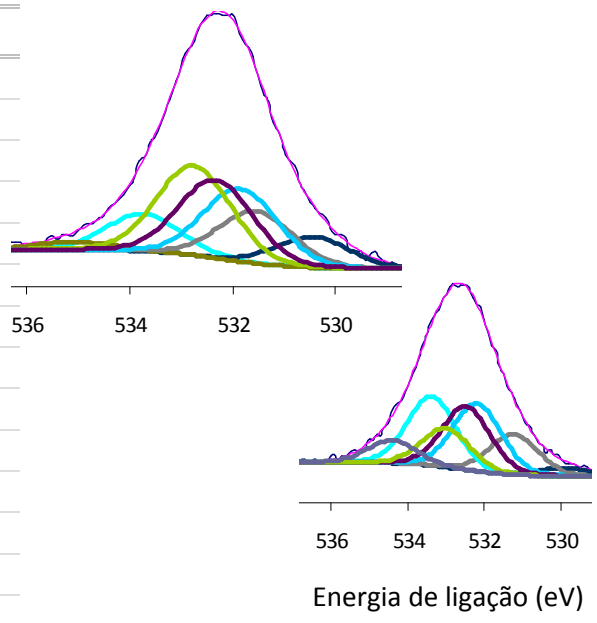
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	200.496	990.491	1.657
	2	199.451	884.851	1.657
	3	198.533	693.642	1.657
	4	197.617	630.115	1.657
Down		≈ 200	Intensidade (ms)	
		≈ 198.5	10 *vs* 100/2000	



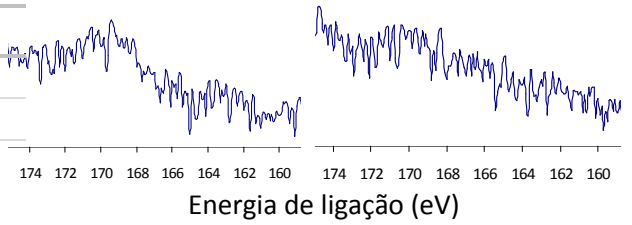
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	535.043	748.049	1.693
	2	533.736	3510.909	1.693
	3	532.751	8394.981	1.693
	4	532.330	7338.165	1.693
	5	531.842	6822.900	1.693
	6	531.544	4883.042	1.693
	7	530.449	2848.245	1.693
Down	1	534.409	1787.087	1.492
	2	533.377	5478.363	1.492
	3	532.991	3083.249	1.492
	4	532.469	4999.683	1.492
	5	532.179	5351.329	1.492
	6	531.234	3208.719	1.492
	7	529.897	675.879	1.492



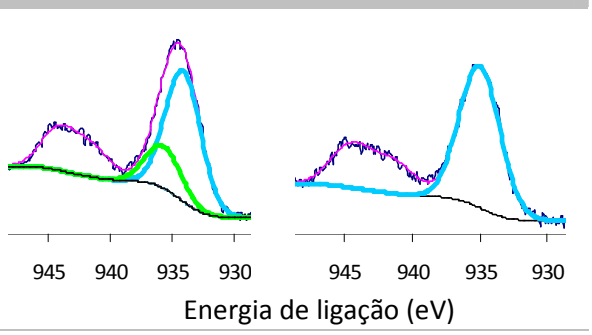
S $2p_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Intensidade (ms)
Up		≈ 170	100/2000
		≈ 163	
Down		≈ 170	100/2000



Cu $2p_{3/2}$= 933.6 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	935.693	9760.897	3.376
	2	934.070	30319.190	3.376
Down	1	934.990	24897.210	3.530



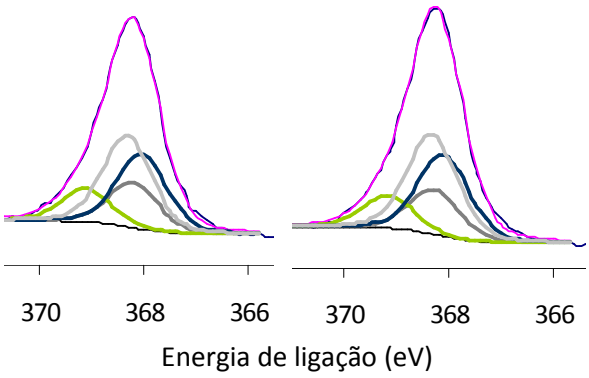
Os espetros selecionados para modelação foram os da prata (Ag 3d), do cloro (Cl 2p), do oxigénio (O 1s), do enxofre (S 2p) e do cobre (Cu 2p). A comparação do espetro Ag 3d do CL4Sp com o do CP4Sp permite constatar uma diferença em termos de produtos de corrosão; não quanto à natureza das espécies, mas, claramente, quanto à sua participação. Identificados foram o $AgCl_2^-$, o AgCl e os óxidos Ag_2O e Ag_2O_2, mas as áreas relativas ao seu contributo para o pico na liga são, globalmente, dez vezes menores na superfície virada para cima e, na virada para baixo, mais de cinquenta vezes, com exceção para o Ag_2O_2, cuja variação se mantém no mesmo índice. Tais resultados correlacionam-se bem com os de LSV (Fig. 5.39) e com as percentagens atómicas da Tabela 5.16.

Quanto aos produtos de corrosão do cobre, na superfície virada para baixo, a 934.990 eV no espetro do Cu 2p, o domínio é do $Cu(OH)_2$. Na superfície virada para cima, reconhece-se a presença do trihidroxicloreto, $3Cu(OH)_2{\cdot}CuCl_2$, com o $Cu(OH)_2$ a reduzir a sua energia para os 934.070 eV e o $CuCl_2$ a manifestar-se aos 935.693 eV no Cu 2p e aos 199.451 eV no Cl 2p, muito próximas das indicadas por Vasquez (1993b); 934.7 eV Cu 2p e 198.9 eV Cl 2p, mas a uma FWHM de 2.0 e 1.5, respetivamente. A existência de tais espécies reflete a presença de iões cloreto, a cuja ação o ML4Sp (Tabela 5.24) é menos vulnerável.

Tabela 5.24 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador ML4Sp, em ambas as superfícies.

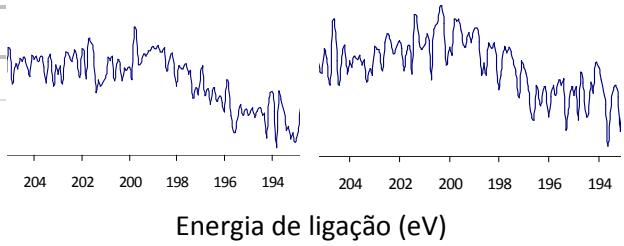
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.131	4370.670	1.124
	2	368.321	11921.040	1.124
	3	368.204	5979.278	1.124
	4	368.042	9886.169	1.124
Down	1	369.168	6623.218	1.152
	2	368.320	20217.500	1.152
	3	368.284	9169.236	1.152
	4	368.102	16749.880	1.152



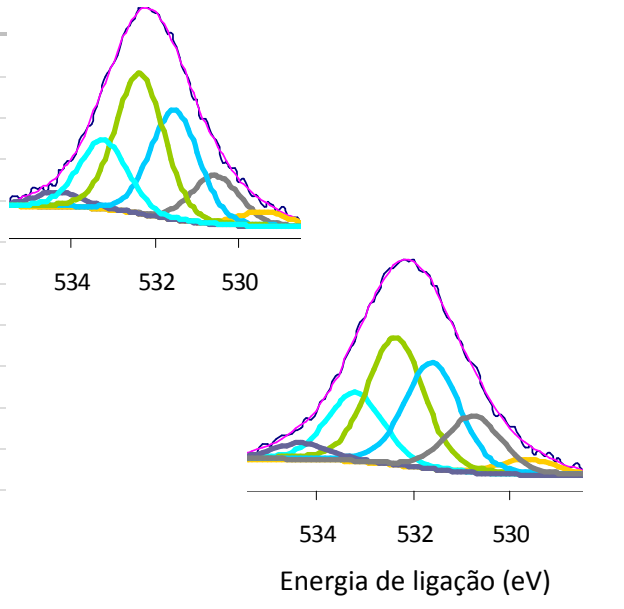
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Intensidade (ms)
Up		≈ 199	10/2000
Down		≈ 200	100/2000



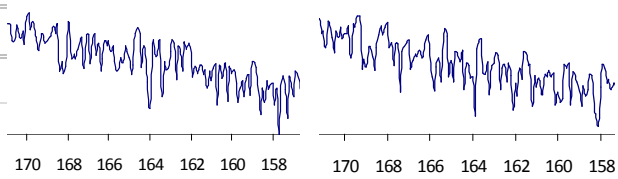
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	534.327	1082.950	1.364
	2	533.239	5078.246	1.364
	3	532.365	10379.520	1.364
	4	531.535	8096.535	1.364
	5	530.552	3571.789	1.364
	6	529.430	1094.227	1.364
Down	1	534.289	1299.218	1.351
	2	533.193	5433.940	1.351
	3	532.356	10079.330	1.351
	4	531.601	8434.252	1.351
	5	530.754	4470.092	1.351
	6	529.658	1237.151	1.351



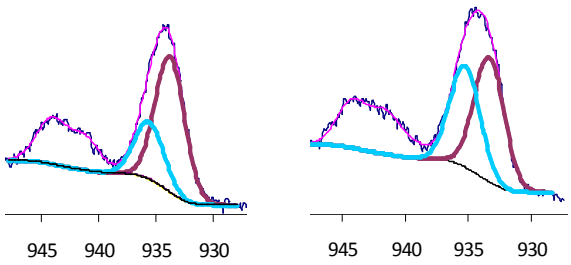
S $2p_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al*. 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Intensidade (ms)
Up		≈ 162-5	100/2000
Down			100/2000



Cu $2p_{3/2}$= 933.6 eV (MOULDER *et al*. 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	935.562	12771.560	3.041
	2	933.728	30232.850	3.041
Down	1	935.251	18436.320	2.819
	2	933.312	22661.350	2.819



De facto, os espetros Cl 2p e S 2p do ML4Sp, ilustram bem o efeito de maior proteção do contexto de vitrina face aos contaminantes atmosféricos do exterior. Ainda assim, devido ao tipo de ventilação e taxa de renovação do ar, associadas ao índice de HR, é possível detetar o clorocomplexo da prata, $AgCl_2^-$, mais abundante na superfície virada para baixo, onde a espessura das monocamadas de água adsorvida é maior. O tipo e sistema de iluminação no interior da vitrina também não é alheio a esta situação, exercendo a sua influência na redução da espessura das monocamadas de água na superfície virada para cima.

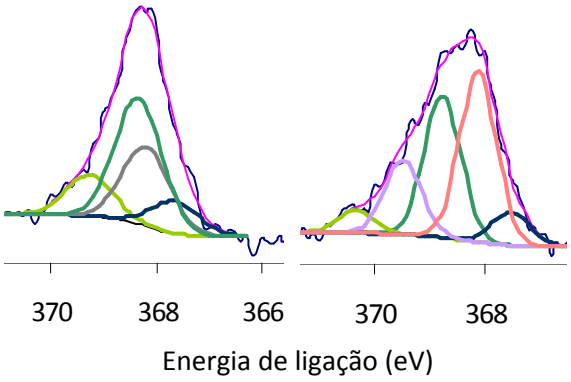
Situação paralela se verifica nos produtos de corrosão do cobre. Identifica-se o $Cu(OH)_2$ e o CuO em ambas as superfícies, mas com participações diferenciadas; similar na superfície virada para baixo, mas com domínio do CuO na virada para cima. As suas energias de ligação estão em sintonia com as dos ensaios laboratoriais, embora as do $Cu(OH)_2$ estejam mais próximas da do padrão de Biesinger *et al*. (2010) e de Yohai *et al*. (2011), 935.2 eV.

A proteção da vitrina associada à presença do Cu resultou na deteção de Ag°, indicando a inibição da sua corrosão, o que não ocorre após exposição anual na capela (Tabela 5.25).

Tabela 5.25 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador CL52, em ambas as superfícies.

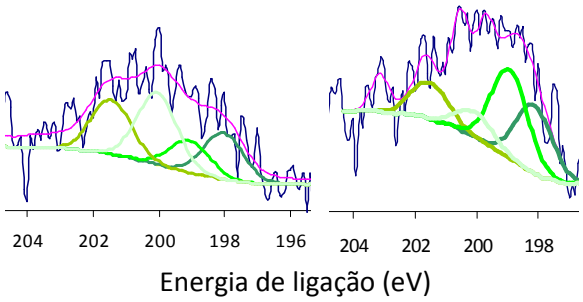
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.266	496.306	1.047
	2	368.340	1510.480	1.047
	3	368.199	957.279	1.047
	4	367.657	386.663	1.047
Down	1	370.335	238.216	0.792
	2	369.482	786.162	0.792
	3	368.763	1484.505	0.792
	4	368.115	1799.918	0.792
	5	367.518	357.740	0.792



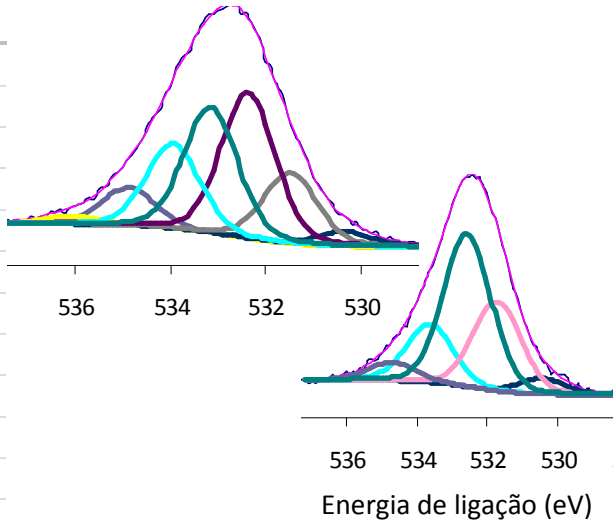
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	201.438	442.772	1.430
	2	200.050	579.609	1.430
	3	199.067	260.990	1.430
	4	198.030	376.827	1.430
Down	1	201.525	246.143	1.391
	2	200.052	168.767	1.391
	3	198.925	594.173	1.391
	4	198.135	453.606	1.391



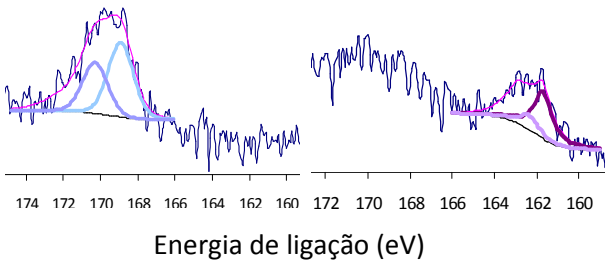
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	536.059	750.010	1.322
	2	534.869	3323.499	1.322
	3	533.940	7486.565	1.322
	4	533.150	11136.910	1.322
	5	532.366	12931.200	1.322
	6	531.492	6263.878	1.322
	7	530.362	1269.448	1.322
Down	1	534.708	1862.548	1.588
	2	533.647	6003.602	1.588
	3	532.575	15760.220	1.588
	4	531.726	9243.920	1.588
	5	530.465	1635.363	1.588



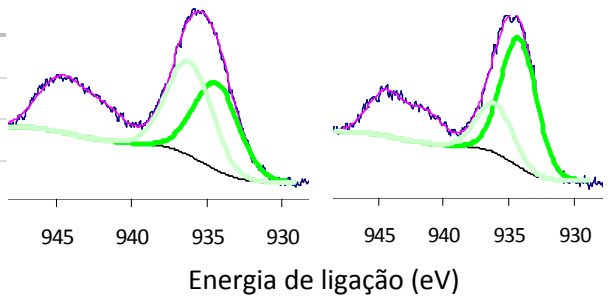
S $2p_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	170.299	788.295	1.608
	2	168.916	1154.816	1.608
Down	1	162.364	212.704	1.034
	2	161.700	682.241	1.034



Cu $2p_{3/2}$= 933.6 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	936.180	22475.380	3.497
	2	934.365	20759.680	3.497
Down	1	936.070	9522.312	3.199
	2	934.198	24806.790	3.199



De realçar que a acumulação de tempo de exposição não corresponde diretamente a uma acumulação da participação dos produtos de corrosão da prata. Pelo contrário, o espetro Ag 3d do amostrador CL52 regista a sua menor quantidade, relativamente ao CL4Sp. Exceção para o Ag_2O_2, cuja participação se mantém reduzida e sem grandes alterações.

Se no CP52 os sulfocompostos apareceram em ambas as superfícies, no CL52, detetam-se apenas na virada para baixo: o AgHS a 369.482 eV no Ag 3d e 162.364 eV no S 2p; o Ag_2S a 161.700 eV no S 2p, não se tendo resolvido a sua energia relativamente à do Ag_2O, no Ag 3d.

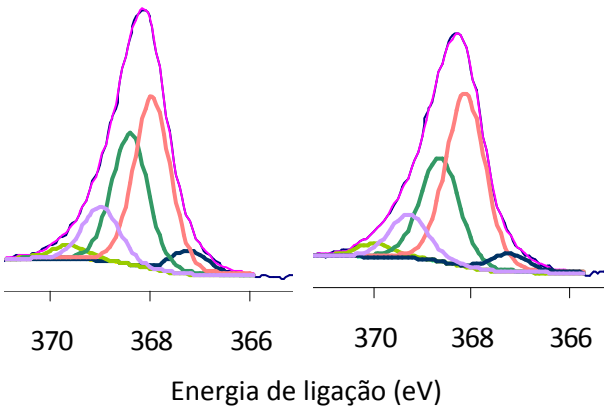
No espetro S 2p da superfície virada para cima, o domínio é dos sulfatos, praticamente ausentes da virada para baixo, onde dominam os sulfuretos de prata. Ponderando o conjunto dos resultados, propõe-se que, na superfíce virada para baixo, contando com a menor participação das partículas de cloretos, os sulfatos possam ter tido capacidade para servir de fonte de S à formação dos sulfuretos de prata. Há, no entanto, necessidade de investigação dedicada a este aspeto, de modo a (in)validar a hipótese colocada.

As energias de ligação detetadas no espetro do Cu 2p apontam apenas para o domínio do cloreto cúprico; em solução e na forma do complexo, $CuCl_2^-$, e no seu estado sólido, $CuCl_2$. São coerentes com as energias obtidas nos ensaios laboratoriais para o $CuCl_2^-$ e com as indicadas por Vasquez (1993b) para o $CuCl_2$. A sua diferente participação relaciona-se bem com o observado no espetro do Cl 2p, indicando maior abundância do $CuCl_2^-$ na superfície virada para cima, tal como acontece com o $AgCl_2^-$, o que é coerente com a maior participação da água adsorvida à mesma superfície, visível no espetro do O 1s. O facto de só serem detetadas as energias destes compostos de cloro indica que serão os constituintes principais das camadas mais superficiais dos produtos de corrosão do cobre. Estarão sobrepostos aos hidróxidos/óxidos, envolvendo-os e numa fase inicial de sua transformação em hidroxicloretos. O perfil do pico satélite corrobora o contexto e é diferente do apresentado pelo espetro Cu 2p do amostrador ML52 (Tabela 5.26), onde se deteta o CuO.

Tabela 5.26 – Energias de ligação obtidas a partir da modelação de espetros de XPS de alguns elementos identificados no amostrador ML52, em ambas as superfícies.

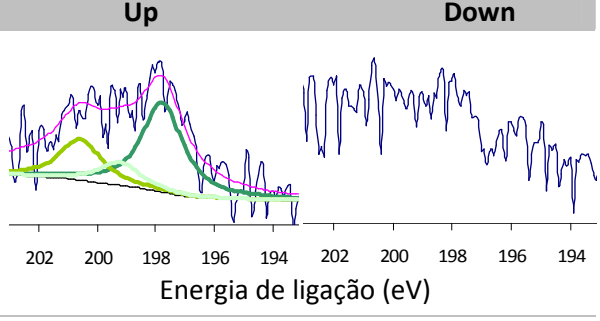
Ag $3d_{5/2}$ = 368.3 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	369.658	1242.259	0.865
	2	368.993	4940.211	0.865
	3	368.398	11951.430	0.865
	4	367.948	15798.810	0.865
	5	367.209	2212.402	0.865
Down	1	369.946	1024.531	0.938
	2	369.270	3583.778	0.938
	3	368.639	8544.032	0.938
	4	368.111	14164.170	0.938
	5	367.225	1493.803	0.938



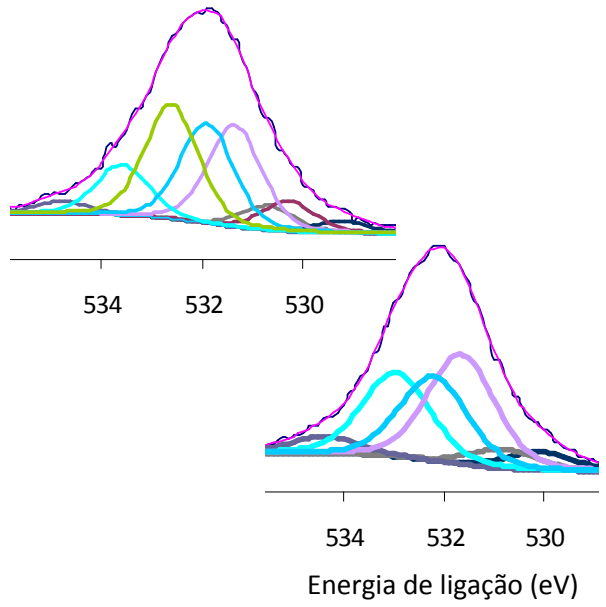
Cl $2p_{3/2}$ = 198.5 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	200.571	657.676	1.696
	2	199.213	374.102	1.696
	3	197.759	1442.834	1.696
Down		≈ 200	Intensidade (ms)	
		≈ 198-9	10 *vs* 100/2000	



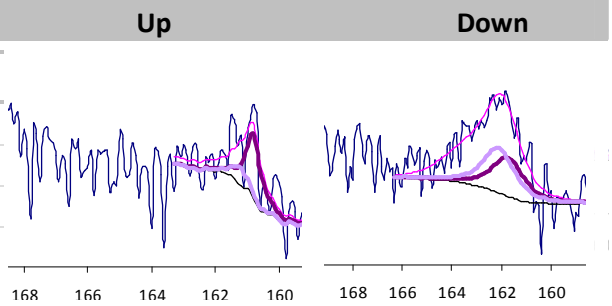
O 1s = 531.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	534.757	857.492	1.239
	2	533.567	3532.763	1.239
	3	532.602	8020.076	1.239
	4	531.909	7002.235	1.239
	5	531.358	7118.766	1.239
	6	530.696	1708.683	1.239
	7	530.296	2110.456	1.239
	8	529.252	815.166	1.239
Down	1	534.363	1235.123	1.597
	2	532.953	6084.131	1.597
	3	532.198	6087.721	1.597
	4	531.651	7903.843	1.597
	5	530.817	1394.162	1.597
	6	530.086	1298.755	1.597



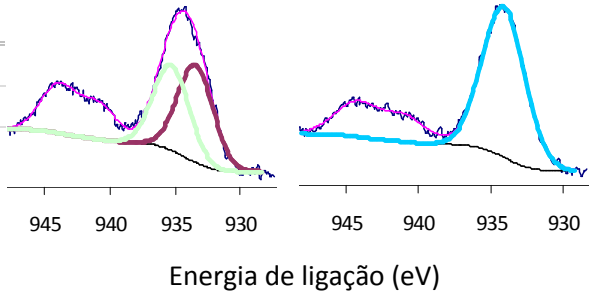
S 2p$_{3/2}$= 164.0 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	161.230	74.038	0.549
	2	160.806	272.781	0.549
Down	1	162.109	673.756	1.528
	2	161.729	590.309	1.528



Cu 2p$_{3/2}$= 933.6 eV (MOULDER *et al.* 1995)

Face	Pico	Posição (eV)	Área	FWHM (eV)
Up	1	935.278	19298.680	3.223
	2	933.427	22015.000	3.223
Down	1	934.122	31288.920	3.456



Nos espetros Cu 2p do ML52, a energia de ligação do pico 2, a 933.427 eV, na superfície virada para cima, permite a identificação do CuO, estando próxima da aferida nos ensaios laboratoriais. Porém, a energia associada ao pico 1 (935.278 eV) fez suscitar dúvidas quanto

à possibilidade de corresponder ao acetato de cobre (MOULDER *et al*., 1995: 220), considerando o contexto de construção da vitrina, potencial emissor de ácido acético e a possibilidade de formação do acetato a partir do hidróxido de cobre (CANO *et al*., 2001a e 2001b), identificado na superfície virada para baixo, a 934.122 eV. Não obstante, a hipótese foi afastada atendendo a que: (i) em SEM, não foram observados vestígios de corrosão em forma de formigueiro, associados à formação do acetato de cobre (NOTOYA, 1993; BASTIDAS, CAYUELA & BASTIDAS, 2006); (ii) os espetros EDS das várias espécies analisadas exibem picos de C muito semelhantes entre si e com intensidades reduzidas para serem consideradas acetatos; (iii) o espetro XPS do Cl 2p permite a deteção de espécie que aponta para um clorocomposto de cobre; a 199.213 eV. A partir dos padrões obtidos por Vasquez (1993a e b) não se considera tratar-se da presença de CuCl, a 198.8 eV (FWHM 1) no Cl 2p e 932 eV no Cu 2p (FWHM 1.25), mas sim do $CuCl_2$ e, em conformidade com os resultados de SEM-EDS, dissolvido em eletrólito, na forma do seu complexo.

