

Monitoramento da corrosão de Pb em objetos de valor histórico-cultural através de balanças de quartzo e microscopia Raman

Dalva L. A. de Faria¹ (PQ)*, Andrea Cavicchioli² (PQ), Marianne Odlyha³ (PQ), Annika Niklasson⁴(PG), Jan-Erik Svensson⁴ (PQ)

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular, IQUSP, CP 26077, 05513-970, São Paulo, SP

²Lab. de Estudos e Diag. Ambientais, EACH USP, Av. Arlindo Bettio, 1000, 03828-000, Ermelindo Matarazzo, SP

³School of Biol. and Chem. Sci., Birkbeck, University of London, Malet Street, London WC1E 7HX

⁴Chalmers University of Technology, SE-412 96, Göteborg, Sweden

*dlafaria@iq.usp.br

Palavras Chave: Raman, microbalança de quartzo, Pb, corrosão, patrimônio cultural

Introdução

Por razões ambientais, a utilização de chumbo metálico está hoje bastante limitada, entretanto, esse metal tinha largo espectro de aplicação, estando presente em vitrais, telhados de construções históricas, esculturas, órgãos e outros instrumentos musicais, moedas etc. Todos esses objetos sofrem a ação do ambiente causando sua degradação. Devido à importância desses objetos é imprescindível que se conheçam os mecanismos pelos quais essa degradação ocorre visando minimizar seus efeitos. Este estudo é parte de um projeto de pesquisa (*Sensorgan*) financiado pela Comunidade Européia que objetiva o desenvolvimento de sensores para acompanhar a corrosão do chumbo dos tubos de órgãos de valor histórico e musical (www.goart.gu.se/sensorgan). Nesse caso específico, ácidos orgânicos (especialmente acético e fórmico) liberados pela madeira do órgão estão diretamente ligados à degradação do metal. Nesta primeira etapa do estudo, microbalanças de quartzo são recobertas com filmes de chumbo, expostas a ambientes controlados e seu comportamento é acompanhado por medidas de impedância e por microscopia Raman. Este trabalho reporta os resultados obtidos por microscopia Raman nesses cristais.

Resultados e Discussão

Chumbo de alta pureza (99,999%) foi exposto a vapores de ácido acético e de ácido fórmico. Filmes de Pb foram depositados eletroquimicamente por evaporação térmica sobre cristais de quartzo e as microbalanças recobertas com Pb foram expostas a ambientes não controlados nos quais há a presença de ácidos orgânicos.

Os espectros de referência permitem distinguir, cada uma das substâncias. Nos filmes crescidos tanto eletroquimicamente quanto por evaporação térmica a espécie química predominante é o óxido de chumbo em sua forma ortorrômbica (β -PbO, 142 e 285 cm^{-1})

apesar da forma termodinamicamente mais estável ser a tetragonal (α -PbO ou litargírio, 147 e 339 cm^{-1}); nos filmes evaporados termicamente foi também detectada a presença de carbonato de chumbo (415 e 1055 cm^{-1}). Nas lâminas de Pb expostas a condições controladas foram detectados: litargírio e carbonato de chumbo (ar úmido somente); litargírio, carbonato e acetato de chumbo (ácido acético/170 ppm, 466, 615, 667, 932, 952, 1353, 1428, 1460, 1545, 1577 cm^{-1}); litargírio, carbonato e formiato de chumbo (ácido fórmico/170 ppm, 757, 1070, 1342, 1374, 1533). Quando misturas dos dois ácidos foi usada a composição dos produtos de corrosão é bastante heterogênea e aparentemente uma nova fase cristalina se forma, uma vez que os espectros são reprodutíveis e não são sobreposições de espectros das substâncias já citadas. Filmes evaporados termicamente foram expostos a dois ambientes reais (Kenwood House e Igreja de St. Boltoph, Londres). Não há dados disponíveis sobre a concentração relativa de ácido fórmico e acético nesses ambientes, mas tipicamente a concentração do primeiro é expressivamente menor que a do segundo. Nas amostras da Kenwood House, há a formação preferencial de óxido, formiato e carbonato de chumbo. As superfícies das amostras expostas em St. Boltoph são mais homogêneas e fornecem espectros característicos de carbonato e da fase cristalina ainda não caracterizada.

Conclusões

Através da microscopia Raman vêm sendo identificados os produtos da corrosão de Pb que se formam sobre sensores de quartzo em condições controladas e reais. Essa informação é relevante do ponto de vista da conservação preventiva de bens culturais e, neste caso específico, de tubos de órgãos de valor histórico-cultural.

Agradecimentos

À EC contrato # 022695, ao CNPq e à Fapesp.