Assim, considera-se que os espetros Cu 2p das duas superfícies do amostrador ML52 representarão o que se considera serem potenciais fases prévias à observada no CP52, se colocada a alteração do cobre em termos simples, lineares e sequenciais. A superfície virada para baixo, contando com maior participação da água adsorvida, visível no O 1s, e proteção relativa à presença dos iões cloreto, observável no Cl 2p, é domínio do $Cu(OH)_2$, enquanto a virada para cima revela já a sua transformação em CuO e a presença do $CuCl_2^-$.

Os produtos de corrosão da prata, no Ag 3d, têm participações cerca de dez vezes superiores aos presentes no CL52. O AgHS e o Ag_2S são detetados em ambas as superfícies, em coerência com o resultado da modelação do espetro S 2p, onde é residual a presença de sulfatos. No do Ag 3d, permanece a dificuldade de resolução entre o Ag_2S e o Ag_2O.

Ao contrário da tendência observada nos amostradores em Ag 999‰ para um aumento da energia de ligação dos produtos de corrosão da Ag em função do aumento da sua participação, quando presentes cloro e sulfocompostos (MP52), as mesmas espécies presentes nos amostradores em Ag 925‰ manifestam, no mesmo contexto, tendência oposta, isto é, para uma diminuição da energia a si associada (ML52).

5.6 Considerações

A elevada complexidade inerente aos estudos de caso em espaços não controlados ambientalmente é comprovada. Ventilados naturalmente, os contextos de estudo da Capela do Santíssimo Sacramento e da principal vitrina da Sala do Tesouro-Museu refletem uma realidade territorial associada à localização de grande parcela do património cultural histórico edificado e uma política de intervenção comum em termos de musealização desse tipo de espaços. As suas realidades podem, assim e na medida do adequado, ser extrapoladas.

Em termos ambientais, é possível verificar que a temperatura mínima média da cidade tende a aumentar face a séries climatológicas de referência e a HR tende a reduzir-se. O sistema de construção da catedral é, no entanto, eficiente na manutenção de condições termohigrométricas de geral estabilidade ao longo dos ciclos das estações do ano; temperaturas médias/baixas, HR globalmente estáveis, mas sempre elevadas. Entre si, os espaços demonstram diferenças inerentes à sua localização no edifício, acesso e decoração; em média, a vitrina sempre mais quente, ≈ 1 °C, e menos húmida, ≈ 5%, relativamente à capela.

A qualidade do ar da cidade mostra tendência para melhorias, no que diz respeito ao SO_2. Porém, mantêm-se elevadas as concentrações de espécies oxidantes, NOx e O_3, e de partículas. Não são monitorizadas as concentrações de compostos de enxofre no seu estado reduzido, mas sabe-se da sua origem maioritária no oceano, para além da queima de biomassa e do trânsito motorizado, e da sua influência na formação de ácidos e partículas de sulfato. Não obstante a elevada altitude a que se encontra e a relativa proteção da ação direta do trânsito, por ordenamento urbano, a catedral sofre importantes reflexos da qualidade do ar exterior e das suas diferenças sazonais. Embora com concentrações elevadas durante todo o ano, é de salientar a maior abundância, na primavera e verão, de O_3, compostos de enxofre no estado reduzido, hidrocarbonetos e sulfatos e, no outono e inverno, de NOx, CO, sulfatos e sal marinho.

O intenso trabalho de investigação usando diversas técnicas de análise para amostradores

em Ag 999‰ e em Ag 925‰ permitiu comprovar que o seu processo de corrosão é influenciado quer pelos poluentes atmosféricos quer pelas condições termohigrométricas, sendo sensível às alterações sazonais. Os amostradores em Ag 925‰ mostraram-se sempre mais reativos do que os em Ag 999‰.

De realce, a formação abundante de, sempre escuros, óxidos de prata(I) e (I, III), óxidos de cobre(I) e óxidos e hidróxidos de cobre(II), potenciada, nos períodos mais quentes da primavera e do verão, pela concentração de O_3, e no outono e inverno, pela de NO_2 e pelos níveis ainda mais elevados de HR. A exercer a sua constante influência no processo de corrosão, a presença de partículas. Destaque para as de sulfatos, promotoras da formação de óxidos de cobre, e para as de cloreto de sódio, conduzindo à formação de cloretos de prata e de cloretos e hidroxicloretos de cobre. O cenário é bem percetível quando comparados os contextos de exposição na capela e dentro da vitrina. Aqui, onde o acesso das partículas de sais marinhos é mais restringido pela parede em vidro, o domínio é dos óxidos. Favorecida a reação com o abundante O_3 presente, as superfícies advêm escuras, de forma mais acentuada nas suas superfícies viradas para cima, o que não se distingue macroscopicamente, mas é denunciado analiticamente, em especial por colorimetria. Relacionar-se-á com reações sinérgicas de fotossensibilidade às radiações eletromagnéticas emitidas pelo sistema de iluminação instalado dentro da vitrina e com a temperatura, mais elevada, da superfície.

Presentes nas superficies, as partículas salinas evidenciam bem a sua sensibilidade à HR, mostrando-se mais ativas quando são atingidas as suas HR críticas, deliquescendo, formando complexos e aumentando a viscosidade e espessuras dos filmes de água adsorvida à superfície, em sintonia com Leygraf & Graedel (2000: 65) e Cole *et al*. (2004), o que se constata acontecer com mais significado, naturalmente, no inverno e na capela. Alterações à espessura desta camada de eletrólito dependem das flutuações termohigrométricas e afetam uma série de processos, como o transporte de massa de oxigénio dissolvido, a acumulação de produtos de corrosão ou a hidratação de iões metálicos dissolvidos. Nos amostradores, são visíveis as transformações químicas e a formação de produtos de corrosão decorrentes destas alterações, especialmente nos períodos de transição de maior

para menor HR, em que a secagem do eletrólito conduz ao aumento da concentração de espécies, à diminuição do pH e consequente dissolução do metal.

Os aglomerados de partículas concedem diferentes propriedades aos eletrólitos formados e, na mesma superfície, dão origem a produtos de corrosão diferenciados na natureza e/ou na forma, dependendo das espécies envolvidas e da sua concentração. Neste contexto e no caso da fase cobre, embora os eletrólitos possuam iões sulfato e cloreto, não foram detetados sulfatos de cobre na cápsulas formadas, por picada, à superfície, nem estas possuem a sua morfologia típica, descrita por Mankowski, Duthil & Giusti (1997), pelo que a concentração de cloreto será dominante. A concentração de NaCl terá também contribuído para uma taxa de corrosão menor do que aquela que a presença conjunta de SO_2 e elevada quantidade de O_3, a percentagens de HR igualmente elevadas, fazia prever, em harmonia com os resultados de Strandberg & Johansson (1998).

O acetato de cobre não foi detetado, embora a sua presença fosse potencialmente esperada, em especial no contexto de vitrina, dado o seu sistema de construção. O revestimento têxtil aplicado ao suporte em MDF, usado maioritariamente sem cortes, associado à elevada taxa de renovação do ar poderão ter influência benéfica na adsorção/diluição dos vapores de ácidos orgânicos eventualmente emitidos. No entanto, considera-se que o risco de dano por parte de ácidos orgânicos continua a existir, embora possa provir de outra fonte, uma vez que se sabe, por Weschler & Shields (1999) e Koch *et al*. (2000), que, em espaços de interior, o O_3 reage com uma série de monoterpenos (α-pineno, β-pineno, limoneno, por exemplo), dando origem a ácidos carboxílicos e a aerossóis orgânicos secundários. Estes, embora detetados, não foram analisados de forma a obter a sua caraterização. Poderão ou não advir desta reação de ozonólise. Não obstante, os resultados de Evtyugina *et al*. (2013) quanto à emissão de terpenos durante os incêndios florestais e a permeabilidade dos espaços à infiltração de partículas aconselham à sua ponderação e integração em política de gestão de risco, atendendo à sua sazonalidade e potencial acumulação ao longo do tempo.

As reações, mais rápidas no início e resultantes de exposição às quatro primeiras semanas

de cada estação do ano, tendem a desacelerar com o tempo e, em termos macroscópicos, as alterações de cor dos amostradores expostos durante 52 semanas não se manifestam muito díspares das alterações dos seus correspondentes expostos por apenas 4. À escala microscópica, por SEM, é possível constatar que se encontram até globalmente mais limpos de partículas depositadas, o que se relacionará com questões de ventilação, fonte de turbulência e de sua ressuspensão, associadas às monocamadas de água adsorvida, à força de adesão, capilar, por si exercida e à sua capacidade de dissolução.

Sujeitos a um ciclo anual das quatro estações do ano e recolhidos no final do inverno/início de nova primavera, estes amostradores demonstram o resultado do processo de dissolução quer de partículas quer de produtos de corrosão, da supersaturação de pares iónicos na camada líquida e da sua precipitação numa fase sólida. De facto, todos apresentam, embora de forma diferenciada entre si, cloro complexos de Ag; $AgCl_2^-$ e AgCl. No entanto, apresentam muito menor índice de cristalinidade, relativamente aos expostos durante 4 semanas, em favor do de coalescência e disseminação pelas superfícies.

Foi necessária esta exposição prolongada por 52 semanas para se identificarem os primeiros vestígios da presença de sulfuretos de prata, AgHS e Ag_2S, mais significativos no contexto de vitrina; aqui, no amostrador em Ag 925‰, ML52 e, neste, na superfície virada para cima. Ao contrário, na capela, foi o amostrador em Ag 925‰, CL52, que apresentou a menor proporção de sulfuretos de prata e restrita à sua superfície virada para baixo, não se detetando vestígios na sua superfície virada para cima. Considera-se que este cenário refletirá a realidade das superfícies visíveis do retábulo do Santíssimo Sacramento da Eucaristia, em diferentes ligas de Ag:Cu e corrobora, em perspetiva, os resultados obtidos na caraterização dos produtos de corrosão aí presentes, onde se detetou a presença de cloretos de prata, mas não a de sulfuretos de prata.

Não foram detetados indícios de formação de sulfuretos de cobre e, no que diz respeito à formação dos sulfuretos de prata detetados, não é claro o mecanismo a si conducente. Os contextos em que são identificados tendem a apontar para a sua associação à presença de sulfatos de amónio em deliquescência, aparentemente em aglomeração com os de sódio.

Pelos estudos de Lobnig *et al.* (1993, 1994 e 2003), sabe-se que as partículas de sulfato de amónio influenciam a corrosão do cobre, causando a formação do complexo $Cu(NH_3)_2^+$, que se transforma em sulfatos que, por sua vez, se decompõem para formar Cu_2O. No entanto, as experiências de Zhang *et al*. (2000) resultam na formação de Ag_2O e Ag_2S, sumariamente, conforme: (i) o enxofre elementar dissolvido em solução de NaOH desproporciona para iões S^{2-} e SO_3^{2-}, dando origem a um polissulfureto (5.10 - 11); (ii) a sua combinação com solução complexa de prata (5.12) origina a sua precipitação como sulfureto (5.13).

$$3S + 6OH^- \leftrightarrow 2S^{2-} + SO_3^{2-} + 3H_2O \quad (5.10)$$

$$S^{2-} + (x - 1)S \leftrightarrow S_X^{2-} \quad (5.11)$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O \quad (5.12)$$

$$S_X^{2-} + Ag^+ \rightarrow Ag_2S\downarrow + (x - 1)S \quad (5.13)$$

A partir das observações de Graedel *et al*. (1985), relativas ao interesse em experimentar reações entre a amónia e o sulfureto de hidrogénio e o de carbonilo, e destes resultados de Zhang *et al*. (2000), considera-se plausível colocar a hipótese de reações similares poderem, eventualmente, ter ocorrido nos contextos de estudo, em que os aglomerados de sulfatos de amónio e de sódio se terão constituído como potenciais fornecedores de enxofre e indutores da formação do complexo de diamina-prata para, no final, promover a precipitação de sulfureto de prata. A influência do catião amónio no pH da solução, poderá ser importante para se reunirem as condições necessárias às potenciais reações de coordenação entre a prata e o ião sulfureto ou, eventualmente, entre o ião hidrogenossulfureto.

Este projeto académico de investigação aplicada, na forma de tese, pretendeu contribuir para um melhor entendimento do processo de corrosão atmosférica conducente ao escurecimento dos artefactos em prata pura (Ag 999‰) e na sua liga conhecida como prata portuguesa ou esterlina (Ag 925‰). Globalmente, pretendeu proporcionar informação útil e agilizadora da tarefa de gerir, de forma integrada, o risco de dano e de conservar preventivamente, aos profissionais dedicados ao setor. Para isso, recorreu a materiais de natureza idêntica aos artefactos e adotou uma abordagem combinando várias técnicas de monitorização, exame e análise, em que a SEM-EDS, a LSV e a XPS se confirmaram poderosas e complementares. O estudo revestiu-se de grande complexidade, dado o número elevado de variáveis potencialmente influenciadoras do processo. Fator de dificuldade acrescida foi o facto de não se terem encontrado estudos paralelos, nem informação significativa em relação à liga Ag 925‰, o que, noutra perspetiva, conferirá maior originalidade e utilidade ao trabalho desenvolvido.

Os ensaios laboratoriais em atmosferas controladas, produzindo amostras de controlo, foram de crucial importância. Embora em condições de reação acelerada, a dose de exposição à atmosfera de NaCl não se desviou da realidade nem a de H_2S, não obstante esta ser substancialmente superior às normais concentrações encontradas em ambientes naturais de exterior e interior. Sendo a sulfidação do cobre e da prata uma função da exposição total, permitiu a definição de energias associadas às espécies sem grandes problemas de resolução. Nos ambientes artificiais de laboratório, o conjunto de produtos de corrosão produzido e referenciado consistiu: (i) para a prata, no AgOH, Ag_2O, $AgCl_2^-$, AgCl, AgHS e Ag_2S; (ii) para o cobre, no Cu_2O, $Cu(OH)_2$, CuO, $CuCl_2^-$, Cu_2S e CuS.

Nos ambientes naturais estudados, os amostradores passivos comprovaram a sua elevada simplicidade de utilização e eficiência, quer na recolha de partículas, no caso dos adesivos, quer na mimetização da reatividade e produtos de reação resultantes da interação dos

metais e ligas com o meio ambiente, no caso dos metálicos, contribuindo, de facto, para um melhor entendimento relativo a alguns comportamentos. A gestão integrada dos resultados obtidos através da sua análise possibilitou a definição de um conjunto de energias relacionadas com as espécies detetadas, facilitando a sua identificação em contextos similares. Não deixaram de se verificar desvios associados tanto à presença do cobre na liga e à do cloro e do enxofre nas superfícies, como à quantidade da espécie, ao seu estado físico, estádio de crescimento, índice de cristalinidade e grau de hidratação. Registaram-se, ainda, problemas de deteção e de resolução, alguns ultrapassados pela estratégia multianalítica, outros não. O conjunto dos produtos de corrosão identificados consistiu: (i) para a prata, no Ag_2O, Ag_2O_2, $AgCl_2^-$, AgCl, AgHS e Ag_2S; (ii) para o cobre no Cu_2O, $Cu(OH)_2$, CuO, CuCl, $CuCl_2^-$, $CuCl_2$, $Cu_2Cl(OH)_3$ [ou $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$].

Perspetivando-se o uso dos amostradores metálicos como sensores de aviso precoce, confirma-se que a sua reatividade faculta informação preciosa quanto a contextos potencialmente causadores de dano, sendo boas ferramentas de gestão de risco. Neste caso e considerando o ambiente de exposição na vitrina, teria sido útil o recurso complementar a amostradores em chumbo para melhor aferição da emissão de ácidos carboxílicos, contribuindo para mais rápido esclarecimento das dúvidas surgidas quanto à presença de acetato de cobre.

Apesar de macroscopicamente não serem percecionadas, as subtis alterações de brilho e cor dos amostradores metálicos são claramente detetadas através do recurso a ferramentas relativamente simples e acessíveis aos profissionais do setor, podendo constituir-se como alternativas razoáveis a equipamento sofisticado e de muito elevado custo. Fala-se da colorimetria *tristimulus* com base numa câmara fotográfica digital associada ao programa Adobe Photoshop®, explorando o sistema colorimétrico CIELab. Desde que garantida a constância das condições de iluminação e registo, o método proporciona resultados que se correlacionam globalmente bem com os resultados analíticos obtidos pelas outras técnicas usadas. Para além de muito útil no desenvolvimento da tarefa de previsão de risco, poderá ser uma excelente ferramenta de auxílio à inspeção e monitorização de estados de

conservação dos artefactos; tarefas cuja implementação sistemática urge assegurar, no sentido de suportar/auxiliar a tomada de decisões estratégicas de intervenção.

Do processo de corrosão da Ag 999‰ e da Ag 925‰ em espaços culturais ventilados naturalmente, sobressai o facto de que é influenciado pelas condições sazonais atmosféricas termohigrométricas e de qualidade, quer do ar exterior que se infiltra pelo sistema de ventilação e ao ritmo da abertura de portas quer do interior, condicionado por ele, pelos materiais de construção/decoração, pelo ambiente luminoso, pelos frequentadores dos espaços e pelos seus sistemas de manutenção. A Ag 925‰ mantém o seu padrão de comportamento, de reação mais precoce e acentuada face à Ag 999‰, dada a maior sensibilidade e reatividade da fase cobre pois, do ponto de vista da fase prata, o seu índice de alteração é menor do que o apresentado pela Ag 999‰.

Em termos cinéticos, o processo de corrosão tende a reduzir a sua velocidade com o tempo. As heterogeneidades da superfície facilitam o seu desencadeamento. No entanto, uma exposição prolongada conduz à formação de produtos de corrosão com menor índice de cristalinidade, mas maior disseminação pela superfície, tendendo à formação de camada compacta, que as minimiza e colmata porosidades.

A formação de óxidos e hidróxidos é favorecida pelas condições de elevada HR e pelos ambientes oxidantes, em que as elevadas concentrações de O_3 e NO_2 têm, certamente, uma grande influência. É predominante nos contextos onde a competição com os iões cloreto é menor, isto é, dentro da vitrina e, na capela, nas superfícies viradas para baixo. Onde a concentração desses iões é grande, na capela e nas superfícies viradas para cima, os cloretos e hidroxicloretos predominam. Os sulfuretos, de prata, só são detetados após exposição de 52 semanas, com maior significado nos amostradores em Ag 999‰, tendencialmente em contextos onde os iões cloreto não são dominantes, isto é, dentro da vitrina e, na capela, na superfície virada para baixo, em associação a partículas de sulfatos de amónio e de sódio.

Globalmente, o processo de corrosão é dominado pela presença e pelas reações de partículas. Os hidrocarbonetos, aglutinadores de variadas espécies químicas, favorecem o

seu contacto e interação com as superfícies, onde facilmente se fixam, mesmo nas faces viradas para baixo. As partículas salinas, sais marinhos e sulfatos, manifestam-se as mais indutoras de formação de produtos de corrosão. Sensíveis às condições termohigrométricas, as suas mudanças de fase são função das suas HR de equilíbrio e são cruciais para o processo. O maior índice de dano ocorre nos períodos de transição de maior para menor percentagem de HR, quando as concentrações de todos os reagentes se tornam ótimas para a dissolução do metal. Assim, quanto maior a permeabilidade à sua infiltração, como no caso dos edifícios ventilados naturalmente, e mais elevado o número de transições, que depende das flutuações termohigrométricas, maior será a taxa de corrosão.

A composição das partículas e seus aglomerados é heterogénea, naturalmente caprichosa e reflete as suas fontes e o caso em estudo não constitui exceção. A sua localização e dinâmica antropogénica em que se insere fazem sobressair o oceano e o trânsito automóvel como principais fontes de matéria particulada. Se é expectável que as fontes antropogénicas venham a ser, progressivamente, controladas por força legislativa de políticas de controlo da qualidade do ar, é igualmente expectável que nada possa ser feito para controlar as fontes naturais, cuja influência tenderá para ser mais significativa, atendendo às alterações climáticas. Nesse sentido, considera-se importante uma revisão da política de monitorização ambiental, de modo a equacionar quer os componentes gasosos, como os compostos de enxofre no seu estado reduzido, quer os particulados emitidos pelo oceano.

Inerente à perspetiva das alterações climáticas, a questão da transição dos sais e suas implicações para o património cultural, com especial interesse pelo metálico (TIDBLAD, 2012), tem sobressaído pela sua importância em crescendo e é considerada um exemplo da climatologia do património, um conceito desenvolvido por Brimblecombe (2010) que enquadra o estudo dos parâmetros ambientais que afetam os materiais de suporte ao património cultural, em ambientes de exterior e de interior. Estes parâmetros diferem dos tipicamente considerados, como a HR e a temperatura, pelo enfoque nos ciclos e nas combinações de parâmetros que se relacionam com o dano material. Assim, as transições dos sais e os seus pontos de equilíbrio começam a ser usados em tentativas de previsão do

seu dano na Europa do século XXI, tendo como indicadores os tipos climáticos de Köppen-Geiger.

Se a influência dos cloretos no processo de corrosão da Ag 999‰ e Ag 925‰ é clara, o mesmo não se pode dizer da revelada pelos sulfatos, particularmente os de amónio, pelo que o seu estudo se reveste de grande interesse, em especial em sinergia com os de sódio e/ou com os cloretos.

Atendendo às caraterísticas do tecido museológico nacional, grande parte instalado na faixa costeira e em edifícios históricos ventilados naturalmente, considera-se que as jovens políticas de conservação preventiva ganhariam maior sustentabilidade se assumissem estratégias de gestão ambiental, recorrendo à dosimetria, atendendo às sensibilidades específicas dos materiais e à sua própria climatologia. Se neste tipo de edifício se torna difícil o controlo das condições climatológicas, maior investimento deverá ser feito no controlo da qualidade do ar. Neste caso, paralelamente a uma seleção mais criteriosa dos materiais de construção/decoração/manutenção dos espaços, deverão ser implementadas ajustadas estratégias de manutenção preventiva dos artefactos, evitando/removendo a deposição de partículas, especialmente nos períodos de mais elevada humidade. No sentido de aligeirar esta tarefa, demorada e onerosa, será estratégico o desenvolvimento tanto de inibidores de corrosão/revestimentos de nova geração como de sistemas não invasivos de captação de partículas ou de pressurização positiva.

AASTRUP, T. & LEYGRAF, C. 1997. Simultaneous infrared reflection absorption spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance measurements for *in situ* studies of the metal/atmosphere interface. *Journal of the Electrochemical Society,* 144**,** 2986-2990.

AASTRUP, T., WADSAK, M., LEYGRAF, C. & SCHREINER, M. 2000. *In situ* studies of the initial atmospheric corrosion of copper influence of humidity, sulfur dioxide, ozone, and nitrogen dioxide. *Journal of the Electrochemical Society,* 147**,** 2543-2551.

ABBOTT, W. H. 1968. The influence of environment on tarnishing reactions. *In:* Proceedings of the 4th International Conference on Electrical Contacts, 1968 Swansea. 35-39.

ABD EL REHIM, S. S., HASSAN, H. H., IBRAHIM, M. A. M. & AMIN, M. A. 1998. Electrochemical behaviour of a silver electrode in NaOH solutions. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly,* 129.

ABRANTES, L. M., ARAÚJO, L. V. & LEVI, M. D. 1995. Voltammetric studies on copper deposition/dissolution reactions in aqueous chloride solutions. *Minerals Engineering,* 8**,** 1467-1475.

ADAMS, S. J. & FORD, D. 2001. Monitoring of deposited particles in cultural properties: the influence of visitors. *Atmospheric Environment,* 35**,** 4073-4080.

ADAMS, S. J., KIBRYA, R. & BRIMBLECOMBE, P. 2002. A particle accumulation study during the reconstruction of the Great Court, British Museum. *Journal of Cultural Heritage,* 3**,** 283-287.

ADAMS, S., BRIMBLECOMBE, P. & YOON, Y. H. 2001. Comparison of two methods for measuring the deposition of indoor dust. *The Conservator,* 25**,** 90-94.

AFNDUDEF. 2011. *Relatório anual de áreas ardidas e ocorrências 2010_1 de Janeiro a 31 de Dezembro* [Em linha]. Autoridade Florestal Nacional. Em: http://www.afn.min-agricultura.pt/portal/dudf/relatorios/resource/ficheiros/2010/relatorio-final-2010 [28.08.2011]

ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C. 1997. *Chemical principles of environmental pollution,* London,

Blackie Academic and Professional.

ALMEIDA, E. & BALMAYOR, M. 1999. Corrosão do cobre em atmosferas portuguesas de diferente corrosividade. *Corrosão e Protecção de Materiais,* 18**,** 6-11.

ALMEIDA, M. E. M. 1997a. Projecto "Mapa Nacional de Corrosão Atmosférica" - MNCA. *In:* ALMEIDA, M. E. M. & FERREIRA, M. G. S. (eds.) *Mapas de corrosão atmosférica em Portugal. Atlas nacional.* Lisboa: INETI.

ALMEIDA, M. E. M. 1997b. Mapas de corrosão atmosférica em Portugal. Atlas nacional. *In:* ALMEIDA, M. E. M. & FERREIRA, M. G. S. (eds.) *Corrosão atmosférica. Mapas de Portugal.* Lisboa: INETI.

ALMEIDA, S. M., PIO, C. A., FREITAS, M. C., REIS, M. A. & TRANCOSO, M. A. 2006. Source apportionment of atmospheric urban aerosol based on weekdays/weekend variability: evaluation of road re-suspended dust contribution *Atmospheric Environment,* 40**,** 2058-2076.

ALVES, C. 2005. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova,* 28**,** 859-870.

ALVES, C. A. & FERRAZ, C. A. 2005. Effects of air pollution on emergency admissions for chronic obstructive pulmonary diseases in Oporto, Portugal. *International Journal of Environment and Pollution,* 23**,** 42 - 64.

ALVES, C., CARVALHO, A. & PIO, C. 2002. Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012),* 107**,** ICC 7-1–ICC 7-9.

ALVES, J. J. B. F. 1991. Elementos para a história artística da Sé do Porto nos séculos XVII-XVIII. *Revista da Faculdade de Letras: História,* 8**,** 275-288.

ALVIM-FERRAZ, M. C. M., PEREIRA, M. C., FERRAZ, J. M., ALMEIDA E MELLO, A. M. C. & MARTINS, F. G. 2005. European directives for air quality: Analysis of the new limits in comparison with asthmatic symptoms in children living in the Oporto Metropolitan Area, Portugal. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal,* 11**,** 607-616.

ALVIM-FERRAZ, M. C. M., SOUSA, S. I. V., PEREIRA, M. C. & MARTINS, F. G. 2006. Contribution of anthropogenic pollutants to the increase of tropospheric ozone levels in the Oporto Metropolitan Area, Portugal since the 19th century. *Environmental*

Pollution, 140**,** 516-524.

AMOROSO, G. & FASSINA, V. 1983. *Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection,* Amsterdam, Elsevier.

ANA. 2012. *O aeroporto do Porto* [Em linha]. Lisboa: ANA Aeroportos de Portugal, S.A. Em: http://www.ana.pt/pt-PT/Aeroportos/Porto/Porto/Paginas/HomePorto.aspx [13.08.2012].

ANDĚLOVÁ, L., SMOLÍK, J., LUCIE, O., ONDRÁČEK, J., LÓPEZ-APARICIO, S., GRØNTOFT, T. & STANKIEWICZ, J. 2010. Characterization of airborne particles in the baroque hall of the National Library in Prague. *e-PreservationScience,* 7**,** 141-146.

ANDERSEN, I. B., LUNDQVIST, G. R. & MØLHAVE, L. 1975. Indoor air pollution due to chipboard used as a construction material. *Atmospheric Environment,* 9**,** 1121-1127.

ANDRYUSHECHKIN, B. V., ELTSOV, K. N. & SHEVLYUGA, V. M. 1999. Atomic structure of silver chloride formed on Ag(111) surface upon low temperature chlorination. *Surface Science,* 433-435**,** 109-113.

ANDRYUSHECHKIN, B. V., ELTSOV, K. N., SHEVLYUGA, V. M. & YU YUROV, V. 1998. Atomic structure of saturated chlorine monolayer on Ag(111) surface. *Surface Science,* 407**,** L633-L639.

ANDRYUSHECHKIN, B. V., ELTSOV, K. N., SHEVLYUGA, V. M. & YU YUROV, V. 1999a. Direct STM observation of surface modification and growth of AgCl islands on Ag(111) upon chlorination at room temperature. *Surface Science,* 431**,** 96-108.

ANDRYUSHECHKIN, B. V., ELTSOV, K. N., SHEVLYUGA, V. M., TARDUCCI, C., CORTIGIANI, B., BARDI, U. & ATREI, A. 1999b. Epitaxial growth of AgCl layers on the Ag(100) surface. *Surface Science,* 421**,** 27–32.

ANKERSMIT, H. A., DOMÉNECH-CARBÓ, A. & TENNENT, N. H. 2004. Tarnishing of silver: evaluation by colour measurements. *In:* MACCLEOD, I. (ed.) *Metal 2001: proceedings of the international conference on metals conservation, Santiago, Chile, 2-6 April 2001.* Welshpool: Western Australian Museum.

ANKERSMIT, H. A., NOBLE, G., RIDGE, L., STIRLING, D., TENNENT, N. & WATTS, S. 2000. The protection of silver collections from tarnishing. *In:* ROY, A. & SMITH, P. (eds.) *Tradition and innovation: advances in conservation (Contributions to the IIC Melbourne Congress).* London: International Institute for Conservation.

ANKERSMIT, H. A., NOBLE, G., RIDGE, L., STIRLING, D., TENNENT, N. & WATTS, S. 2000. The protection of silver collections from tarnishing. *In:* ROY, A. & SMITH, P. (eds.) *Tradition and innovation: advances in conservation (Contributions to the IIC Melbourne Congress).* London: International Institute for Conservation.

ANKERSMIT, H. A., TENNENT, N. H. & WATTS, S. F. 2005. Hydrogen sulfide and carbonyl sulfide in the museum environment—Part 1. *Atmospheric Environment***,** 695–707.

APA. 2012. *A qualidade do ar em Portugal - Base de dados on-line sobre qualidade do ar* [Em linha]. Lisboa: Agência Portuguesa do Ambiente. Em: www.qualar.org [13.02.2012].

APDL. 1998. *O porto de Leixões* [Em linha]. Leça da Palmeira: Administração dos Portos do Douro e Leixões, S.A. Em: https://www.apdl.pt/ [13.03.2012].

ARNI, P. C., COCHRANE, G. C. & GRAY, J. D. 1965a. The emission of corrosive vapours by wood. I. Survey of the acid-release properties of certain fresley felled hardwood and softwoods. *Journal of Applied Chemistry,* 15**,** 305-313.

ARNI, P. C., COCHRANE, G. C. & GRAY, J. D. 1965b. The emission of corrosive vapours by wood. II. The analysis of the vapours emitted by certain fresley felled hardwood and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry. *Journal of Applied Chemistry,* 15**,** 363-368.

ARROYAVE, C. & MORCILLO, M. 1995. The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals. *Corrosion Science,* 37**,** 293-305.

ASHLEY-SMITH, J. 1999. *Risk assessment for object conservation,* Oxford, Butterworth-Heinemann.

ASSAF, F. H., ZAKY, A. M. & ABD EL-REHIM, S. S. 2002. Cyclic voltammetric studies of the electrochemical behaviour of copper–silver alloys in NaOH solution. *Applied Surface Science,* 187**,** 18-27.

ATSDR 1990. *Toxicological profile for silver,* Atlanta, GA, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

AWAD, A. M., ABDEL GHANY, N. A. & DAHY, T. M. 2010. Removal of tarnishing and roughness of copper surface by electropolishing treatment. *Applied Surface Science,* 256**,** 4370-4375.

AZEVEDO, C. A. M. 2001. *Catedral do Porto,* Porto, Cabido Portucalense.

BABOIAN, R. & TRESEDER, R. S. (eds.) 2002. *NACE corrosion engineer's reference book,*

Houston: NACE International.

BAER, N. S. & BANKS, P. N. 1985. Indoor air pollution: Effects on cultural and historic materials. *International Journal of Museum Management and Curatorship,* 4**,** 9-20.

BAILEY, R. A. & ZACCARDI, J. A. 1983. Corrosion of copper and other metals by perspiration. *Journal of Electrochemical Society,* 144**,** 443-448.

BALKESTÅHL, L. C. 2009. Estrutura espaciotemporal da Ilha de Calor Urbano (Porto). *Cadernos do Curso de Doutoramento em Geografia da FLUP,* 1**,** 11-31.

BAMBERGER, J. A., HOWE, E. G. & WHEELER, G. 1999. A variant Oddy test procedure for evaluating materials used in storage and display cases. *Studies in Conservation,* 44**,** 86-90.

BARCELÓ, A. M. & NUNES, L. F. (eds.) 2012. *Atlas climático Ibérico,* Madrid: Agencia Estatal de Meteorología de España e Instituto de Meteorologia de Portugal.

BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. (eds.) 1980. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications,* New York: John Wiley & Sons, Inc.

BARD, A. J., PARSONS, R. & JORDAN, J. (eds.) 1985. *Standard potentials in aqueous solutions,* New York & Basel: IUPAC, Marcel Dekker, Inc.

BASTIDAS, D. M., CANO, E., GONZÁLEZ, A. G., FAJARDO, S., LLERAS-PÉREZ, R. & CAMPO-MONTERO, E. 2008. An XPS study of tarnishing of a gold mask from a pre-Columbian culture. *Corrosion Science,* 50**,** 1785-1788.

BASTIDAS, D. M., CAYUELA, I. & BASTIDAS, J. M. 2006. Ant-nest corrosion of copper tubing in air-conditioning units. *Revista de Metalurgia,* 42**,** 367-381.

BEGONHA, A. & SEQUEIRA BRAGA, M. A. 2002. Weathering of the Oporto granite: geotechnical and physical properties. *Catena,* 49**,** 57-76.

BEGONHA, A. 1997. *Meteorização do granito e deterioração da pedra em monumentos e edifícios da cidade do Porto.* Dissertação de doutoramento, Universidade do Minho.

BERNARD, M. C., DAUVERGNE, E., EVESQUE, M., KEDDAM, M. & TAKENOUTI, H. 2005. Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion. *Corrosion Science,* 47**,** 663-679.

BERNARDO, F. 2012. Sé do Porto. *O Porto em fotos: Os mais belos pontos turísticos* [Em linha]. Em: http://blog-pt.hostelbookers.com [15.03.2013].

BESENBACHER, F. & NØRSKOV, J. K. 1993. Oxygen chemisorption on metal surfaces: General

trends for Cu, Ni and Ag. *Progress in Surface Science,* 44**,** 5-66.

BETTS, J. 1997. *Online Mineral Museum* [Em linha]. Em: http://www.johnbettsfineminerals.com/museum.htm [20.04.2011].

BHAN, M. K., NAG, P. K., MILLER, G. P. & GREGORY, J. C. 1994. Chemical and morphological changes on silver surfaces produced by microwave generated atomic oxygen. *Journal of Vacuum Science & Technology A,* 12**,** 699-706.

BHIDE, V. G., SALKALACHEN, S., RASTOGI, A. C., RAO, C. N. R. & HEGDE, M. S. 1981. Depth profile composition studies of thin film CdS:Cu_2S solar cells using XPS and AES. *Journal of Physics D: Applied Physics,* 14**,** 1647-1656.

BIELMANN, M., SCHWALLER, P., RUFFIEUX, P., GRONING, O., SCHLAPBACH, L. & GRONING, P. 2002. AgO investigated by photoelectron spectroscopy: Evidence for mixed valence. *Physical Review B,* 65**,** Article ID 235431.

BIESINGER, M. C., LAU, L. W. M., GERSON, A. R. & SMART, R. S. C. 2010. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science,* 257**,** 887-898.

BIESINGER, M. C., PAYNE, B. P., HART, B. R., GROSVENOR, A. P., MCINTRYRE, N. S., LAU, L. W. M. & SMART, R. S. C. 2008. Quantitative chemical state XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides. *Journal of Physics: Conference Series,* 100**,** 012025.

BIRSS, V. I. & SMITH, C. K. 1987. The anodic behavior of silver in chloride solutions—I. The formation and reduction of thin silver chloride films. *Electrochimica Acta,* 32**,** 259-268.

BIRSS, V. I. & WRIGHT, G. A. 1982. The potentiodyanmic formation and reduction of a silver sulfide monolayer on a silver electrode in aqueous sulfide solutions. *Electrochimica Acta,* 27**,** 1-7.

BLACKSHAW, S. M. & DANIELS, V. D. 1979. The testing of materials for use in storage and display in museums. *The Conservator,* 3**,** 16-19.

BLADES, N. 2007. Application of an air pollution modelling tool to cultural heritage buildings. *Proceedings of the 7th EC Conference 'Sauveur' Safeguarded Cultural Heritage Underdstanding & Viability for the Enlarged Europe.* Prague, Czech Republic: Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Academy of Sciences of the Czech Republic / European Communities.

BLADES, N., KRUPPA, D. & CASSAR, M. 2002. Development of a web based software tool for predicting the occurrence and the effects of air pollution inside museum buildings. *In:* VONTOBEL, R. & ICOM-CC (eds.) *13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22-27 September 2002. Preprints.* London: James & James.

BLADES, N., ORESZCZYN, T., BORDASS, B. & CASSAR, M. 2000. *Guidelines on pollution control in museum buildings,* London, Museums Association

BONAZZA, A., MESSINA, P., SABBIONI, C., GROSSI, C. M. & BRIMBLECOMBE, P. 2009. Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe. *Science of the Total Environment,* 407**,** 2039-2050.

BORREGO, C., MIRANDA, A. J., COUTINHO, M., FERREIRA, J. & CARVALHO, A. C. 2002. Air quality management in Portugal: example of needs and available tools. *Environmental Pollution,* 120**,** 115-123.

BORREGO, C., VALENTE, J., CARVALHO, A., SÁ, E., LOPES, M. & MIRANDA, A. I. 2010. Contribution of residential wood combustion to PM_{10} levels in Portugal. *Atmospheric Environment,* 44**,** 642-651.

BOTELHO, M. L. 2004. A Casa do Cabido da Sé do Porto. O Século XX e uma nova leitura espacial. *Museu. Publicação do Círculo Dr. José de Figueiredo. IV Série,* 13**,** 225-246.

BOZZINI, B., GIOVANNELLI, G. & MELE, C. 2007. Electrochemical dynamics and structure of the Ag/AgCl interface in chloride-containing aqueous solutions. *Surface and Coatings Technology,* 201**,** 4619-4627.

BRADLEY, S. & THICKETT, D. 1999. The pollution problem in perspective. *In:* BRIDGLAND, J. & ICOM-CC (eds.) *12th Triennial Meeting, Lyon, 29 August-3 September 1999: Preprints.* London: James & James.

BRADLEY, S. M. 1989. Hydrogen sulphide scavengers for the prevention of silver tarnishing. *Preprints of the symposium environmental monitoring and control.* Dundee: The Scottish Society for Conservation and Restoration_SSCR.

BRAGA, M. A. S., PAQUET, H. & BEGONHA, A. 2002. Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization. *Catena,* 49**,** 41-56.

BRANDÃO, D. P. 1964. Trabalhos de Nasoni ainda desconhecidos. *Boletim Cultural da Câmara Municipal do Porto,* 27**,** 126-128.

BRETT, A. M. O. & BRETT, C. M A. 1996. *Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações,*

Coimbra, Almedina.

BRIGGS, D. & SEAH, M. P. (eds.) 1990. *Practical surface analysis. Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* Chichester: John Wiley & Sons.

BRIGGS, D. 1990. Applications of XPS in polymer technology. *In:* BRIGGS, D. & SEAH, M. P. (eds.) *Practical surface analysis. Auger and X-ray photoelectron spectroscopy.* Chichester: John Wiley & Sons.

BRIMBLECOMBE, P. & BOWLER, C. 1992. The history of air pollution in York, England. *Journal of the Air & Waste Management Association,* 42**,** 1562-1566.

BRIMBLECOMBE, P. & GROSSI, C. M. 2012. Carbonyl compounds indoors in a changing climate. *Chemistry Central Journal,* 6**,** 21-25.

BRIMBLECOMBE, P. & RAMER, B. 1983. Museum display cases and the exchange of water vapour *Studies in Conservation,* 28**,** 179-188.

BRIMBLECOMBE, P. 1976. Attitudes and responses towards air pollution in medieval England. *Journal of the Air Pollution Control Association,* 26**,** 941-945.

BRIMBLECOMBE, P. 1978. Air pollution in industrializing England. *Journal of the Air Pollution Control Association,* 28**,** 115-118.

BRIMBLECOMBE, P. 1989. A theoretical approach to the pollution of air volumes within museums. *The Conservator,* 13**,** 15-19.

BRIMBLECOMBE, P. 1990. The composition of museum atmospheres. *Atmospheric Environment,* 24B**,** 1-8.

BRIMBLECOMBE, P. 1994. The balance of environmental factors attacking artifacts. *In:* KRUMBEIN, W. E., BRIMBLECOMBE, P., COSGROVE, D. E. & STANIFORTH, S. (eds.) *Durability and change - The science, responsibility and cost of sustaining Cultural Heritage.* Chichester: Wiley.

BRIMBLECOMBE, P. 1998. *Thresholds and damage* [Em linha]. Glasgow: The Netherlands Institute for Cultural Heritage. Em: http://iaq.dk/iap/iap1998/1998_01.htm [17.11.2003].

BRIMBLECOMBE, P. 2000. *Air composition & chemistry,* Cambridge, Cambridge University Press.

BRIMBLECOMBE, P. 2010. Heritage climatology. *In:* LEFÈVRE, R.-A. & SABBIONI, C. (eds.) *Climate change and Cultural Heritage.* Bari: Edipuglia.

BRIMBLECOMBE, P., GROSSI, C. M. & HARRIS, I. 2006. Climate change critical to cultural heritage. *In:* FORT, R., ALVAREZ DE BUERGO, M., GOMEZ-HERAS, M. & VAZQUEZ-CALVO, C. (eds.) *Heritage, weathering and conservation.* London: Taylor & Francis Group.

BRIMBLECOMBE, P., SHOOTER, D. & KAUR, A. 1992. Wool and reduced sulfur gases in museum air. *Studies in Conservation,* 37**,** 53–60.

BRIMBLECOMBE, P., THICKETT, D. & YOON, Y. H. 2009. The cementation of coarse dust to indoor surfaces. *Journal of Cultural Heritage,* 10**,** 410-414.

BROOKS, W. E. 2011. *Silver [Advance Release]* [Em linha]. United States Geological Survey. Science for a Changing World. Em: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silver/myb1-2009-silve.pdf [17.01.2012].

BRUMBY, A., BRAUMANN, P., ZIMMERMANN, K., VAN DEN BROECK, F., VANDEVELDE, T., GOIA, D., RENNER, H., SCHLAMP, G., ZIMMERMANN, K., WEISE, W., TEWS, P., DERMANN, K., KNÖDLER, A., SCHRÖDER, K.-H., KEMPF, B., LÜSCHOW, H. M., PETER, C. & SCHIELE, R. 2008. Silver, silver compounds, and silver alloys. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Weinhein: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa.

BUCKLEY, A. N., WOUTERLOOD, H. J. & WOODS, R. 1989. The interaction of pyrite with solutions containing silver ions. *Journal of Applied Electrochemistry,* 19**,** 744-751.

BURSTEIN, G. T. & MISRA, R. D. K. 1983a. Electrochemistry of scratched silver electrodes in chloride solutions. *Electrochimica Acta,* 28**,** 363-369.

BURSTEIN, G. T. & MISRA, R. D. K. 1983b. Growth of oxidised monolayers on scratched silver electrodes in chloride solutions. *Electrochimica Acta,* 28**,** 371-377.

BURSTEIN, G. T. & NEWMAN, R. C. 1980. Anodic behaviour of scratched silver electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta,* 25**,** 1009-1013.

BUTTS, A. 1982a. The chemical properties of silver. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, Metallurgy, and Use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

BUTTS, A. 1982b. The physical properties of silver. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

BYNE, L. S. G. 1899. The corrosion of shells in cabinets. *Journal of Conchology,* 9**,** 172-176.

CABEÇAS, M. C. & ARA, C. 2001. *Porto monumental e artístico. Património da Humanidade,* Porto, Porto Editora.

CALVER, A., HOLBROOK, A., THICKETT, D. & WEINTRAUB, S. 2005. Simple methods to measure air exchange rates and detect leaks in display and storage enclosures. *In:* BRIDGLAND, J. (ed.) *ICOM Committee for Conservation. Preprints of the 14th Triennial Meeting, The Hague, 12-16 September 2005.* London: James & James.

CAMERON, R. E. 1994. Environmental SEM: Principles and applications. *European Microscopy and Analysis***,** 9-11.

CAMPBELL, C. T. 2006. Transition metal oxides: Extra thermodynamic stability as thin films. *Physical Review Letters,* 96**,** 1-4.

CAMUFFO, D. & BERNARDI, A. 1988. Microclimate and interactions between the atmosphere and Orvieto Cathedral. *The Science of the Total Environment,* 68**,** 1-10.

CAMUFFO, D. 1983. Indoor dynamic climatology: Investigations on the interactions between walls and indoor environment. *Atmospheric Environment,* 17**,** 1803-1809.

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

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. & KIM, O. 1999. Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy. *The Science of the Total Environment,* 236**,** 135-152.

CAMUFFO, D., GRIEKEN, R. V., BUSSE, H.-J., STURARO, G., VALENTINO, A., BERNARDI, A., BLADES, N., SHOOTER, D., GYSELS, K., DEUTSCH, F., WIESER, M., KIM, O. & ULRYCH, U. 2001. Environmental monitoring in four European museums. *Atmospheric Environment,* 35, Supplement 1**,** S127-S140.

CANO, E., J. M. BASTIDAS, POLO, J. L. & MORA, N. 2001a. Study of the effect of acetic acid vapor on copper corrosion at 40 and 80% relative humidity. *Journal of the Electrochemical Society,* 148**,** B431-B437.

CANO, E., LÓPEZ, M. F., SIMANCAS, J. & BASTIDAS, J. M. 2001. X-ray photoelectron spectroscopy study on the chemical composition of copper tarnish products formed at low humidities. *Journal of the Electrochemical Society,* 148**,** E26-E30.

CAO, J., RONG, B., LEE, S., CHOW, J. C., HO, K., LIU, S. & ZHU, C. 2005. Composition of indoor aerosols at emperor qin's terra-cotta museum, xi'an, china, during summer, 2004. *China Particuology,* 3**,** 170-175.

CAO, Y., FAN, J., BAI, L., YUAN, F. & CHEN, Y. 2010. Morphology evolution of Cu_2O from

octahedra to hollow structures. *Crystal Growth & Design,* 10**,** 232–236.

CAPELO, S., HOMEM, P. M., CAVALHEIRO, J. & FONSECA, I. T. E. 2013. Linear sweep voltammetry: a cheap and powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents. *Journal of Solid State Electrochemistry,* 17**,** 223-234.

CARAPELLA, S. C., CORRIGAN, D. A. & WITYAK, G. M. 1992. Properties of pure metals. *ASM handbook. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials.* 10th ed. Ohio: ASM International, Metals Park.

CASS, G. R., DRUZIK, J. R., GROSJEAN, D., NAZAROFF, W. W., WHITMORE, P. M. & WITTMAN, C. L. 1989. *Protection of works of art from atmospheric ozone,* Michigan, The Getty Conservation Institute.

CCDRN (ed.) 2011. *Melhor(ar) a Norte. Evolução da qualidade do ar na região Norte e aplicação de medidas de melhoria (2005-2010). Síntese,* Porto: Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte.

CCDRN (ed.) 2012. *Remodelação da rede de medida da qualidade do ar da região norte,* Porto: Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte.

CERQUEIRA, M., MARQUES, D., CASEIRO, A. & PIO, C. 2010. Experimental evidence for a significant contribution of cellulose to indoor aerosol mass concentration. *Atmospheric Environment,* 44**,** 867-871.

CHASTON, J. C. 1982. Oxygen in silver. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

CHATTERJEE, U. K., BOSE, S. K. & ROY, S. K. 2001. *Environmental degradation of metals,* New York, Marcel Dekker, Inc.

CHEEL, V., NORTHOVER, P., SALTER, C., STEVENS, D., GRIME, G. & JONES, B. 2011. The effects of fingerprints on silver. *In:* MARDIKIAN, P., CHEMELLO, C., WATTERS, C. & HULL, P., eds. Metal 2010. Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC metal working group, 2010 Charleston. Clemson University, 233-237.

CHEN, C. & ZHAO, B. 2011. Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. *Atmospheric Environment,* 45**,** 275-288.

CHEN, Z. Y., LIANG, D., MA, G., FRANKEL, G. S., ALLEN, H. C. & KELLY, R. G. 2010. Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric corrosion of bare silver. *Corrosion Engineering, Science and Technology,* 45**,** 169-180.

CHRISTIE, A. B., LEE, J., SUTHERLAND, I. & WALLS, J. M. 1983. An XPS study of ion-induced compositional changes with group II and group IV compounds. *Applications of Surface Science,* 15**,** 224-237.

CHRISTIE, R. M. 2001. *Colour chemistry,* Cambridge, The Royal Society of Chemistry.

CHU, L.-C. & MACIAS, E. S. 1981. Carbonaceous urban aerosol: primary or secondary? *In:* MACIAS, E. S. & HOPKE, P. K. (eds.) *Atmospheric Aerosol: Source/Air Quality Relationships.* Washington, DC: American Chemical Society.

CHUDNOVSKY, B. H. 2002. Degradation of power contacts in industrial atmosphere: Silver corrosion and whiskers. *In:* Proceedings of the 48th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, 2002 Orlando. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 140-150.

CINI, R. & LOGLIO, G. 1997. Viewpoint. Adsorption and pollutant transport by marine aerosol. *Marine Pollution Bulletin,* 34**,** 501-504.

CLARKE, S. G. & LONGHURST, E. E. 1961. The corrosion of metals by acid vapours from wood *Journal of Applied Chemistry,* 11**,** 435-443.

CLEGG, S. L. & BRIMBLECOMBE, P. 1985. Potential degassing of hydrogen chloride from acidified sodium chloride droplets. *Atmospheric Environment,* 19**,** 465-470.

CLEGG, S. L., SEINFELD, J. H. & BRIMBLECOMBE, P. 2001. Thermodynamic modelling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds. *Journal of Aerosol Science,* 32**,** 713-738.

CLRTAP. 2009. *ICP - Materials. International co-operative programme on effects on materials including historic and cultural monuments* [Em linha]. Stockholm: Swerea KIMAB AB. Em: http://www.corr-institute.se/ICP-Materials/web/page.aspx [14.07.2010].

COLE, I. S., GANTHER, W. D., SINCLAIR, J. D., LAU, D. & PATERSONA, D. A. 2004. A study of the wetting of metal surfaces in order to understand the processes controlling atmospheric corrosion. *Journal of the Electrochemical Society,* 151**,** B627-B635.

COLE, I. S., PATERSON, D. A. & LAU, D. 2007. Holistic modeling of gas and aerosol deposition and the degradation of cultural objects. *In:* CREAGH, D. & BRADLEY, D. (eds.) *Physical techniques in the study of Art, Archaeology and Cultural Heritage.* Amsterdam: Elsevier.

COSTA, V. & DUBUS, M. 2007. Impact of the environmental conditions on the conservation of metal artifacts: an evaluation using electrochemical techniques. *In:* PADFIELD, T. & BORCHERSEN, K. (eds.) *Museum microclimates. Contributions to the conference in*

Copenhagen 19-23 November 2007. Hvidovre: The National Museum of Denmark.

COSTA, V. 2001. The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation. *Reviews in Conservation,* 2**,** 18-34.

COSTA, V. 2003. Museum's air quality in a tropical climate: evaluation by using metallic coupons. *IAQ 2003. Indoor air quality in museums and archives* [Em linha]. Em: http://iaq.dk/iap/iaq2003/2003_13.htm [13.01.2004].

COTTRELL, A. H. 1993. *Introdução à metalurgia,* Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

COUTINHO, M., FERREIRA, J., GOMES, P., MATA, P. & BORREGO, C. 2001. Atmospheric baseline levels of PCDD and PCDF in the region of Oporto. *Chemosphere,* 43**,** 497-500.

COX, R. A. & PENKETT, S. A. 1972. Effect of relative humidity on the disappearance of ozone and sulphur dioxide in contained systems. *Atmospheric Environment (1967),* 6**,** 365-368.

CRAWFORD, M. H. 1974. *Roman Republican Coinage I,* Cambridge, Cambridge University Press.

CROUSIER, J., PARDESSUS, L. & CROUSIER, J.-P. 1988. Voltammetry study of copper in chloride solution. *Electrochimica Acta,* 33**,** 1039-1042.

CRUZ, A. J., PIRES, J., CARVALHO, A. P. & CARVALHO, M. B. 2008. Comparison of adsorbent materials for acetic acid removal in showcases. *Journal of Cultural Heritage,* 9**,** 244-252.

CSH. 2008. *Using IMPACT* [Em linha]. London: UCL Centre for Sustainable Heritage - the Bartlett. Em: http://www.ucl.ac.uk/sustainableheritage-save/impact/using.htm [15.07.2012].

CULT-STRAT. 2007. *Assessment of air pollution effects on Cultural Heritage – Management strategies 2004 - 2007* [Em linha]. Stockholm: Swerea KIMAB AB. Em: http://www.corr-institute.se/cultstrat/web/page.aspx [14.07.2010].

CZANDERNA, A. W. 1964. The adsorption of oxygen on silver. *The Journal of Physical Chemistry,* 68**,** 2765-2771.

DAHLIN, E., GRŘNTOFT, T., RENTMEISTER, S., CALNAN, C., CZOP, J., HALLETT, K., HOWELL, D., PITZEN, C. & SOMMER-LARSEN, A. 2005. Development of an early warning sensor for assessing deterioration of organic materials indoor in museums, historic buildings and archives. *In:* ICOM-CC (ed.) *14th triennial meeting, The Hague, 12-16 September 2005. Preprints.* London: James & James.

DAHLIN, E., HENRIKSEN, J. F. & ANDA, O. 1997. Assessment of environmental risk factors in museums and archives. *European Cultural Heritage Newsletter on Research,* 10**,** 94-97.

DANIELS, V. & WARD, S. 1982. A rapid test for the detection of substances which will tarnish silver. *Studies in Conservation,* 27**,** 58-60.

DAVISON, B. & HEWITT, C. N. 1992. Natural sulphur species from the North Atlantic and their contribution to the United Kingdom sulphur budget. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres,* 97**,** 2427-2610.

DE GUICHEN, G. 1984. *Climate in museums,* Rome, International Centre for the Study of the Preservation and the Restoration of Cultural Property.

DE SANTIS, F., ALLEGRINI, I., FAZIO, M. C. & PASELLA, D. 1996. Characterization of indoor air quality in the church of San Luigi dei Francesi, Rome, Italy. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* 64**,** 71-81.

DEAN, J. A. (ed.) 1999. *Lange's handbook of chemistry,* New York: McGraw-Hill.

Decreto de 16.06.1910. *D.G.*136 (1910.06..23) 2164.

Decreto-Lei nº 391/79. *D.R*. I Série. 218 (79.09.20) 2446.

Decreto-Lei nº 56/82. *D.R*. I Série. 99 (82.04.29) 1074.

DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., MENGOLI, G. & MUSIANI, M. M. 1988a. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation. *Journal of Applied Electrochemistry,* 18**,** 374-383.

DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., MENGOLI, G. & MUSIANI, M. M. 1988b. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation. *Journal of Applied Electrochemistry,* 18**,** 384-393.

DOMÉNECH-CARBÓ, A., DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. & COSTA, V. 2009. *Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restoration,* Berlin, Springer.

DOMÉNECH-CARBÓ, A., DOMÉNECH-CARBÓ, M. T., GIMENO-ADELANTADO, J. V., BOSCH-REIG, F., SAURÍ-PERIS, M. C. & CASAS-CATALÁN, M. J. 2001. Electrochemical analysis of the alterations in copper pigments using charge transfer coefficient/peak potential diagrams. Application to microsamples of baroque wall paintings attached to polymer film electrodes. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry,* 369**,** 576-581.

DOMERGUE, C. 1990. *Les mines de la Péninsule Ibérique dans l'antiquité romaine,* Roma, École Française de Rome.

DORIOT-WERLÉ, M., BANAKH, O., GAY, P.-A., MATTHEY, J. & STEINMANN, P.-A. 2006. Tarnishing resistance of silver-palladium thin films. *Surface & Coatings Technology,* 200**,** 6696-6701.

DOWSETT, M. G. *et al*. 2005. The use of ultra-low-energy dynamic SIMS in the study of tarnishing of silver. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* 239**,** 51-64.

DOWSETT, M. G., ADRIAENS, A., SOARES, M., WOUTERS, H., PALITSIN, V. V. N., GIBBONS, R. & MORRIS, R. J. H. 2005. The use of ultra-low-energy dynamic SIMS in the study of tarnishing of silver. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* 239**,** 51-64.

DP. 2010. *Papa Bento XVI. Porto |14 de maio de 2010. Programa Porto* [Em linha]. Porto: Diocese do Porto. Em: http://www.diocese-porto.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=1373&Itemid=206 [15.03.2013].

DRAKOU, G., GANITIS, V., ZEREFOS, C. & ZIOMAS, I. 2000. Numerical simulation of indoor air pollution levels in a church and in a museum in Greece. *Studies in Conservation,* 45**,** 85-94.

DROOG, J. M. M., ALDERLIESTEN, P. T. & BOOTSMA, G. A. 1979. Initial stages of anodic oxidation of silver in sodium hydroxide solution studied by potential sweep voltammetry and ellipsometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 99**,** 173--186

DROTT, J. 1960. Growth of silver sulphide whiskers. *Acta Metallurgica,* 8**,** 19-22.

DRUZIK, J. R., ADAMS, M. S., TILLER, C. & CASS, G. R. 1990. The measurement and model predictions of indoor ozone concentrations in museums. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics,* 24**,** 1813-1823.

DUARTE, R. M. B. O., MIEIRO, C. L., PENETRA, A., PIO, C. A. & DUARTE, A. C. 2008. Carbonaceous materials in size-segregated atmospheric aerosols from urban and coastal-rural areas at the Western European Coast. *Atmospheric Research,* 90**,** 253-263.

DUARTE, R. M. B. O., PIO, C. A. & DUARTE, A. C. 2005. Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions. *Analytica Chimica Acta,* 530**,** 7-14.

DUBUS, M., AUCOUTURIER, M. & MOIGNARD, B. 2003. Atmospheric corrosion monitoring on

silver in museums. *IAQ 2003. Indoor air quality in museums and archives* [Em linha]. Em: http://iaq.dk/iap/iaq2003/2003_15.htm [13.01.2004].

DURAN, A., HERRERA, L. K., BUENO, J., JUSTO, A. & PEREZ-RODRÍGUEZ, J. L. 2006. Analisis de las policromias barrocas del Retablo Mayor de la Iglesia de la Asunción de Huércal-Overa. *In:* Preprints of the Papers of the 16th International Meeting on Heritage Conservation, 2006 Valencia. 1215-1228.

DURAN, A., PEREZ-RODRÍGUEZ, J. L., JIMENEZ DE HARO, M. C., HERRERA, L. K. & JUSTO, A. 2008. Degradation of gold and false gold used as gildings in the cultural heritage of Andalusia, Spain. *Journal of Cultural Heritage,* 9**,** 184-188.

DUTHIL, J.-P., MANKOWSKI, G. & GIUSTI, A. 1996. The synergetic effect of chloride and sulphate on pitting corrosion of copper. *Corrosion Science,* 38**,** 1839-1849.

EGAN, T. F. & MENDIZZA, A. 1960. Creeping silver sulfide. *Journal of the Electrochemical Society,* 107**,** 353-4.

EGERTON, R. F. 2005. *Physical principles of electron microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM,* New York, Springer.

EHRENREICH, H. & PHILIPP, H. R. 1962. Optical properties of Ag and Cu. *Physical Review,* 128**,** 1622-1629.

ENGLAND, W. G., OSBORNE, M. W. & ZHANG, X. 1991. Applications of a real-time electronic contact corrosion monitor. *Proceedings of advances in instrumentation and control.* Anaheim: Instrument Society of America.

ERIKSSON, P., JOHANSSON, L.-G. & STRANDBERG, H. 1993. Initial stages of copper corrosion in humid air containing SO_2 and NO_2. *Journal of the Electrochemical Society,* 140**,** 53-59.

EVTYUGINA, M. G., NUNES, T., PIO, C. & COSTA, C. S. 2006. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. *Atmospheric Environment,* 40**,** 6277-6293.

EVTYUGINA, M., CALVO, A. I., NUNES, T., ALVES, C., FERNANDES, A. P., TARELHO, L., VICENTE, A. & PIO, C. 2013. VOC emissions of smouldering combustion from Mediterranean wildfires in central Portugal. *Atmospheric Environment,* 64**,** 339-348.

FARADAY, M. 1908. *The Chemical History of a Candle. A Course of Lectures Delivered Before a Juvenile Audience at the Royal Institution,* London, Chatto & Windus.

FASSINA, V. 1988. Environmental pollution in relation to stone decay. *Durability of Building*

Materials, 5**,** 317–358.

FELIU, S., MORCILLO, M. & CHICO, B. 1999. Effect of distance from sea on atmospheric corrosion rate. *Corrosion,* 55**,** 883-891.

FELIU, S., MORCILLO, M. & FELIU JR., S. 1993. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters - I. Annual corrosion. *Corrosion Science,* 34**,** 403-414.

FENG, Y., TEO, W. K., SIOW, K. S., TAN, K. L. & HSIEH, A. K. 1996. The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part I. Corrosion mechanism. *Corrosion Science,* 38**,** 369–385.

FERNANDES, P. 2011. *Porto. Vista aérea* [Em linha]. Porto: Porto Património Mundial 2011 - 2013. Em: http://www.portopatrimoniomundial.com/porto-localizacao-geografica.html [15.03.2013].

FERREIRA, J. P., RODRIGUES, J. A. & FONSECA, I. T. E. 2004. Copper corrosion in buffered and non-buffered synthetic seawater: a comparative study. *Journal of Solid State Electrochemistry,* 8**,** 260-271.

FESER, R. 2003. Uniform corrosion of metals in acid, neutral and alkaline electrolytes. Fundamental aspects of uniform corrosion. *In:* BARD, A. J., STRATMANN, M. & FRANKEL, G. S. (eds.) *Encyclopedia of electrochemistry, corrosion and oxide films* Weinheim: Wiley-VCH.

FIAUD, C. & GUINEMENT, J. 1986. The effect of nitrogen dioxide and chlorine on the tarnishing of copper and silver in the presence of hydrogen sulphide. *Proceedings of the Electrochemical Society,* 86**,** 280-304.

FIGUEIREDO, C. 2011. *Relatório de análise estatística dos dados de Qualidade do Ar, da Região Norte, em 2010,* Porto, Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte.

FIGUEIREDO, C. 2012. *Relatório de análise estatística dos dados de Qualidade do Ar, da Região Norte, em 2011,* Porto, Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte.

FISCHMEISTER, H. & DROTT, J. 1959. Reaction rate and growth forms of reaction product in the system Ag-H_2S. *Acta Metallurgica,* 7**,** 777-781.

FONSECA, I. T. E. 1997. Corrosão atmosférica do cobre. *In:* ALMEIDA, M. E. M. & FERREIRA,

M. G. S. (eds.) *Corrosão atmosférica. Mapas de Portugal.* Lisboa: INETI.

FONSECA, I. T. E., PICCIOCHI, R., MENDONÇA, M. H. & RAMOS, A. C. 2004. The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: a comparative study. *Corrosion Science,* 46**,** 547-561.

FONTANA, M. G. & GREENE, N. D. 1986. *Corrosion engineering,* New York, McGraw-Hill.

FORBES, R. J. 1964. *Studies in ancient technology,* Leiden, Brill.

FORD, D. & ADAMS, S. 1999. Deposition rates of particulate matter in the internal environment of two London museums. *Atmospheric Environment,* 33**,** 4901-4907.

FORSLUND, M., MAJOROS, J. & LEYGRAF, C. 1997. A sensor system for high resolution *in situ* atmospheric corrosivity monitoring in field environments. *Journal of the Electrochemical Society,* 144**,** 2637-2642.

FRANCISCO, L. & SOARES, R. 2011. Portugal agarra-se à sua riqueza mineira e procura mais investidores. Governo vai colocar minério no mercado internacional e prepara um plano estratégico para o sector. Pedidos de prospecção e exploração estão a crescer. *PÚBLICO - PRINCIPAL*, 06.11.2011.

FRANEY, J. P., KAMMLOTT, G. W. & GRAEDEL, T. E. 1985. The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases. *Corrosion Science,* 25**,** 133-143.

FRANKEL, G. S. 2008. Electrochemical techniques in corrosion: Status, limitations, and need. *Journal of ASTM International,* 5, 1-27.

FRANKEL, G. S., STRATMANN, M., ROHWERDER, M., MICHALIK, A., MAIER, B., DORA, J. & WICINSKI, M. 2007. Potential control under thin aqueous layers using a Kelvin Probe. *Corrosion Science,* 49**,** 2021-2036.

FRIED, A., HENRY, B., RAGAZZI, R. A., MERRICK, M., STOKES, J., PYZDROWSKI, T. & SAMS, R. 1992. Measurements of carbonyl sulfide in automotive emissions and an assessment of its importance to the global sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012),* 97**,** 14621–14634.

GAARENSTROOM, S. W. & WINOGRAD, N. 1977. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *The Journal of Chemical Physics,* 67**,** 3500-3506.

GARG, B. D., CADLE, S. H., MULAWA, P. A., GROBLICKI, P. J., LAROO, C. & PARR, G. A. 2000. Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science & Technology,* 34**,** 4463–4469.

GE. 2010. *Refinaria de Matosinhos* [Em linha]. Lisboa: Galp Energia. Em: http://www.galpenergia.com/PT/investidor/ConhecerGalpEnergia/Os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaMatosinhos/Paginas/Refinaria-de-Matosinhos.aspx [13.08.2012].

GHODSELAHI, T., VESAGHI, M. A., SHAFIEKHANI, A., BAGHIZADEH, A. & LAMEII, M. 2008. XPS study of the Cu@Cu_2O core-shell nanoparticles. *Applied Surface Science,* 255**,** 2730-2734.

GIBSON, L. T., COOKSEY, B. G., LITTLEJOHN, D. & TENNENT, N. H. 1997. A diffusion tube sampler for the determination of acetic acid and formic acid vapours in museum cabinets. *Analytica Chimica Acta,* 341**,** 11-19.

GIETL, J. K., LAWRENCE, R., THORPE, A. J. & HARRISON, R. M. 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmospheric Environment,* 44**,** 141-146.

GLYTSOS, T., LAZARIDIS, M., GRØNTOFT, T., BLADES, N., ALEKSANDROPOULOU, V. & KOPANAKIS, I. 2010. The use of indoor/outdoor modelling for cultural heritage sites. *In:* DAHLIN, E. (ed.) *MASTER - EVK4-CT-2002-00093. Preventive conservation strategies for protection of organic objects in museums, historic buildings and archives. Final report.* Kjeller, Norway: Norwegian Institute for Air Research.

GOLDSBOROUGH, R. 2010. *Coin toning: real, artificial, in between?* [Em linha]. Em: http://rg.ancients.info/guide/toning.html [10.12.2011].

GONÇALVES, C., ALVES, C. & PIO, C. 2012. Inventory of fine particulate organic compound emissions from residential wood combustion in Portugal. *Atmospheric Environment,* 50**,** 297-306.

GONÇALVES, C., ALVES, C., FERNANDES, A. P., MONTEIRO, C., TARELHO, L., EVTYUGINA, M. & PIO, C. 2011. Organic compounds in $PM_{2.5}$ emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment,* 45**,** 4533-4545.

GOODHEW, P. J., HUMPHREYS, J. & BEANLAND, R. 2001. *Electron microscopy and analysis,* London and New York, Taylor & Francis.

GORDON, G. E. 1988. Receptor models. *Environmental Science & Technology,* 22**,** 1132-1142.

GPS. 2011. *Ambiente* [Em linha]. Grupo Portucel Soporcel. Em:

http://www.portucelsoporcel.com/pt/group/environment.php [07.11.2012].

GRAEDEL, T. E. 1987a. Copper patinas formed in the atmosphere—II. A qualitative assessment of mechanisms. *Corrosion Science,* 27**,** 721-740.

GRAEDEL, T. E. 1987b. Copper patinas formed in the atmosphere—III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area. *Corrosion Science,* 27**,** 741-769.

GRAEDEL, T. E. 1992. Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society,* 139**,** 1963-1970.

GRAEDEL, T. E. 1996. Gildes model studies of aqueous chemistry. I. Formulation and potential applications of the multi-regime model. *Corrosion Science,* 38**,** 2153-2180.

GRAEDEL, T. E., FRANEY, J. P. & KAMMLOTT, G. W. 1984. Ozone- and photon-enhanced atmospheric sulfidation of copper. *Science,* 224**,** 599-601.

GRAEDEL, T. E., FRANEY, J. P., GUALTIERI, G. J., KAMMLOTT, G. W. & MALM, D. L. 1985. On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H_2S and OCS. *Corrosion Science,* 25**,** 1163-1180.

GRAEDEL, T. E., KAMMLOTT, G. W. & FRANEY, J. P. 1981. Carbonyl sulfide: potential agent of atmospheric sulfur corrosion. *Science,* 212**,** 663-665.

GRAEDEL, T. E., NASSAU, K. & FRANEY, J. P. 1987. Copper patinas formed in the atmosphere—I. Introduction. *Corrosion Science,* 27**,** 639-657.

GREEN, L. R. & THICKETT, D. 1995. Testing materials for use in the storage and display of antiquities – a revised methodology. *Studies in Conservation,* 40**,** 145-152.

GREKULOVIĆ, V. & RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ, M. 2012. Electrochemical behavior of AgCu alloy in alkaline medium in the presence of chloride ions. *Corrosion,* 68**,** 025003-1-025003-8.

GREKULOVIĆ, V., RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ, M., PEŠIĆ, B. & STEVIĆ, Z. 2012. Influence of BTA on electrochemical behavior of AgCu50 alloy. *International Journal of Electrochemical Science,* 7**,** 5231 - 5245.

GRIFFIN, R. J., COCKER III, D. R., FLAGAN, R. C. & SEINFELD, J. H. 1999. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research,* 104**,** 3555-3567.

GRØNTOFT, T. & RAYCHAUDHURI, M. R. 2004. Compilation of tables of surface deposition velocities for O_3, NO_2 and SO_2 to a range of indoor surfaces. *Atmospheric Environment,*

38**,** 533-544.

GRØNTOFT, T. 2012. Performance evaluation for museum enclosures. Measurements, modelling and mitigation of pollutant impact on objects in museum enclosures. *E-PreservationScience,* 9**,** 36-46.

GROSJEAN, D. & PARMAR, S. S. 1991. Removal of air pollutant mixtures from museum display cases. *Studies in Conservation,* 36**,** 129-141.

GRZYWACZ, C. M. & TENNENT, N. H. 1994. Pollution monitoring in storage and display cabinets: carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration. *In:* ROY, A. & SMITH, P. (eds.) *Preventive conservation practice, theory and research. Preprints of the contributions to the Ottawa congress, 12-16 September 1994.* London: The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

GRZYWACZ, C. M. 1993. Using passive sampling devices to detect pollutants in museum environments. *In:* ICOM-CC (ed.) *ICOM Committee for Conservation 10t^{h} triennial meeting.* Washington DC.

GRZYWACZ, C. M. 2006. *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments,* Los Angeles, The Getty Conservation Institute.

GUAN, Y. C. & HAN, K. N. 1995. An electrochemical study on the dissolution of copper and silver from silver-copper alloys. *Journal of the Electrochemical Society,* 142**,** 1819-1824.

GUINEMENT, J. & FIAUD, C. 1986. Laboratory study of the reaction of silver and copper with some atmospheric pollutants. *In:* Proceedings of the 13th International Conference on Electrical Contacts 1986 Lausanne. 383-390.

GUSMANO, G., MONTANARI, R., KACIULIS, S., MEZZI, A., MONTESPERELLI, G. & RUPPRECHT, L. 2004. Surface defects on collection coins of precious metals. *Surface and Interface Analysis,* 36**,** 921-924.

GYSELS, K., DEUTSCH, F. & VAN GRIEKEN, R. 2002. Characterisation of particulate matter in the Royal Museum of Fine Arts, Antwerp, Belgium. *Atmospheric Environment,* 36**,** 4103-4113.

HA, H. & PAYER, J. 2011. The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution. *Electrochimica Acta,* 56**,** 2781-2791

HACKE, A.-M., CARR, C. M. & BROWN, A. 2004. Characterisation of metal threads in Renaissance tapestries. *In:* ASHTON, J. & HALLAM, D. (eds.) *Proceedings of Metal 2004.*

Canberra ACT: National Museum of Australia.

HALLETT, K., THICKETT, D., MCPHAIL, D. S. & CHATER, R. J. 2003. Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum. *Applied Surface Science,* 203-204**,** 789-792.

HANEEF, S. J., JOHNSON, J. B., DICKINSON, C., THOMPSON, G. E. & WOOD, G. C. 1992. Effect of dry deposition of NO_x and SO_2 gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones. *Atmospheric Environment* 26**,** 2963–2974.

HARRISON, R. M. & YIN, J. 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of the Total Environment,* 249**,** 85-101.

HASSAN, H. H., IBRAHIM, M. A. M., ABD EL REHIM, S. S. & AMIN, M. A. 2010. Comparative studies of the electrochemical behavior of silver electrode in chloride, bromide and iodide aqueous solutions. *International Journal of Electrochemical Science* 5**,** 278 - 294.

HATCHFIELD, P. B. 2005. *Pollutants in the museum environment,* London, Archetype Publications Ltd.

HAZZAZI, O. A., ZAKY, A. M., AMIN, M. A. & ABD EL REHIM, S. S. 2008. Passivation and Cl^- induced depassivation of Cu-Ag alloys in borate buffer solutions. *International Journal of Electrochemical Science,* 3**,** 489-508.

HECHT, D. & STREHBLOW, H.-H. 1997a. A surface analytical investigation of the electrochemical double layer on silver electrodes in chloride solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 436**,** 109-118.

HECHT, D. & STREHBLOW, H.-H. 1997b. XPS investigations of the electrochemical double layer on silver in alkaline chloride solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 440**,** 211-217.

HENDERSON, J. 2000. *The science and archaeology of materials. An investigation of inorganic materials,* London & New York, Routledge.

HEPEL, M., TOMKIEWICZ, M. & FOREST, C. L. 1986. Morphology of AgO crystallites deposited from alkaline solutions under potential step and stimulated pulse potentiostatic conditions. *Journal of the Electrochemical Society,* 133**,** 468-475.

HERING, S. V., LUNDEN, M. M., THATCHER, T. L., KIRCHSTETTER, T. W. & BROWN, N. J. 2007. Using regional data and building leakage to assess indoor concentrations of particles of outdoor origin. *Aerosol Science and Technology,* 41**,** 639-654.

HILLMAN, C., ARNOLD, J., BINFIELD, S. & SEPPI, J. 2007. Silver and sulfur: case studies, physics, and possible solutions. *SMTA International Proceedings* [Em linha]. Em: www.dfrsolutions.com/uploads/publications/2007_10_silver_and_sulfur.pdf [11.01.2011].

HISHAM, M. W. M. & GROSJEAN, D. 1991a. Air pollution in southern California museums: indoor and outdoor levels of nitrogen dioxide, peroxyacetyl nitrate, nitric acid, and chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science & Technology,* 25**,** 857–862.

HISHAM, M. W. M. & GROSJEAN, D. 1991b. Sulfur dioxide, hydrogen sulfide, total reduced sulfur, chlorinated hydrocarbons and photochemical oxidants in southern California museums. *Atmospheric Environment,* Part A. General Topics. 25**,** 1497-1505.

HOFFMANN, G. s/d. *CIE color space* [Em linha]. Em: http://www.fho-emden.de/~hoffmann/ciexyz29082000.pdf [23.09.2006].

HOLDEN, A. 1992. The AMECP project: prevention is better than cure. *V&A Conservation Journal* [Em linha]. Em: http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-05/the-amecp-project-prevention-is-better-than-cure/ [07.01.2013].

HOMEM, P. M. 2004. O conceito, a filosofia e a prática da conservação nos museus do Norte de Portugal – Balanço e estratégias de desenvolvimento *In:* BRITO, M. & CUÑARRO, J. (eds.) *Museos do Eixo Atlántico/Museus do Eixo Atlântico.* Associação do Eixo Atlântico do Noroeste Peninsular.

HOMEM, P. M. 2006. *Contributo para a preservação do património cultural em ligas de prata: o caso do retábulo da Sé do Porto.* Tese de Mestrado em Química Aplicada ao Património, Universidade de Lisboa.

HOMEM, P., FONSECA, I. & CAVALHEIRO, J. 2008. O escurecimento do altar de prata da Sé do Porto: um caso de corrosão atmosférica. *Corrosão e Protecção de Materiais,* 27**,** 82-86.

HORSPOOL, W. M. 1999. The organic photochemistry of silver and gold. *In:* PATAI, S. & RAPPOPORT, Z. (eds.) *The chemistry of organic derivatives of gold and silver.* Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.

HP. 2005. *A public trust at risk: The heritage health index report on the stage of America's collections* [Em linha]. Washington DC: Heritage Preservation, Inc. & the Institute of Museum and Library Services. Em: http://www.heritagepreservation.org/HHI/ [27.09.09].

HUIJBREGTS, Z., KRAMER, R. P., MARTENS, M. H. J., VAN SCHIJNDEL, A. W. M. & SCHELLEN, H. L. 2012. A proposed method to assess the damage risk of future climate change to museum objects in historic buildings. *Building and Environment,* 55**,** 43–56.

HUR, T. U. & CHUNG, W. S. 2005. Mechanism of silver(I) oxide formation on polycrystalline silver electrodes in 8M KOH solution. *Journal of the Electrochemical Society,* 152**,** A179-A185.

IHRU. 2011. *Catedral do Porto / Sé do Porto* [Em linha]. Sacavém: Instituto da Habitação e da Reabilitação Urbana. Em: http://www.monumentos.pt/Site/APP_PagesUser/SIPA.aspx?id=1086 [23.06.2012].

IIC. 2012. *IIC's mission* [Em linha]. London: The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. Em: https://www.iiconservation.org/about [04.01.13].

IKEO, N., IIJIMA, Y., NIIMURA, N., SIGEMATSU, M., TAZAWA, T., MATSUMOTO, S., KOJIMA, K. & NAGASAWA, Y. 1991. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy,* Tokyo, JEOL.

INABA, M. 1996. Tarnishing of silver: A short review. *V&A Conservation Journal***,** 9-10.

INCM. 2007. *Um período histórico: 125 anos de contrastarias* [Em linha]. Lisboa: Imprensa Nacional-Casa da Moeda, S.A..Em: https://www.incm.pt/site/resources/docs/125_Contrastarias_brochura.pdf [15.01.2008].

INE. 2012. *Censos 2011 - Resultados definitivos* [Em linha]. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística. Em: http://www.ine.pt/scripts/flex_definitivos/Main.html [15.03.2013].

IPMA. 2012a. *Boletins climáticos 2010-11* [Em linha]. Lisboa: Instituto Português do Mar e da Atmosfera. Em: http://www.ipma.pt/pt/publicacoes/boletins.jsp [15.10.2012].

IPMA. 2012b. *Valores médios anuais da concentração de cloreto na precipitação - Amostras semanais* [Em linha]. Lisboa: Instituto Português do Mar e da Atmosfera. Em: http://www.ipma.pt/pt/ambiente/atmosfera/ [25.05.2012].

ISA (ed.) 1985. *Standard ISA-71.04-1985 - Environmental conditions for process measurement and control systems: airborne contaminants,* Research Triangle Park, North Carolina: International Society of Automation.

ISO (ed.) 1992a. *Standard ISO 9223 - Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification,* Geneva: International Organization for Standardization.

ISO (ed.) 1992b. *Standard ISO/DIS 8565 - Metals and alloys - Atmospheric corrosion testing -*

General requirements for field tests, Geneva, International Organization for Standardization.

IWASAKI, N., SASAKI, Y. & NISHINA, Y. 1988. Ag electrode reaction in NaOH solution studied by in-situ Raman spectroscopy. *Surface Science,* 198**,** 524-540.

JÁRÓ, M. & TÓTH, A. 1997. Deterioration of metal threads and other metallic decorations made of gold, silver or gilt silver on museum textiles. Problems of their conservation. *In:* MACLEOD, I. D., PENNEC, S. L. & ROBBIOLA, L. (eds.) *Metal 95: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation.* Semour en Auxois: James & James.

JÁRÓ, M. 1990. Re-corrosion of silver and gilt silver threads on museum textiles after treatment. *In:* JÁRÓ, M. (ed.) *Conservation of metals. Proceedings of the 7th International Restorer Seminar.* Veszprém.

JAYA, S., RAO, T. P. & RAO, G. P. 1987. Mono- and multilayer formation studies of silver chloride on silver electrodes from chloride-containing solutions. *Journal of Applied Electrochemistry,* 17**,** 635-640.

JAYALAKSHMI, M. & BALASUBRAMANIAN, K. 2008. Cyclic voltammetric behavior of copper powder immobilized on paraffin impregnated graphite electrode in dilute alkali solution. *International Journal of Electrochemical Science,* 3**,** 1277-1287.

JIANG, P., PRENDERGAST, D., BORONDICS, F., PORSGAARD, S., GIOVANETTI, L., PACH, E., NEWBERG, J., BLUHM, H., BESENBACHER, F. & SALMERON, M. 2013. Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu_2O and CuO thin films on Cu(110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics,* 138**,** 024704-6.

JOHANSSON, E. & LEYGRAF, C. 1999. Corrosion measurements of silver and copper in indoor atmospheres using different evaluation techniques. *British Corrosion Journal,* 34**,** 27-33.

JOHANSSON, E., KUCERA, V. & RENDAHL, B. 1998. Field exposure in indoor environments as a basis for the development of a classification system for atmospheric corrosivity. *In:* CORROSION 98, March 22 - 27, San Diego Ca. NACE International, Paper 359.

JOHANSSON, E., LEYGRAF, C. & RENDAHL, B. 1998. Characterisation of corrosivity in indoor atmospheres with different metals and evaluation techniques. *British Corrosion Journal,* 33**,** 59-66.

JORDAN, D. L. 2011a. Atmospheric corrosion testing. *In:* REVIE, R. W. (ed.) *Uhlig's corrosion handbook.* 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

JORDAN, D. L. 2011b. Principles of accelerated corrosion testing. *In:* REVIE, R. W. (ed.) *Uhlig's corrosion handbook.* 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

JOVIĆ, B. M., JOVIĆ, V. D. & DRAŽIĆ, D. M. 1995. Kinetics of chloride ion adsorption and the mechanism of AgCl layer formation on the (111), (100) and (110) faces of silver. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 399**,** 197-206.

JOVIĆ, B. M., JOVIĆ, V. D. & STAFFORD, G. R. 1999. Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions. *Electrochemistry Communications,* 1**,** 247-251.

JUDEIKIS, H. S. & STEWART, T. B. 1976. Laboratory measurement of SO_2 deposition velocities on selected building materials and soils. *Atmospheric Environment,* 10**,** 769-776.

KARAKAYA, I. & THOMPSON, W. T. 1992. Binary phase diagrams. Ag-Pd (silver-palladium). *In:* BAKER, H. (ed.) *ASM handbook. Alloy phase diagrams.* Ohio: ASM International, Metals Park.

KASHCHIEV, D. 2000. *Nucleation. Basic theory with applications,* Oxford, Butterworth-Heinemann.

KATAN, T., SZPAK, S. & BENNION, D. N. 1974. Silver/silver chloride electrodes: Surface morphology on charging and discharging. *Journal of the Electrochemical Society,* 121**,** 757-764.

KAUSHIK, V. K. 1991. XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,* 56**,** 273-277.

KELLY, R. G. 2003. Crevice corrosion. *In:* BARD, A. J., STRATMANN, M. & FRANKEL, G. S. (eds.) *Encyclopedia of electrochemistry, corrosion and oxide films.* Weinheim: Wiley-VCH.

KELLY, R. G., SCULLY, J. R., SHOESMITH, D. W. & BUCHHEIT, R. G. 2003. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering,* New York, Marcel Dekker, Inc.

KERBER, S. J., BRUCKNER, J. J., WOZNIAK, K., SEAL, S., HARDCASTLE, S. & BARR, T. L. 1996. The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding. *Journal of Vacuum Science & Technology A,* 14**,** 1314-1320.

KILLICK, D. 2001. Science, speculation and the origins of extractive metallurgy. *In:*

BROTHWELL, D. R. & POLLARD, A. M. (eds.) *Handbook of archaeological sciences.* Chichester: John Wiley & Sons.

KIM, H. & PAYER, J. H. 1999. Tarnish process of silver in 100ppb H_2S containing environments. *Journal of Corrosion Science and Engineering* [Em linha], 1. Em: http://www.jcse.org/volume1/paper14/v1p14.php [23.03.2007].

KIM, H. 2003. Corrosion process of silver in environments containing 0.1ppm H_2S and 1.2ppm NO_2. *Materials and Corrosion,* 54**,** 243-250.

KING, G. A. & DUNCAN, J. R. 1998. Some apparent limitations in using the ISO atmospheric corrosivity categories. *Corrosion & Materials,* 23**,** 8-14 & 22-24.

KLASSEN, R. D. & ROBERGE, P. R. 1999. Aerosol transport modelling as an aid to understanding atmospheric corrosivity patterns. *Materials and Design,* 20**,** 159-168.

KLEBER, C., HILFRICH, U. & SCHREINER, M. 2007a. In situ investigations of the interaction of small inorganic acidifying molecules in humidified air with polycrystalline metal surfaces by means of TM-AFM, IRRAS, and QCM. *Surface and Interface Analysis,* 39**,** 702-710.

KLEBER, C., HILFRICH, U. & SCHREINER, M. 2007b. In situ QCM and TM-AFM investigations of the early stages of degradation of silver and copper surfaces. *Applied Surface Science,* 253**,** 3712-3721.

KLEBER, C., WEISSENRIEDER, J., SCHREINER, M. & LEYGRAF, C. 2002. Comparison of the early stages of corrosion of copper and iron investigated by in situ TM-AFM. *Applied Surface Science,* 193**,** 245-253.

KLEBER, C., WIESINGER, R., SCHNOLLER, J., HILFRICH, U., HUTTER, H. & SCHREINER, M. 2008. Initial oxidation of silver surfaces by S^{2-} and S^{4+} species. *Corrosion Science,* 50**,** 1112-1121.

KNOTKOVÁ-CERMÁKOVA, D. & VLCKOVÁ, J. 1971. Corrosive effect of plastics, rubber and wood on metals in confined spaces. *British Corrosion Journal,* 6**,** 17-22.

KOCH, S., WINTERHALTER, R., UHEREK, E., KOLLOFF, A., NEEB, P. & MOORTGAT, G. K. 2000. Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Environment,* 34**,** 4031-4042.

KRYLOVA, V. & DUKŠTIENĖ, N. 2013. Synthesis and characterization of Ag_2S layers formed on polypropylene. *Journal of Chemistry,* 2013**,** Article ID 987879.

KUHN, A. T. & KELSALL, G. H. 1989. Some aspects of the chemistry and mechanisms underlying tarnish reactions. *In:* Corrosion of electrical contacts - Progress in environmental gas testing, 1989 London. Institute of Metals, 51-88.

KWOK, R. 2000. *Using XPSPEAK. Version 4.1* [Em linha]. Em: http://www.uksaf.org/software.html#1 [22.08.2011].

LAI, A. C. K. & NAZAROFF, W. W. 2005. Supermicron particle deposition from turbulent chamber flow onto smooth and rough vertical surfaces. *Atmospheric Environment,* 39**,** 4893-4900.

LAI, A. C. K. 2005. Modeling indoor coarse particle deposition onto smooth and rough vertical surfaces. *Atmospheric Environment,* 39**,** 3823-3830.

LANKESTER, P. & BRIMBLECOMBE, P. 2012. Future thermohygrometric climate within historic houses. *Journal of Cultural Heritage,* 13**,** 1-6.

LANKESTER, P. & BRIMBLECOMBE, P. 2012. The impact of future climate on historic interiors. *Science of the Total Environment,* 417-418**,** 248-254.

LANZANO, T., BERTRAM, M., DE PALO, M., WAGNER, C., ZYLA, K. & GRAEDEL, T. E. 2006. The contemporary European silver cycle. *Resources, Conservation and Recycling,* 46**,** 27-43.

LARSEN, E. I. & IMES, R. H. 1982. Electrical contacts_applications. *In:* BUTTS, A. & COXE, C. D. (eds.) *Silver economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company.

LCP. 2010. *Aeroportos dos Açores e Porto encerrados* [Em linha]. Lisboa: Low Cost Portugal. Em: http://www.lowcostportugal.net/viajar/aeroportos/aeroportos-dos-acores-e-porto-encerrados/2010/05/#axzz2UID5huEt [13.10.2010].

LEADERER, B. P., RENES, S., BLUYSSEN, P. & VAN DE LOO, H. 1986. Chamber studies of NO_2, SO_2 and RSP deposition rates indoors. *Proceedings of the 79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. USA, June 22-27.* Minneapolis.

LEAL, M. C. F., VASCONCELOS, M. T., SOUSA-PINTO, I. & CABRAL, J. P. S. 1997. Biomonitoring with benthic macroalgae and direct assay of heavy metals in seawater of the Oporto Coast (Northwest Portugal). *Marine Pollution Bulletin,* 34**,** 1006-1015.

LEE, Y. N. & SCHWARTZ, S. E. 1981. Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure. *The Journal of Physical Chemistry A,* 85**,** 840-848.

LEYGRAF, C. & GRAEDEL, T. 2000. *Atmospheric corrosion,* New York, John Wiley & Sons.

LEYGRAF, C. 2002. Atmospheric corrosion. *In:* MARCUS, P. (ed.) *Corrosion mechanisms in theory and practice.* 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc.

LEYGRAF, C. 2003. Atmospheric corrosion. *In:* BARD, A. J., STRATMANN, M. & FRANKEL, G. S. (eds.) *Encyclopedia of electrochemistry, corrosion and oxide films.* Weinheim: Wiley-VCH.

LIANG, C., YANG, C. & HUANG, N. 2011. Investigating the tarnish and corrosion mechanisms of Chinese gold coins. *Surface and Interface Analysis,* 43**,** 763–769.

LIANG, D., ALLEN, H. C., FRANKEL, G. S., CHEN, Z. Y., KELLY, R. G., WU, Y. & WYSLOUZIL, B. E. 2010. Effects of sodium chloride particles, ozone, UV, and relative humidity on atmospheric corrosion of silver. *Journal of the Electrochemical Society,* 157**,** C146-C156.

LIAO, X., CAO, F., ZHENG, L., LIU, W., CHEN, A., ZHANG, J. & CAO, C. 2011. Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer. *Corrosion Science,* 53**,** 3289–3298.

LIEBMAN, J. F. 2004. Paradigms and paradoxes: The solubility of AgCl in water: Some thermochemical issues of aqueous Ag^+ ion. *Structural Chemistry,* 15**,** 165-168.

LIETHSCHMIDT, K. 2005. Silicon carbide. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

LIGOCKI, M. P., LIU, H. I. H., CASS, G. R. & JOHN, W. 1990. Measurements of particle deposition rates inside southern California museums. *Aerosol Science and Technology,* 13**,** 85-101.

LIGOCKI, M. P., SALMON, L. G., FALL, T., JONES, M. C., NAZAROFF, W. W. & CASS, G. R. 1993. Characteristics of airborne particles inside southern California museums. *Atmospheric Environment,* Part A. General Topics. 27**,** 697-711.

LILIENFELD, S. & WHITE, C. E. 1930. A study of the reaction between hydrogen sulfide and silver. *Journal of the American Chemical Society,* 52**,** 885-892.

LIN, H., FRANKEL, G. S., LEMON, C. E. & ALLEN, H. C. 2011. *Full factorial experiment of laboratory exposure of Ag with ozone and ultraviolet radiation. 2011 DoD Corrosion Conference* [Em linha]. CorrDefense. Em: https://www.corrdefense.org/default.aspx [10.12.2011].

LINS, A. & POWER, T. 1994. The corrosion of bronze monuments in polluted urban sites: a report on the stability of copper mineral species at different pH levels. *In:* SCOTT, D. A.,

PODANY, J. & CONSIDINE, B. B. (eds.) *Ancient & historic metals: conservation and scientific research: proceedings of a symposium organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991.* Singapore: The Jean Paul Getty Trust.

LIPOR. 2013. *Com o ambiente no coração* [Em linha]. Baguim do Monte: LIPOR- Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto. Em: http://www.lipor.pt/pt/ [10.01.2013].

LIU, D.-L. & NAZAROFF, W. W. 2001. Modeling pollutant penetration across building envelopes. *Atmospheric Environment,* 35**,** 4451–4462.

LIU, D.-L. & NAZAROFF, W. W. 2003. Particle penetration through building cracks. *Aerosol Science and Technology,* 37**,** 565-573.

LLOYD, H., LITHGOW, K., BRIMBLECOMBE, P., YOON, Y. H., FRAME, K. & KNIGHT, B. 2002. The effects of visitor activity on dust in historic collections. *The Conservator,* 26**,** 71-84.

LNEG. 2010. *Informação geocientífica. Geologia económica. Ocorrências e recursos minerais portugueses* [Em linha]. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P. Em: http://geoportal.lneg.pt/geoportal/egeo/bds/ocorrencias/ [17.01.2012].

LOBNIG, R. E., FRANKENTHAL, R. P., SICONOLFI, D. J. & SINCLAIR, J. D. 1993. Effect of submicron ammonium sulfate particles on the corrosion of copper. *Journal of the Electrochemical Society,* 140**,** 1902-1907.

LOBNIG, R. E., FRANKENTHAL, R. P., SICONOLFI, D. J., SINCLAIR, J. D. & STRATMANN, M. 1994. Mechanism of atmospheric corrosion of copper in the presence of submicron ammonium sulfate particles at 300 and 373 K. *Journal of the Electrochemical Society,* 141**,** 2935-2941.

LOBNIG, R., SINCLAIR, J. D., UNGER, M. & STRATMANN, M. 2003. Mechanism of atmospheric corrosion of copper in the presence of ammonium sulfate particles. Effect of surface particle concentration. *Journal of the Electrochemical Society,* 150**,** A835-A849.

LOUGH, G. C., SCHAUER, J. J., PARK, J. S., SHAFER, M. M., DEMINTER, J. T. & WEINSTEIN, J. P. 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science & Technology,* 39**,** 826-836.

LOUPA, G., CHARPANTIDOU, E., KARAGEORGOS, E. & RAPSOMANIKIS, S. 2007. The chemistry of gaseous acids in medieval churches in Cyprus. *Atmospheric Environment,* 41**,** 9018-

9029.

LOUPA, G., CHARPANTIDOU, E., KIOUTSIOUKIS, I. & RAPSOMANIKIS, S. 2006. Indoor microclimate, ozone and nitrogen oxides in two medieval churches in Cyprus. *Atmospheric Environment,* 40**,** 7457-7466.

LU, X., LI, L., ZHANG, W. & WANG, C. 2005 Preparation and characterization of Ag_2S nanoparticles embedded in polymer fibre matrices by electrospinning. *Nanotechnology,* 16**,** 2233–2237.

LÜTZENKIRCHEN-HECHT, D. & STREHBLOW, H.-H. 1998. Surface analytical investigations of the electrochemical double layer on silver electrodes in alkaline media. *Electrochimica Acta,* 43**,** 2957-2968.

LUXFORD, N. & THICKETT, D. 2007. *Preventing silver tarnish – lifetime determination of cellulose nitrate lacquer* [Em linha]. London: English Heritage. Em: http://www.englishheritage.org.uk/content/imported-docs/k-o/metal07-vol5-luxford-88-93.pdf [16.02.2012].

MACWILLIAM, E. A. 1982. Silver in photography. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

MADUREIRA, H., ANDRESEN, T. & MONTEIRO, A. 2011. Green structure and planning evolution in Porto. *Urban Forestry & Urban Greening,* 10**,** 141-149.

MADURO, B. & TISSOT, I. 2009. Retábulo da Natividade - Um projecto interdisciplinar. À memória de Arménio Fontes. *In:* SILVA, A. C. F. & HOMEM, P. M. (eds.) *Ligas metálicas: Investigação e conservação.* Porto: Faculdade de Letras da Universidade do Porto - Secção de Museologia/Laboratório de Conservação e Restauro do DCTP.

MANKOWSKI, G., DUTHIL, J. P. & GIUSTI, A. 1997. The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions. *Corrosion Science,* 39**,** 27-42.

MARIACA, L., DE LA FUENTE, D., FELIU JR., S., SIMANCAS, J., GONZÁLEZ, J. A. & MORCILLO, M. 2008. Interaction of copper and NO_2: Effect of joint presence of SO_2, relative humidity and temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* 69**,** 895-904.

MARINONI, N., BIRELLI, M. P., ROSTAGNO, C. & PAVESE, A. 2003. The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete. *Atmospheric Environment,* 37**,** 4701-4712.

MARTÍNEZ-VERDÚ, F., PUJOL, J. & CAPILLA, P. 2002. Calculation of the color matching functions of digital cameras from their complete spectral sensitivities. *Journal of*

Imaging Science and Technology, 46**,** 15-25.

MARTÍNEZ-VERDÚ, F., PUJOL, J. & CAPILLA, P. 2003. Characterization of a digital camera as an absolute *tristimulus* colorimeter. *Journal of Imaging Science and Technology,* 47**,** 279–295.

MARTINS, F. S. 2002. *Speculum Humanae Salvationis*: Estudo iconográfico e iconológico do sacrário de prata da Sé do Porto. *Revista da Faculdade de Letras: Ciências e Técnicas do Património. I Série,* 1**,** 173-202.

MASSADA, J., SOARES, R. & OUTEIRO, T. F. 2010. *Onda de calor é a mais grave do milénio* [Em linha]. Porto: CiênciaHoje. Jornal de ciência, tecnologia e empreendedorismo. Em: http://www.cienciahoje.pt/index.php?oid=44513&op=all [12.08.2010].

MASTER. 2003. *Preventive conservation strategies for protection of organic objects in museums, historic buildings and archives* [Em linha]. Kjeller: Norwegian Institute for Air Research. Em: www.nilu.no/master.no [07.01.2013].

MAYER, S. T. & MULLER, R. H. 1988. Nucleation of silver (I) oxide investigated by spectroscopic ellipsometry. *Journal of the Electrochemical Society,* 135**,** 2133-2142.

MCDONALD, A. S., PRICE, B. R. & SISTARE, G. H. 1982. Alloying behavior of silver and its principal binary alloys. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

MCDONALD, D. 1982. The history of silver. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

MCINTYRE, N. S. & CHAN, T. C. 1990. Uses of Auger electron and photoelectron spectroscopies in corrosion science. *In:* BRIGGS, D. & SEAH, M. P. (eds.) *Practical surface analysis. Auger and X-ray photoelectron spectroscopy.* Chichester: John Wiley & Sons.

MCINTYRE, N. S., SUNDER, S., SHOESMITH, D. W. & STANCHELL, F. W. 1981. Chemical information from XPS—applications to the analysis of electrode surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology,* 18**,** 714-721.

MCTIGUE, P. T. & YOUNG, D. J. 1965. Phototarnishing of silver and copper. *Australian Journal of Chemistry,* 18**,** 1851-1853.

MELEUX, F., SOLMON, F. & GIORGI, F. 2007. Increase in summer European ozone amounts due to climate change. *Atmospheric Environment,* 41**,** 7577–7587.

MELO, Â. 2005. Sé do Porto. Intervenções. *Estudos/Património. Revista do IPPAR,* 8**,** 5-11.

MEMORI. 2010. *Measurement, effect assessment and mitigation of pollutant impact on movable cultural assets. Innovative research for market transfer* [Em linha]. Brussels: Directorate General Research and Innovation. Em: http://www.memori-project.eu/memori.html [23.01.2013].

METRO, B. & GRZYWACZ, C. 1992. A showcase for preventive conservation. *In:* ARAAFU (ed.) *La conservation préventive. Paris - 8, 9 et 10 octobre 1992. Colloque sur la conservation restauration des biens culturels.* Paris: Association des Restaurateurs d'Art et d'Archéologie de Formation Universitaire.

MICHALSKI, S. 1994. Leakage prediction for buildings, cases, bags and bottles. *Studies in Conservation,* 39**,** 169-186.

MIHALOPOULOS, N., NGUYEN, B. C., PUTAUD, J. P. & BELVISO, S. 1992. The oceanic source of carbonyl sulphide (COS). *Atmospheric Environment. Part A. General Topics,* 26**,** 1383-1394.

MIKHAILOV, A. A., TIDBLAD, J. & KUCERA, V. 2004. The classification system of ISO 9223 Standard and the dose–response functions assessing the corrosivity of outdoor atmospheres. *Protection of Metals,* 40**,** 541-550.

MIMIC. 2001. *Microclimate indoor monitoring in cultural heritage preservation* [Em linha]. Brussels: European Commission. Em: http://iaq.dk/mimic/ [07.01.2013].

MINOLTA, K. 2006. *Color Spaces* [Em linha]. New Jersey: Konica Minolta Sensing Americas, Inc. Em: http://sensing.konicaminolta.us/learning-center/color-measurement/color-spaces [15.02.2011].

MÖLLER, D. 1990. The Na/Cl ratio in rainwater and sea salt chloride cycle. *Tellus,* 42B**,** 254-262.

MONFORTI, F., BELLASIO, R., BIANCONI, R., CLAI, G. & ZANINI, G. 2004. An evaluation of particle deposition fluxes to cultural heritage sites in Florence, Italy. *Science of The Total Environment,* 334-335**,** 61-72.

MONTEIRO, A. 1997a. A poluição atmosférica no Porto: Uma história por contar. *In:* C.C.R.N. (ed.) *Comunicações do seminário Qualidade do Ambiente Urbano.* Porto: Comissão de Coordenação da Região do Norte.

MONTEIRO, A. 1997b. *O clima urbano do Porto. Contribuição para a definição das*

estratégias de planeamento e ordenamento do território, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian/Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica.

MORCILLO, M., CHICO, B., DE LA FUENTE, D. & SIMANCAS, J. 2012. Looking back on contributions in the field of atmospheric corrosion offered by the MICAT Ibero-American Testing Network. *International Journal of Corrosion,* 2012 - ID 824365**,** 24p.

MORCILLO, M., CHICO, B., MARIACA, L. & OTERO, E. 2000. Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site. *Corrosion Science,* 42**,** 91-104.

MORGADO, M. 1999. *Sistemas de medidas nas Escrituras* [Em linha]. Em: http://www.nt.batistas.net/pesosemedidas [05.10.2011].

MOULDER, J. F., STICKLE, W. F., SOBOL, P. E. & BOMBEN, K. D. 1995. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data,* Minnesota, Physical Electronics, Inc.

MOURA, M. J. M. P., SOUSA, S. M. R., VASCONCELOS, M. T. S. D. & MACHADO, A. A. S. C. 1988. Lead and other heavy-metals in atmospheric aerosols of Oporto. *Chemosphere,* 17**,** 2093-2106.

MOURATIDOU, T. & SAMARA, C. 2004. $PM_{2.5}$ and associated ionic component concentrations inside the archaeological museum of Thessaloniki, N. Greece. *Atmospheric Environment,* 38**,** 4593-4598.

MULLER, C. O. 1990. Combination corrosion coupon testing needed for today's control equipment. *Pulp & Paper International,* 64**,** 165-169.

MULLER, C. s/d a. The use of reactivity monitoring as an alternative to direct gas monitoring for environmental assessments in cleanrooms. Em: http://www.purafil.com/literature/The_Use_of_Reactivity_Monitoring_as_an_Alternative_to_Direct_Gas_Monitoring_for_Environmental_Assessments_in_Cleanrooms.pdf [21.11.12].

MULLER, C. s/d b. Practical applications of reactivity monitoring in museums & archives. Considerations for monitoring and classification of gaseous pollutants. Em: http://www.purafil.com/Literature/practical-applications.pdf [21.11.12].

MULTI-ASSESS. 2005. *Model for multi-pollutant impact and assessment of threshold Levels for cultural heritage* [Em linha]. Stockholm: Swerea KIMAB AB. Em:

http://www.corr-institute.se/MULTI-ASSESS/web/page.aspx [14.07.2010].

MURPHY, J. A. 1982. Considerations, materials, and procedures for specimen mounting prior to scanning electron microscopic examination. *Scanning Electron Microscopy,* 2**,** 657-696.

MURRAY, G. T. 1992. Preparation and characterization of pure metals. *ASM handbook. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials.* 10th ed. Ohio: ASM International, Metals Park.

MYERS, M. 2009. Overview of the use of silver in connector applications. *Interconnection & Process Technology,* 503**,** 1-13.

NAKAYAMA, S., KAJI, T., SHIBATA, M., NOTOYA, T. & OSAKAI, T. 2007. Which is easier to reduce, Cu_2O or CuO? *Journal of the Electrochemical Society,* 154**,** C1-C6.

NAKAYAMA, S., KIMURA, A., SHIBATA, M., KUWABATA, S. & OSAKAI, T. 2001. Voltammetric characterization of oxide films formed on copper in air. *Journal of the Electrochemical Society* 148**,** B467-B472.

NASSAU, K., MILLER, A. E. & GRAEDEL, T. E. 1987. The reaction of simulated rain with copper, copper patina, and some copper compounds. *Corrosion Science,* 27**,** 703-719.

NATALIE, C. A. 1997. Electrode potentials. *ASM Handbook. Corrosion* Ohio: ASM International, Metals Park.

NAUMKIN, A. V., KRAUT-VASS, A., GAARENSTROOM, S. W. & POWELL, C. J. 2000. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1* [Em linha]. National Institute of Standards and Technology. Em: http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx [23.07.2011].

NAVA, S., BECHERINI, F., BERNARDI, A., BONAZZA, A., CHIARI, M., GARCÍA-ORELLANA, I., LUCARELLI, F., LUDWIG, N., MIGLIORI, A., SABBIONI, C., UDISTI, R., VALLI, G. & VECCHI, R. 2010. An integrated approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy). *Science of The Total Environment,* 408**,** 1403-1413.

NAZAROFF, W. W. & CASS, G. R. 1986. Mathematical modeling of chemically reactive pollutants in indoor air. *Environmental Science and Technology,* 20**,** 924-934.

NAZAROFF, W. W. & CASS, G. R. 1989. Mass-transport aspects of pollutant removal at indoor surfaces. *Environment International,* 15**,** 567-584.

NAZAROFF, W. W. & CASS, G. R. 1991. Protecting museum collections from soiling due to the deposition of airborne particles. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics,* 25**,** 841-852.

NAZAROFF, W. W., LIGOCKI, M. P., MA, T. & CASS, G. R. 1990. Particle deposition in museums: Comparison of modelling and measurement results. *Aerosol Science and Technology,* 13**,** 332-348.

NAZAROFF, W. W., LIGOCKI, M. P., SALMON, L. G., CASS, G. R., FALL, T., JONES, M. C., LIU, H. L. H. & MA, T. 1993. *Airborne particles in museums,* Michigan, The Getty Conservation Institute.

NAZAROFF, W. W., SALMON, L. G. & CASS, G. R. 1990. Concentration and fate of airborne particles in museums. *Environmental Science & Technology,* 24**,** 66-77.

NEFEDOV, V. I., SALYN, Y. V., SOLOZHENKIN, P. M. & PULATOV, G. Y. 1980. X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals. *Surface and Interface Analysis,* 2**,** 170–172.

NEISER, E. B., KELLY, R. G., LIANG, D., FRANKEL, G. & ALLEN, H. C. 2009. Atmospheric corrosion of silver and its relation to accelerated testing. *2009 DoD Corrosion Conference* [Em linha]. Em: www.corrdefense.org/Technical%20Papers/Atmospheric%20Corrosion%20of%20Silver%20and%20Its%20Relation%20to%20Accelerated%20Testing.pdf [20.02.2010]

NIST. 2003. *Multizone Modeling Website* [Em linha]. Gaithersburg, Md.: National Institute of Standards and Technology. Em: http://www.bfrl.nist.gov/IAQanalysis/index.htm [23.10.2007].

NOTOYA, T. 1993. Localized 'ant nest' corrosion of copper tubing and preventive measures. *Materials Performance,* 32**,** 53-57.

NOVAKOV, T. 1982. Soot in the atmosphere. *In:* WOLFF, G. T. & KLIMISCH, R. L. (eds.) *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle.* New York: Plenum Press.

NOVAKOV, T., CHANG, S. G. & HARKER, A. B. 1974. Sulfates as pollution particulates: Catalytic formation on carbon (soot) particles. *Science,* 186**,** 259-261.

ODDY, W. A. 1973. An unsuspected danger in display. *Museums Journal 73***,** 27-28.

ODLYHA, M., PADFIELD, T., BULLOCK, L., RYHL-SVENDSEN, M., DE SANTIS, F., RUIZ HERNANDEO, A., SMITH, V. & BOON, J. J. 2002. Microclimate indoor monitoring in

cultural heritage preservation: The development of a piezoelectric quartz crystal-based damage dosimeter. *5th EC Conference Cultural Heritage Research: a Pan-European Challenge. Proceedings: May 16-18, 2002.* Cracow: European Commission.

O'DOWD, C. D., SMITH, M. H., CONSTERDINE, I. E. & LOWE, J. A. 1997. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review. *Atmospheric Environment,* 31**,** 73-80.

ODUM, J. R., HOFFMANN, T., BOWMAN, F., COLLINS, D., FLAGAN, R. C. & SEINFELD, J. H. 1996. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science & Technology,* 30**,** 2580–2585.

ODUM, J. R., JUNGKAMP, T. P. W., GRIFFIN, R. J., FORSTNER, H. J. L., FLAGAN, R. C. & SEINFELD, J. H. 1997. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environmental Science & Technology,* 31**,** 1890-1897.

OKAMOTO, H. & MASSALSKI, T. B. 1992. Binary phase diagrams. Ag-Au (silver-gold). *In:* BAKER, H. (ed.) *ASM handbook. Alloy phase diagrams.* Ohio: ASM International, Metals Park.

OLEGIVVIT. 2010. *Panorama da Ribeira e da Ponte Luís I* [Em linha]. Em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3APorto3flat-cc-contr-oliv1002_edit2.jpg [15.03.2013].

OLIVEIRA, C., ALVES, C. & PIO, C. A. 2009. Aerosol particle size distributions at a traffic exposed site and an urban background location in Oporto, Portugal. *Química Nova,* 32**,** 928-933.

OLIVEIRA, C., PIO, C., ALVES, C., EVTYUGINA, M., SANTOS, P., GONÇALVES, V., NUNES, T., SILVESTRE, A. J. D., PALMGREN, F., WAHLIN, P. & HARRAD, S. 2007. Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment,* 41**,** 5555-5570.

OLIVEIRA, C., PIO, C., CASEIRO, A., SANTOS, P., NUNES, T., MAO, H., LUAHANA, L. & SOKHI, R. 2010. Road traffic impact on urban atmospheric aerosol loading at Oporto, Portugal. *Atmospheric Environment,* 44**,** 3147-3158.

PADFIELD, T. 1966. The control of relative humidity and air pollution in show-cases and picture frames. *Studies in Conservation,* 11**,** 8-29.

PADFIELD, T. 1994. Role of standards and guidelines. *In:* KRUMBEIN, W. E., BRIMBLECOMBE,

P., COSGROVE, D. E. & STAINFORTH, S. (eds.) *Durability and change.* New York: Wiley.

PADFIELD, T., ERHARDT, D. & HOPWOOD, W. 1982. Trouble in store. *In:* BROMMELLE, N. S. & THOMSON, G. (eds.) *Science and Technology in the service of Conservation.* Washington D.C.: International Institute for Conservation.

PAIS, A. N. & ESCOBAR, N. (eds.) 2010. *O túmulo do Infante D. Afonso de Portugal da Sé de Braga,* Lisboa: Instituto dos Museus e da Conservação.

PALITSIN, V. V., DOWSETT, M. G., GUZMÁN DE LA MATA, B., OLOFF, I. W. & GIBBONS, R. 2006. uleSIMS characterization of silver references surfaces. *Applied Surface Science,* 252**,** 7132-7135.

PARMAR, S. S. & GROSJEAN, D. 1991. Sorbent removal of air pollutants from museum display cases. *Environment International,* 17**,** 39-50.

PASSOS, C. 1953. O retábulo de prata da Sé portuense. *Boletim Cultural,* 16**,** 301-342.

PATTERSON, R. 1999. *Solubility of silver compounds in water* [Em linha]. Salt Lake City: Salt Lake Metals.Em: http://www.saltlakemetals.com/Solubility_Of_Silver_Compounds.htm [10.01.2012].

PAVÃO, L. 1997. *Conservação de colecções de fotografia,* Lisboa, Dinalivro.

PAYER, J. H. & KIM, H. 2001. Tarnish film formation on silver in atmospheric environments containing hydrogen sulfide and nitrogen dioxide. *In:* BAER, D. R., CLAYTON, C. R., DAVIS, G. D. & HALADA, G. P. (eds.) *State-of-the-art application of surface and interface analysis methods to environmental material interactions: in honor of James E. Castle's 65th year.* New Jersey: The Electrochemical Society, Inc.

PAYER, J. H., BALL, G., RICKETT, B. I. & KIM, H. S. 1995. Role of transport properties in corrosion product growth. *Materials Science and Engineering A,* 198**,** 91-102.

PEEL, M. C., FINLAYSON, B. L. & MCMAHON, T. A. 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences,* 11**,** 1633–1644.

PENNER, J. E. & NOVAKOV, T. 1996. Carbonaceous particles in the atmosphere: A historical perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere. *Journal of Geophysical Research,* 101**,** 19,373-19,378.

PEREIRA, M. C., ALVIM-FERRAZ, M. C. M. & SANTOS, R. C. 2005. Relevant aspects of air quality in Oporto (Portugal): PM_{10} and O_3. *Environmental Monitoring and Assessment,* 101**,** 203–221.

PEREIRA, M. C., SANTOS, R. C. & ALVIM-FERRAZ, M. C. M. 2007. Air quality improvements using European environment policies: A case study of SO_2 in a coastal region in Portugal. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues,* 70**,** 347-351.

PERSSON, D. & LEYGRAF, C. 1990. Vibrational spectroscopy and XPS for atmospheric corrosion studies on copper. *Journal of the Electrochemical Society,* 137**,** 3163-3169.

PINZARI, F., CIALEI, V. & BARBABIETOLA, N. 2010. Measurement of the fungal deteriorating potential in the dust of indoor environments. *e-PreservationScience,* 7**,** 29-34.

PIO, C. A. & LOPES, D. A. 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres,* 103**,** 25263–25272.

PIO, C. A., CASTRO, L. M., CERQUEIRA, M. A., SANTOS, I. M., BELCHIOR, F. & SALGUEIRO, M. L. 1996a. Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest european coast. *Atmospheric Environment,* 30**,** 3309-3320.

PIO, C. A., CERQUEIRA, M. A., CASTRO, L. M. & SALGUEIRO, M. L. 1996b. Sulphur and nitrogen compounds in variable marine/continental air masses at the Southwest European Coast. *Atmospheric Environment,* 30**,** 3115-3127.

PIO, C. A., RAMOS, M. M. & DUARTE, A. C. 1998. Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment. *Atmospheric Environment,* 32**,** 1979-1989.

PIRES, J. C. M., SOUSA, S. I. V., PEREIRA, M. C., ALVIM-FERRAZ, M. C. M. & MARTINS, F. G. 2008. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis-Part I: SO_2 and PM_{10}. *Atmospheric Environment,* 42**,** 1249-1260.

PLETCHER, D. 2009. *A first course in electrode processes,* Cambridge, Royal Society of Chemistry.

POHLMAN, S. L. 1992. Atmospheric corrosion. *ASM handbook. Corrosion.* 9th ed. Ohio: ASM International, Metals Park.

POURBAIX, M. 1987. *Lições de corrosão electroquímica,* Bruxelas, CEBELCOR.

POWELL, C. J. & JABLONSKI, A. 2010. NIST electron inelastic-mean-free-path database. Version 1.2. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.

PPM. 2012. *Porto 3D* [Em linha]. Porto: Porto Património Mundial 2011 - 2013. Em: http://www.portopatrimoniomundial.com/porto-3d.html [15.03.2013].

PRETZEL, B. & SHIBAYAMA, N. 2003. Standard materials for corrosiveness testing. *V&A*

Conservation Journal [Em linha]. Em: http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-43/standard-materials-for-corrosiveness-testing/ [23.05.2010].

PRICE, C. 2000. Salt damage in porous materials. *In:* PRICE, C. (ed.) *An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials (Contract No. ENV4-CT95-0135). Protection and conservation of the European Cultural Heritage. Research Report No. 11.* London: Archetype Publications Ltd.

PURAFIL. 2006. OnGuard 3000. Museum & archive applications. *Product Bulletin* [Em linha], 4. Em: http://www.purafil.com/products/monitoring/onguard3000_museum.aspx [24.11.12].

RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ, M., NESTOROVIĆ, S., GREKULOVIĆ, V., MARKOVIĆ, I. & STEVIĆ, Z. 2010. Electrochemical behavior of sintered CuAg4 at. pct alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B,* 41B**,** 955-961.

RAMOS, A. C., CAMÕES, M. F., MENDONÇA, M. H. & FONSECA, I. E. 2001. Corrosão atmosférica do cobre e latão. *Corrosão e Protecção de Materiais,* 20**,** 16-21.

RAYCHAUDHURI, M. R. & BRIMBLECOMBE, P. 2000. Formaldehyde oxidation and lead corrosion. *Studies in Conservation,* 45**,** 226-232.

RC. 2013. *Porto. Planta interactiva* [Em linha]. Lisboa: Rota das Catedrais. Em: http://www.rotadascatedrais.com/pt/porto-planta-interactiva [15.03.2013].

REAGOR, B. T. & SINCLAIR, J. D. 1981. Tarnishing of silver by sulfur vapor: film characteristics and humidity effects. *Journal of the Electrochemical Society,* 128**,** 701-705.

REAL, M. L., TÁVORA, M. J., PINTO OSÓRIO, M. I. & TEIXEIRA, F. F. 1985-1986. Escavações arqueológicas no Morro da Sé. *Boletim Cultural da Câmara Municipal do Porto,* 3/4**,** 7-44.

RENNER, H., SCHLAMP, G., ZIMMERMANN, K., WEISE, W., TEWS, P., DERMANN, K., KNODLER, A., SCHRODER, K.-H., KEMPF, B., LUSCHOW, H. M., DRIESELMANN, R., PETER, C. & SCHIELE, R. 2005. Silver, silver compounds, and silver alloys. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

RICE, D. W., CAPPELL, R. J., KINSOLVING, W. & LASKOWSKI, J. J. 1980. Indoor corrosion of metals. *Journal of the Electrochemical Society,* 127**,** 891-901.

RICE, D. W., CAPPELL, R. J., PHIPPS, P. B. P. & PETERSON, P. 1982 Indoor atmospheric

corrosion of copper, silver, nickel, cobalt, and iron. *In:* AILOR, W. H., ed. Atmospheric Corrosion, Hollywood, FL, Oct. 5-10, 1980, Proceedings, 1982 New York. John Wiley and Sons. Inc., 651-666.

RICE, D. W., PETERSON, P. J., RIGBY, E. B., PHIPPS, P. B. P., CAPPELL, R. J. & TREMOUREUX, R. 1981. Atmospheric corrosion of copper and silver. *Journal of the Electrochemical Society,* 128**,** 275-284.

RICKETT, B. I. & PAYER, J. H. 1995. Composition of copper tarnish products formed in moist air with trace levels of pollutant gas: Hydrogen sulfide and sulfur dioxide/hydrogen sulfide. *Journal of the Electrochemical Society,* 142**,** 3723-3728.

RILEY, W. J., MCKONE, T. E., LAI, A. C. K. & NAZAROFF, W. W. 2002. Indoor particulate matter of outdoor origin: Importance of size-dependent removal mechanisms. *Environmental Science & Technology,* 36**,** 200-207.

ROBERGE, P. R. 2011. Atmospheric corrosion. *In:* REVIE, R. W. (ed.) *Uhlig's corrosion handbook.* 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

ROBERTSON, A. R. 1992. Precious metals and their uses. *ASM handbook. Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials.* 10th ed. Ohio: ASM International, Metals Park.

ROCHA, T. A. P. & DUARTE, A. C. 1997. Application of chemometrics to the identification of trends in polynuclear aromatic hydrocarbons and alkanes in air samples from Oporto. *The Analyst,* 122**,** 1509-1515.

ROCHA, T. A. P., HORVATH, H., OLIVEIRA, J. A. B. P. & DUARTE, A. C. 1999. Trends in alkanes and PAHs in airborne particulate matter from Oporto and Vienna: identification and comparison. *The Science of the Total Environment,* 236**,** 231-236.

RODGERS, B. 2012. *Resources for Electrochemistry. A calculator for converting between reference electrodes* [Em linha]. Fernandina Beach, Florida: Research Solutions & Resources LLC. Em: http://www.consultrsr.com/ [27.12.12].

RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J., PEREIRO, R. & SANZ-MEDEL, A. 2002. Optical fibre sensor for hydrogen sulfide monitoring in mouth air. *Analytica Chimica Acta,* 471**,** 13-23.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. & SEBASTIAN, E. 1996. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *The Science of the Total Environment,* 187**,** 79–91.

ROMAND, M., ROUBIN, M. & DELOUME, J. P. 1978. ESCA studies of some copper and silver selenides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,* 13**,** 229-242.

ROSHANAEI, H. & BRAATEN, D. A. 1996. Indoor sources of airborne particulate matter in a museum and its impact on works of art. *Journal of Aerosol Science,* 27**,** S443-S444.

ROVIDA, G. & PRATESI, F. 1975. Chlorine monolayers on the low-index faces of silver. *Surface Science,* 51**,** 270-282.

RUDOE, J. 1993. Oxidized silver in the 19th century: Its documentary evidence. *In:* NIECE, S. L. & CRADDOCK, P. T. (eds.) *Metal plating and patination.* Oxford: Buttterworth-Heineman.

RYHL-SVENDSEN, M. & GLASTRUP, J. 2002. Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS. *Atmospheric Environment,* 36**,** 3909-3916.

RYHL-SVENDSEN, M. 2001. *An on-line calculator for conversion between the gas concentration units ppb and µg/m^3.* [Em linha]. Em: http://iaq.dk/papers/conc_calc.htm [06.12.11].

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

SÁ, C. P. M. 1997. Microscopia electrónica de varrimento, microanálise por raios X e espectroscopia de electrões. *In:* ALMEIDA, M. E. M. & FERREIRA, M. G. S. (eds.) *Corrosão atmosférica. Mapas de Portugal.* Lisboa: INETI.

SABBIONI, C., ZAPPIA, G., RIONTINO, C., BLANCO-VARELA, M. T., AGUILERA, J., PUERTAS, F., VAN BALEN, K. & TOUMBAKARI, E. E. 2001. Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmospheric Environment,* 35**,** 539-548.

SAIZ-JIMENEZ, C. 1995. Deposition of anthropogenic compounds on monuments and their effect on airborne microorganisms. *Aerobiologia,* 11**,** 161–175.

SALMON, L. G., CASS, G. R., BRUCKMAN, K. & HABER, J. 2000. Ozone exposure inside museums in the historic central district of Krakow, Poland. *Atmospheric Environment,* 34**,** 3823-3832.

SALMON, L. G., NAZAROFF, W. W., LIGOCKI, M. P., JONES, M. C. & CASS, G. R. 1990. Nitric acid concentrations in southern California museums. *Environmental Science & Technology,* 24**,** 1004-1013.

SANTOS, A. S. 2010. Porto. *Porto, Douro e Vila Nova de Gaia* [Em linha]. Em: http://about-sweet-things.blogspot.pt [15.03.13].

SAWYER, C. N., MCCARTY, P. L. & PARKIN, G. F. 2003. *Chemistry for environmental engineering and science,* Boston, McGraw-Hill.

SCAINI, M. J., BANCROFT, G. M., LORIMER, J. W. & MADDOX, L. M. 1995. The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 59**,** 2733-2747.

SCHACK, C. H. & CLEMMONS, B. H. 1982. Extractive processes. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

SCHANDA, J. (ed.) 2007. *Colorimetry. Understanding the CIE system.* New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

SCHIEWECK, A. & SALTHAMMER, T. 2009. Emissions from construction and decoration materials for museum showcases. *Studies in Conservation,* 54**,** 218-235.

SCHIEWECK, A. & SALTHAMMER, T. 2011. Indoor air quality in passive-type museum showcases. *Journal of Cultural Heritage,* 12**,** 205-213.

SCHMALZRIED, H. 1981. Ag_2S - the physical chemistry of an inorganic material. *Progress in Solid State Chemistry,* 13**,** 119-57.

SCHMIDT-OTT, K. 1993. *The cleaning of silver surfaces.* Staatl. Akademie der Bildenden Künste.

SCHNÖLLER, J., WIESINGER, R., KLEBER, C., HILFRICH, U., SCHREINER, M. & HUTTER, H. 2008. TOF-SIMS investigations on weathered silver surfaces. *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 390**,** 1543-1549.

SCHOLZ, F., LANGE, B., JAWORSKI, A. & PELZER, J. 1991. Analysis of powder mixtures with the help of abrasive stripping voltammetry and coulometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry,* 340**,** 140 - 144.

SCHÖN, G. 1973. ESCA studies of Ag, Ag_2O and AgO *Acta Chemica Scandinavica,* 27**,** 2623-2633.

SCHOTT, J. H. & WHITE, H. S. 1994. Halogen adlayers on Ag(111). *Journal of Physical Chemistry,* 98**,** 291-296.

SCHULTZE, J. W. & HASSEL, A. W. 2003. Corrosion of oxide covered metals. Passivity of metals, alloys, and semiconductors. *In:* BARD, A. J., STRATMANN, M. & FRANKEL, G. S.

(eds.) *Encyclopedia of electrochemistry, corrosion and oxide films.* Weinheim: Wiley-VCH.

SCHWEITZER, P. A. 2010. *Fundamentals of corrosion: Mechanisms, causes, and preventative methods,* New York, CRC Press. Taylor & Francis Group.

SCOTT, D. A. 1990. Bronze disease: A review of some chemical problems and the role of relative humidity. *Journal of the American Institute for Conservation,* 29**,** 193-206.

SCOTT, D. A. 1991. *Metallography and microstructure of ancient and historic metals,* Singapore, The Getty Conservation Institute.

SEAH, M. P., SWIFT, P. & SHUTTLEWORTH, D. 1990. Charge referencing techniques for insulators. *In:* BRIGGS, D. & SEAH, M. P. (eds.) *Practical surface analysis. Auger and X-ray photoelectron spectroscopy.* Chichester: John Wiley & Sons.

SEASE, C. 1994. The case of the black fuzzies. *In:* Exhibitions and conservation, Edinburgh. Scottish Society for Conservation and Restoration, 125-130.

SEASE, C., SELWYN, L. S., ZUBIATE, S., BOWERS, D. F. & ATKINS, D. R. 1997. Problems with coated silver: Whisker formation and possible filiform corrosion. *Studies in Conservation,* 42**,** 1-10.

SEINFELD, J. H. & PANDIS, S. N. 2000. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. *Journal of Atmospheric Chemistry,* 37**,** 212-214.

SELWYN, L. 2000. Corrosion chemistry of gilded silver and copper. *In:* DRAYMAN-WEISSER, T. (ed.) *Gilded metals. History, technology and conservation.* London: Archetype/The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

SELWYN, L. 2004. *Metals and corrosion. A handbook for the conservation professional,* Ottawa, Canadian Conservation Institute.

SENANAYAKE, G. 2006. The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism. *Hydrometallurgy,* 81**,** 75-85.

ŠETKUS, A., GALDIKAS, A., MIRONAS, A., ŠIMKIENE, I., ANCUTIENE, I., JANICKIS, V., KACIULIS, S., MATTOGNO, G. & INGO, G. M. 2001. Properties of Cu_xS thin film based structures: influence on the sensitivity to ammonia at room temperatures. *Thin Solid Films,* 391**,** 275-281.

SHAH, B., HUNTER, S. & ADAMS, S. 2011. Dust to dust. Access to access. *V&A Conservation Journal,* 59**,** 19-20.

SHARMA, J., DIBONA, P. & WIEGAND, D. A. 1982. XPS studies of the photodecomposition of AgCl. *Applications of Surface Science,* 11/12**,** 420-424.

SHARMA, S. P. 1978. Atmospheric corrosion of silver, copper, and nickel - Environmental test. *Journal of the Electrochemical Society,* 125**,** 2005-2011.

SHARMA, S. P. 1980. Reaction of copper and copper oxide with H_2S. *Journal of the Electrochemical Society,* 127**,** 21-26.

SHON, Z.-H. & KIM, K.-H. 2006. Photochemical oxidation of reduced sulfur compounds in an urban location based on short time monitoring data. *Chemosphere,* 63**,** 1859-1869.

SHOOTER, D. 1993. Nitrogen dioxide and its determination in the atmosphere: A simple method for surveying ambient pollution concentrations. *Journal of Chemical Education,* 70**,** A133-A140.

SHOOTER, D. 1999. Sources and sinks of oceanic hydrogen sulfide - an overview. *Atmospheric Environment,* 33**,** 3467-3472.

SHOOTER, D., WATTS, S. F. & HAYES, A. J. 1995. A passive sampler for hydrogen sulfide. *Environmental Monitoring and Assessment,* 38**,** 11-23.

SI & GFMS, 2011. *World silver survey 2011. A summary* [Em linha]. Washington, DC: The Silver Institute & Gold Fields Mineral Services, Ltd. Em: http://www.silverinstitute.org/site/wp-content/uploads/2011/12/world-silver-survey-2011.pdf [17.01.2012].

SILVA, R. H., CORDEIRO, I., PINHO, E. G., FREITAS, I. D. C., CARVALHO, A., SANTOS, M. D. L. L., NEVES, J. & GOMES, R. T. 2000. *Inquérito aos Museus em Portugal,* Lisboa, Instituto Português de Museus.

Silver production s.d. [Em linha]. The Silver Institute. Em: http://www.silverinstitute.org/site/supply-demand/silver-production/ [17.01.2012].

SILVERMAN, D. C. 2011. Practical corrosion prediction using electrochemical techniques. *In:* REVIE, R. W. (ed.) *Uhlig's corrosion handbook.* 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

SINCLAIR, J. D. 1982. Tarnishing of silver by organic sulfur vapors: Rates and film characteristics. *Journal of Electrochemical Society,* 129**,** 33-40.

SINCLAIR, J. D., PSOTA-KELTY, L. A., WESCHLER, C. J. & SHIELDS, H. C. 1990. Deposition of airborne sulfate, nitrate, and chloride salts as it relates to corrosion of electronics.

Journal of the Electrochemical Society, 137**,** 1200-1206.

SJOGREN, L. & LE BOZEC, N. 2007. On-line corrosion monitoring of indoor atmospheres. *In:* DILLMANN, P., BÉRANGER, G., PICCARDO, P. & MATTHIESEN, H. (eds.) *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour.* Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

SKOGVOLD, S. M., MIKKELSEN, Ø., BILLON, G., GARNIER, C., LESVEN, L. & BARTHE, J.-F. 2006. Electrochemical properties of silver–copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 384**,** 1567-1577.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. & CROUCH, S. R. 2004. *Fundamentals of analytical chemistry,* Toebben Drive Independence, KY, Thomson | Brooks/Cole.

SLEZAKOVA, K., CASTRO, D., BEGONHA, A., DELERUE-MATOS, C., ALVIM-FERRAZ, M. D. C., MORAIS, S. & PEREIRA, M. D. C. 2011. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: health and environmental implications. *Microchemical Journal,* 99**,** 51-59.

SLEZAKOVA, K., PIRES, J. C. M., PEREIRA, M. C., MARTINS, F. G. & ALVIM-FERRAZ, M. C. 2008. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes - Part 2: SEM–EDS characterization. *Journal of Atmospheric Chemistry,* 60**,** 221-236.

SMYTH, J. R. & McCORMICK, T. C. 1995. Crystallographic data for minerals. *In:* AHRENS, T. J. (ed.) *Mineral physics and crystallography: A handbook of physical constants.* Washington, DC: American Geophysical Union.

SONG, S.-K., SHON, Z.-H. & KIM, K.-H. 2009. Photochemical oxidation and dispersion of gaseous sulfur compounds from natural and anthropogenic sources around a coastal location. *Atmospheric Environment,* 43**,** 3015-3023.

SØRENSEN, S., FALBE-HANSEN, H., MANGONI, M., HJORTH, J. & JENSEN, N. R. 1996. Observation of DMSO and $CH_3S(O)OH$ from the gas phase reaction between DMS and OH. *Journal of Atmospheric Chemistry,* 24**,** 299-315.

SOUSA, G. V. 2004. *A ourivesaria da prata em Portugal e os mestres portuenses: História e sociabilidade (1750-1810),* Porto, Livraria Civilização Editora.

SOUSA, S. I. V., ALVIM-FERRAZ, M. C. M. & MARTINS, F. G. 2011. Identification and origin of nocturnal ozone maxima at urban and rural areas of Northen Portugal - Influence of horizontal transport. *Atmospheric Environment,* 45**,** 942-956.

SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP (ed.) 1985. *Instrumental methods in electrochemistry,* Chichester: Ellis Horwood.

SPEDDING, D. J. 1972. Kinetic study of the uptake of sulphur dioxide by aluminium. *British Corrosion Journal,* 7**,** 281-284.

SPIEGEL, E. 2012. MEMORI survey report: The current situation and management of indoor air quality (IAQ) in European collections. Em: http://www.memori-project.eu/uploads/media/MEMORI_Survey_Report.pdf [07.01.2013].

STAMBOLOV, T. 1985. *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art,* Amsterdam, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science.

STEVENS, D. 2011. The effects of fingerprints on silver. *V&A Conservation Journal,* 59**,** 12-13.

STIRLING, D., NOBLE, G., TENNENT, N. & KENNEDY, R. 2000. Sulfur: from industry to museum. *SSCR Journal,* 11**,** 12-13.

STOLOW, N. 1987. *Conservation and exhibitions,* London, Butterworths.

STRAHAN, D. 1983. A cautionary note on the presence of silver cyanide on museum objects. *Journal of the American Institute for Conservation,* 23**,** 63-64.

STRAHAN, D. K. 1986. Treatment of a silver dragon for the removal of silver cyanide and chalconatronite. *Journal of the American Institute for Conservation,* 25**,** 73-81.

STRANDBERG, H. & JOHANSSON, L.-G. 1998. Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride. *Journal of the Electrochemical Society,* 145**,** 1093-1100.

STRANDBERG, H. 1998. Reactions of copper patina compounds—I. Influence of some air pollutants. *Atmospheric Environment,* 32**,** 3511-3520.

STRATMANN, M. & STRECKEL, H. 1990. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers - II. Experimental results. *Corrosion Science,* 30**,** 697-714.

STREHBLOW, H.-H. & TITZE, B. 1980. The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS. *Electrochimica Acta,* 25**,** 839-850.

SUBRAMANIAN, P. R. & PEREPEZKO, J. H. 1992. Binary phase diagrams. Ag-Cu (silver-copper). *In:* BAKER, H. (ed.) *ASM handbook. Alloy phase diagrams.* Ohio: ASM International, Metals Park.

SUTTER, E. M. M., MILLET, B., FIAUD, C. & LINCOT, D. 1995. Some new photoelectrochemical insights in the corrosion-passivation processes of copper in aqueous chloride solution under open-circuit conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 386**,** 101-109.

SUZUKI, R. O., OGAWA, T. & ONO, K. 1999. Use of ozone to prepare silver oxides. *Journal of the American Ceramic Society,* 82**,** 2033-2038.

SUZUKI, Y., ENDO, M., JIN, J., IWASE, K. & IWATSUKI, M. 2006. Tristimulus colorimetry using a digital still camera and its application to determination of iron and residual chlorine in water samples. *Analytical Sciences,* 22**,** 411-414.

TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K. & LEZNA, R. O. 1996. Study of copper sulfide film formation by voltammetry combined with electrochemical quartz crystal microgravimetry/coulometry and optical spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry,* 100**,** 18234-18239.

TAHIR, D. & TOUGAARD, S. 2012. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu_2O studied by electron spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter,* 24**,** 175002-175009.

TEIJELO, M. L., VILCHE, J. R. & ARVÍA, A. J. 1982. Complex potentiodynamic response of silver in alkaline electrolytes in the potential range of the Ag/Ag_2O couple. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,* 131**,** 331-339.

TEIJELO, M. L., VILCHE, J. R. & ARVÍA, A. J. 1984. The electroformation and electroreduction of anodic films formed on silver in 0.1M sodium hydroxide in the potential range of the Ag/Ag_2O couple. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,* 162**,** 207-224.

TEIJELO, M. L., VILCHE, J. R. & ARVIA, A. J. 1988. Comparative voltammetric behaviour of the silver/silver oxide electrode prepared on vitreous carbon and silver substrates. *Journal of Applied Electrochemistry,* 18**,** 691-698.

TENNENT, N. 2000. Colloquium on the protection of silver from tarnishing (SILPROT), Glasgow University, 15 June 2000. *Scottish Society for Conservation and Restoration Journal,* 11**,** 6.

TENNENT, N. H. & BAIRD, T. 1992. The identification of acetate efflorescence on bronze antiquities stored in wooden cabinets. *The Conservator,* 16**,** 39-47.

TÉTRAULT, J. 1994. Display materials, the good, the bad and the ugly *In:* SAGE, J. (ed.)

Exhibitions and conservation. Preprints of the conference held at the Royal College of Physicians. Edinburgh: SSCR.

TÉTREAULT, J. & STAMATOPOULOU, E. 1997. Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures. *Studies in Conservation,* 42**,** 141-156.

TÉTREAULT, J. 1992. Matériaux de construction, matériaux de destruction. *In:* ARAAFU (ed.) *La conservation préventive. Paris - 8, 9 et 10 octobre 1992. Colloque sur la conservation restauration des biens culturels.* Paris: Association des Restaurateurs d'Art et d'Archéologie de Formation Universitaire.

TÉTREAULT, J. 2003. *Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: Risk assessment, control strategies, and preservation management,* Ottawa, Canadian Conservation Institute.

TÉTREAULT, J., CANO, E., VAN BOMMEL, M., SCOTT, D., BARTHÉS-LABROUSSE, M.-G., MINEL, L. & ROBBIOLA, L. 2003. Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours. *Studies in Conservation,* 48**,** 231-250.

THICKETT, D. & LEE, L. R. 2004. Selection of materials for the storage or display of museum objects. *The British Museum Occasional Paper* [Em linha], 111. Em: http://www.britishmuseum.org/pdf/OP_111%20selection_of_materials_for_the_storage_or_display_of_museum_objects.pdf [12.04. 2005].

THICKETT, D. 1998. Sealing of MDF to prevent corrosive emissions. *The Conservator,* 22**,** 49-56.

THICKETT, D. 2011. Effects of light on silver tarnishing. *In:* ICOM-CC (ed.) *XVI ICOM-CC Triennial Conference Contributions.* Lisbon: ICOM-CC.

THICKETT, D., BRADLEY, S. & LEE, L. 1998. Assessment of the risks to metal artifacts posed by volatile carbonyl pollutants. *In:* MOUREY, W. & ROBBIOLA, L. (eds.) *Proceedings of the international conference on metals conservation.* London: James & James Science Publishers Ltd.

THICKETT, D., DAVID, F. & LUXFORD, N. 2005. Air exchange rate - the dominant parameter for preventive conservation? *The Conservator,* 29**,** 19-34.

THOMPSON JR., D. V. 1933. *The craftsman's handbook. The Italian "Il Libro dell' Arte" of Cennino D' Andrea Cennini* [Em linha]. New York: Dover Publications, Inc. Em: http://www.noteaccess.com/Texts/Cennini/ [06.12.2011].

THOMPSON, N. R. 1973. Silver. *In:* MASSEY, A. G., THOMPSON, N. R., JOHNSON, B. F. G. & DAVIS, R. (eds.) *The chemistry of copper, silver and gold.* Oxford: Pergamon Press.

THOMPSON, W. T., KAYE, M. H., BALE, C. W. & PELTON, A. D. 2011. Pourbaix diagrams for multielement systems. *In:* REVIE, R. W. (ed.) *Uhlig's corrosion handbook.* 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

THOMSON, G. 1965. Air pollution - A review for conservation chemists. *Studies in Conservation,* 10**,** 147-166.

THOMSON, G. 1977. Stabilization of RH in exhibition cases: hygrometric half-time. *Studies in Conservation,* 22**,** 85-102.

THOMSON, G. 1986. *The museum environment,* Oxford, Butterworth-Heineman.

TIDBLAD, J. & GRAEDEL, T. E. 1996. Gildes model studies of aqueous chemistry. III. Initial SO_2-induced atmospheric corrosion of copper. *Corrosion Science,* 38**,** 2201-2224.

TIDBLAD, J. 2012. Atmospheric corrosion of metals in 2010–2039 and 2070–2099. *Atmospheric Environment,* 55**,** 1-6.

TIDBLAD, J., AASTRUP, T. & LEYGRAF, C. 2005. GILDES model studies of aqueous chemistry: VI. Initial SO_2/O_3 - and SO_2/NO_2 -induced atmospheric corrosion of copper. *Journal of the Electrochemical Society,* 152**,** B178-B185.

TIDBLAD, J., KUCERA, V., MIKHAILOV, A. A., HENRIKSEN, J., KREISLOVA, K., YATES, T., STÖCKLE, B. & SCHREINER, M. 2001. UN ECE ICP materials: Dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure. *Water, Air, & Soil Pollution,* 130**,** 1457-1462.

TIERNEY, V. 1981. The nature and rate of creepage of copper sulfide tarnish films over gold. *Journal of the Electrochemical Society,* 128**,** 1321-1326.

TORFS, K. & VAN GRIEKEN, R. 1997. Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. *Atmospheric Environment,* 31**,** 2179-2192.

TRAN, T. T. M., FIAUD, C. & SUTTER, E. M. M. 2005. Oxide and sulphide layers on copper exposed to H_2S containing moist air. *Corrosion Science,* 47**,** 1724-1737.

TRAN, T. T. M., FIAUD, C., SUTTER, E. M. M. & VILLANOVA, A. 2003. The atmospheric corrosion of copper by hydrogen sulphide in underground conditions. *Corrosion Science,* 45**,** 2787-2802.

TUDELA, D. 2008. Silver(II) oxide or silver(I,III) oxide? *Journal of Chemical Education,* 85**,** 863-865.

TURBOGÁS & PORTUGEN. 1999. *Central de ciclo combinado da Tapada do Outeiro* [Em linha]. Medas - Gondomar: Turbogás - Produtora Energética, S.A. e Portugen Energia, S.A. Em: http://www.turbogas.pt/gca/?id=97 [11.01.2013].

TURNER, N. H., MURDAY, J. S. & RAMAKER, D. E. 1980. Quantitative determination of surface composition of sulfur bearing anion mixtures by Auger electron spectroscopy. *Analytical Chemistry,* 52**,** 84-92.

TURPIN, B. J. & HUNTZICKER, J. J. 1995. Identifications of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentration. *Atmospheric Environment,* 29**,** 3527-3544.

UNESCO. 1996. *World Heritage List* [Em linha]. United Nations: UNESCO World Heritage Centre 1992-2013. Em: http://whc.unesco.org/en/list [23.03.2013].

VAN DER LAAN, G., WESTRA, C., HAAS, C. & SAWATZKY, G. A. 1981. Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides. *Physical Review B,* 23**,** 4369-4380.

VAN GRIEKEN, R., GYSELS, K., HOORNAERT, S., JOOS, P., OSAN, J., SZALOKI, I. & WOROBIEC, A. 2000. Characterisation of individual aerosol particles for atmospheric and cultural heritage studies. *Water, Air, & Soil Pollution,* 123**,** 215-228.

VAN LANGH, R., ANKERSMIT, H. A. & JOOSTEN, I. 2004. The delamination of silversulphide layers. *In:* ASHTON, J. & HALLAM, D. (eds.) *Proceedings of Metal 2004.* Canberra ACT: National Museum of Australia.

VASCONCELOS, M. T. S. D. & TAVARES, H. M. F. 1998. Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and for the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator. *The Science of the Total Environment,* 212**,** 11-20.

VASQUEZ, R. P. 1993a. CuCl by XPS. *Surface Science Spectra,* 2**,** 138 - 143.

VASQUEZ, R. P. 1993b. $CuCl_2$ by XPS. *Surface Science Spectra,* 2**,** 160-164.

VERINK JR., E. D. 2011. Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams. *In:* REVIE, R. W. (ed.) *Uhlig's corrosion handbook.* 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

VIANA, M., AMATO, F., ALASTUEY, A., QUEROL, X., MORENO, T., GARCÍA, S., HERCE, M. D. &

FERNÁNDEZ-PATIER, R. 2009. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. *Environmental Science & Technology,* 43**,** 7472-7477.

VICENTE, A., ALVES, C., CALVO, A. I., FERNANDES, A. P., NUNES, T., MONTEIRO, C., ALMEIDA, S. M. & PIO, C. 2013. Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season. *Atmospheric Environment,* 71**,** 295-303.

VIGNATI, E., FACCHINI, M. C., RINALDI, M., SCANNELL, C., CEBURNIS, D., SCIARE, J., KANAKIDOU, M., MYRIOKEFALITAKIS, S., DENTENER, F. & O'DOWD, C. D. 2010. Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: sea-salt and organic enrichment. *Atmospheric Environment,* 44**,** 670-677.

VINKEVIČIUS, J., MOŽGINSKIENĖ, I. & JASULAITIENĖ, V. 1998. Investigations of the interaction between $Cu_{2-x}S$ coating and Ag(I) ions using cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 442**,** 73–82.

VOLPE, L. & PETERSON, P. J. 1989. The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor. *Corrosion Science,* 29**,** 1179-1187, 1189-1196.

VOORT, G. F. V. 2004. Introduction to structures in metals. *ASM handbook. Metallography and microstructures.* Ohio: ASM International, Metals Park.

WADHERA, A. & FUNG, M. 2005. Systemic argyria associated with ingestion of colloidal silver. *Dermatology Online Journal* [Em linha], 11. Em: http://dermatology.cdlib.org/111/case_reports/argyria/wadhera.html [17.11.2011].

WADSAK, M., SCHREINER, M., AASTRUP, T. & LEYGRAF, C. 2000. Combined in-situ investigations of atmospheric corrosion of copper with SFM and IRAS coupled with QCM. *Surface Science,* 454-456**,** 246-250.

WAGNER, C. D., RIGGS, W. M., DAVIS, L. E., MOULDER, J. F. & MULLENBERG, G. E. (eds.) 1979. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy,* Eden Prairie: Perkin-Elmer.

WALSH, M., BLACK, A., MORGAN, A. & CRAWSHAW, G. H. 1977. Sorption of SO_2 by typical indoor surfaces including wool carpets, wallpaper and paint. *Atmospheric Environment,* 11**,** 1107-1111.

WANG, T. C. 1975. A study of bioeffluents in a college classroom. *ASHRAE Transactions,* 81**,** 32-44.

WATANABE, M., HIGASHI, Y. & ICHINO, T. 2003. Surface observation and depth profiling

analysis studies of corrosion products on copper exposed outdoors. *Journal of the Electrochemical Society,* 150**,** B37-B44.

WATANABE, M., HIGASHI, Y. & ICHINO, T. 2007. Atmospheric corrosion of copper in urban areas. *In:* ICC (ed.) *15th International Corrosion Congress 2002: Frontiers in Corrosion Science and Technology. Proceedings of a meeting held 22-27 September 2002, Granada, Spain.* International Corrosion Council ed. New York: Curran Associates, Inc.

WATANABE, M., HIGASHI, Y. & TANAKA, T. 2003. Differences between corrosion products formed on copper exposed in Tokyo in summer and winter. *Corrosion Science,* 45**,** 1439-1453.

WATANABE, M., HOKAZONO, A., HANDA, T., ICHINO, T. & KUWAKI, N. 2006. Corrosion of copper and silver plates by volcanic gases. *Corrosion Science,* 48**,** 3759-3766.

WATANABE, M., TOMITA, M. & ICHINO, T. 2001. Characterization of corrosion products formed on copper in urban, rural/coastal, and hot spring areas. *Journal of the Electrochemical Society,* 148**,** B522-B528.

WATANABE, M., TOMITA, M. & ICHINO, T. 2002. Analysis of tarnish films on copper exposed in hot spring area. *Journal of the Electrochemical Society,* 149**,** B97-B102.

WATANABE, M., TOYODA, E., HANDA, T., ICHINO, T., KUWAKI, N., HIGASHI, Y. & TANAKA, T. 2007. Evolution of patinas on copper exposed in a suburban area. *Corrosion Science,* 49**,** 766-780.

WATERHOUSE, G. I. N., BOWMAKER, G. A. & METSON, J. B. 2001. Oxidation of a polycristalline silver foil by reaction with ozone. *Applied Surface Science,* 183**,** 191-204.

WATTS, J. F. & WOLSTENHOLME, J. 2003. *An introduction to surface analysis by XPS and AES,* Chichester, John Wiley & Sons Ltd.

WATTS, S. 1999. Hydrogen sulphide levels in museums: What do they mean. *Indoor Air Quality in Museums and Archives_1999* [Em linha]. Em: http://iaq.dk/iap/iap1999/1999_04.htm [16.11.2000].

WATTS, S. F. & ROBERTS, C. N. 1999. Hydrogen sulfide from car catalytic converters. *Atmospheric Environment,* 33**,** 169-170.

WATTS, S. F. 2000. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmospheric Environment,* 34**,** 761-779.

WATTS, S. F., BRIMBLECOMBE, P. & WATSON, A. J. 1990. Methanesulphonic acid, dimethyl

sulphoxide and dimethyl sulphone in aerosols. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics,* 24**,** 353-359.

WATTS, S., CROMBIE, D., JONES, S. & YATES, S. A. 2007. Museum showcases; specification and reality, costs and benefits. *In:* PADFIELD, T. & BORCHERSEN, K. (eds.) *Museum microclimates.* Copenhagen: National Museum of Denmark.

WEGLEIN, E. B. 1982. Mechanical properties and uses of fine silver. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

WEISSER, T. D. 1995. Some practical considerations and solutions for preservation in the museum environment. *In:* Cultural property and its environment, 1990 Tokyo. Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 81-96.

WERNER, G. 1987. Corrosion of metal caused by wood in closed spaces. *In:* BLACK, J. (ed.) *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts. Jubilee conservation conference papers.* London: University of London.

WESCHLER, C. J. & SHIELDS, H. C. 1997. Potential reactions among indoor pollutants. *Atmospheric Environment,* 31**,** 3487-3495.

WESCHLER, C. J. & SHIELDS, H. C. 1999. Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmospheric Environment,* 33**,** 2301- 2312.

WESCHLER, C. J. 2000. Ozone in indoor environments: concentration and chemistry. *Indoor Air,* 10**,** 269-288.

WESCHLER, C. J., BRAUER, M. & KOUTRAKIS, P. 1992. Indoor ozone and nitrogen dioxide: a potential pathway to the generation of nitrate radicals, dinitrogen pentoxide, and nitric acid indoors. *Environmental Science and Technology,* 26**,** 179–184.

WESCHLER, C. J., MANDICH, M. L. & GRAEDEL, T. E. 1986. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012),* 91**,** 5189–5204.

WESCHLER, C. J., SHIELDS, H. C. & NAIK, D. V. 1989. Indoor ozone exposures. *Journal of the Air Pollution Control Association,* 39**,** 1562-1568.

WHARTON, G., MAISH, S. L. & GINELL, W. S. 1990. A comparative study of silver cleaning abrasives. *Journal of the American Institute for Conservation,* 29**,** 13-31.

WHITE, W. W. 1993. Silver coinage and the toning process. *The Numismatist,* 40**,** 792-795.

WIESINGER, R., SCHREINER, M. & KLEBER, C. 2010. Investigations of the interactions of CO_2,

O_3 and UV light with silver surfaces by *in situ* IRRAS/QCM and *ex situ* TOF-SIMS. *Applied Surface Science,* 256**,** 2735-2741.

WILCOX, R. L. 1982. Sources of silver. *In:* BUTTS, A. (ed.) *Silver. Economics, metallurgy, and use.* Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.

WU, K., WANG, D., DENG, J., WEI, X., CAO, Y., ZEI, M., ZHAI, R. & GUO, X. 1992. Chlorine on Ag(111): The intermediate coverage case. *Surface Science,* 264**,** 249-259.

XIAO, W., HONG, S., TANG, Z., SEAL, S. & TAYLOR, J. S. 2007. Effects of blending on surface characteristics of copper corrosion products in drinking water distribution systems. *Corrosion Science,* 49**,** 449–468.

XIE, F. & DREISINGER, D. B. 2007. Leaching of silver sulfide with ferricyanide-cyanide solution. *Hydrometallurgy,* 88**,** 98-108.

YIN, F., GROSJEAN, D. & SEINFELD, J. H. 1990. Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. I: Mechanism development. *Journal of Atmospheric Chemistry,* 11**,** 309-364.

YOON, Y. H. & BRIMBLECOMBE, P. 2000. Clothing as a source of fibres within museums. *Journal of Cultural Heritage,* 1**,** 445-454.

YOUNGS, K., BROCKIS, G., GOLDSMITH, N., HULL, S., MENSAH, Z. & O'RIORDAN, T. 2012. *Colour theory: understanding and modelling colour* [Em linha]. Bristol: JISC Digital Media. Em: http://www.jiscdigitalmedia.ac.uk/stillimages/advice/colour-theory-understanding-and-modelling-colour [24.09.2012].

ZAKIPOUR, S. & LEYGRAF, C. 1992. Quartz crystal microbalance applied to studies of atmospheric corrosion of metals. *British Corrosion Journal,* 27**,** 295-298.

ZAKY, A. M., ABD EL REHIM, S. S. & MOHAMED, B. M. 2005. Electrochemical behaviour of polycrystalline silver in 0·5M NaOH containing sulphide ions. *Corrosion Engineering Science and Technology,* 40**,** 21-27

ZAKY, A. M., ABD EL-REHIM, S. S. & MOHAMED, B. M. 2006. Effect of addition of sulphide ions on the electrochemical behaviour and corrosion of Cu-Ag alloys in alkaline Solutions. *International Journal of Electrochemical Science,* 1**,** 17-31.

ZAKY, A. M., ASSAF, F. H., ABD EL REHIM, S. S. & MOHAMED, B. M. 2004. Electrochemical behaviour of silver in borate buffer solutions. *Applied Surface Science,* 221**,** 349-357.

ZANGWILL, A. 1992. *Physics at surfaces,* Cambridge, Cambridge University Press.

ZEMEK, J., JIRICEK, P., HUCEK, S., LESIAK, B. & JABLONSKI, A. 2000. Measurements of the escape probability of photoelectrons and the inelastic mean free path in silver sulphide. *Surface and Interface Analysis,* 30**,** 222-227.

ZEMLYANOV, D. Y., SAVINOVA, E., SCHEYBAL, A., DOBLHOFER, K. & SCHLÖGL, R. 1998. XPS observation of OH groups incorporated in an Ag(111) electrode. *Surface Science,* 418**,** 441–456.

ZERBINO, J., TEIJELO, M. L., VILCHE, J. R. & ARVIA, A. J. 1985. Electrochemical and ellipsometric data related to the formation of soluble silver (I) during the potentiodynamic polarization of polycrystalline silver in basic solutions. *Electrochimica Acta,* 30**,** 1521-1525.

ZHANG, W., ZHANG, L., HUI, Z., ZHANG, X. & QIAN, Y. 2000. Synthesis of nanocrystalline Ag_2S in aqueous solution. *Solid State Ionics,* 130**,** 111-114.

ZOSKI, C. G. (ed.) 2007. *Handbook of electrochemistry,* Amsterdam: Elsevier.