

Investigações sobre gases poluentes em ambientes museológicos

Karen Cristine Barbosa e Anna Ramus Moreira

O Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand – MASP foi fundado em 1947, mas só em 1968 se instalou no moderno prédio de concreto e vidro na Avenida Paulista. Pouco tempo após sua última revitalização, em 2000 (Fig. 34), foram detectados pontos e manchas cinza (Fig. 35) em esculturas em bronze que se encontravam em exposição no salão expositivo do museu. A investigação iniciou com o levantamento de todos os novos materiais introduzidos neste espaço após a reforma. Já há muitos anos, os ingleses se preocupam e estudam os diversos tipos de poluentes existentes dentro e fora dos museus. Em 1973, o British Museum em Londres desenvolveu um sistema relativamente simples e barato, que permite analisar todo e qualquer material novo introduzido em suas galerias. Desenvolvido por Andrew Oddy, o *Oddy Test*, tem como princípio analisar possíveis gases que possam ser emitidos pelos diversos materiais introduzidos em uma galeria. O teste é feito com placas de cobre, chumbo e prata, lacradas em um recipiente de vidro juntamente com o material que deseja ser analisado e submete-se o conjunto a altas temperatura e umidade relativa. Cada um desses metais será responsável por detectar diferentes componentes que eventualmente possam prejudicar a conservação das obras de arte.

I. Estratégia

Com o projeto de revitalização, muitos foram os materiais novos introduzidos no museu, incluindo o sistema de ar condicionado em circuito fechado, que foi completamente trocado. O museu possui diversas áreas expositivas e uma reserva técnica, as quais se encontram localizados em diferentes andares e com diversos materiais em sua estrutura interna. Um primeiro levantamento constatou que a área que deveria ser analisada seria a galeria onde se encontravam os bronzes que apresentaram as manchas acinzentadas. Nesse momento, todos os bronzes que se encontravam na galeria expositiva foram retirados e um levantamento das mudanças recentes realizadas no espaço expositivo foi realizado. Todos os materiais novos introduzidos foram listados, pesquisados e analisados.

II. Primeiras análises

Baseado no sistema de *Oddy Test*, os primeiros testes foram feitos no labora-

tório do museu e nas galerias com os materiais mais prováveis. Para os testes de laboratório foram separadas amostras do *MDF1* (*Medium Density Fiberboard*), material usado nas divisórias do espaço expositivo, e do piso emborrachado. Os ensaios com placas de cobre e chumbo e com corpos de prova de *MDF* e do piso foram montados em frascos de vidro fechados, mantendo-se ou não um bquer com água em seu interior e submetendo-se os conjuntos a uma temperatura de aproximadamente 50 °C.

Os ensaios na galeria foram preparados diretamente sobre o piso emborrachado. Um pequeno bquer foi colocado sobre o piso e sobre este foi apoiada a placa de cobre, de maneira que não permanecesse em contato direto com o piso. Outro bquer de tamanho maior foi colocado com a boca para baixo, fechando a atmosfera envolvente do bquer menor sobre o piso. Com ajuda de cera microcristalina derretida, o bquer grande foi lacrado no piso, propiciando a exposição das placas metálicas a um microclima específico. Este último ensaio foi realizado com a temperatura ambiente da galeria (cerca de 22 °C).

Ainda para análises na galeria, foram preparados dois protótipos de madeira, um pintado com branco de chumbo em óleo de linhaça e o segundo com branco de chumbo em goma arábica. Estas duas amostras foram colocadas na galeria e analisadas visualmente. Qualquer alteração de cor nas amostras poderia sugerir que as pinturas estariam sofrendo alterações com a atmosfera interna da galeria. Para estas amostras, nenhuma alteração se fez visível.

Além dos corpos de prova dos ensaios anteriormente mencionados, também foram enviadas para serem analisadas no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) amostras de todos os materiais introduzidos no ambiente da galeria após a revitalização do museu. Amostras dos seguintes materiais foram separadas, examinadas por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 36) e analisadas por dispersão de energia (EDS):

- novo piso emborrachado da galeria: piso constituído de borracha regenerada de pneu, borracha estireno-butadieno, agalmatolito, negro de fumo, enxofre, MBTS e MBT²;
- piso emborrachado antigo da galeria (similar ao atual);
- *MDF* (*Medium Density Fiberboard*): utilizado na construção das paredes divisórias das exposições e das bases sobre as quais as esculturas são expostas;
- argamassa colante utilizada para a colagem do piso durante a reforma do espaço;
- massa utilizada na vedação dos vidros que circundam as galerias do museu.

1 O *MDF* é um derivado da madeira, fabricado através da aglutinação de fibras de madeira com resinas sintéticas e outros aditivos.

2 MBTS e MBT são marcas comerciais de aceleradores orgânicos que tem por função auxiliar no processo de vulcanização da borracha.

O sistema de ar condicionado também foi analisado. Neste caso, a análise foi feita por difratometria de raios X. As amostras recolhidas foram as que seguem:

- amostra do resíduo aderido no primeiro filtro pelo qual o ar vindo do exterior passa ao ser captado pelo sistema de ar condicionado do museu;
- pedaço de 20cm x 20cm do filtro pelo qual o ar que vem da galeria passa antes de voltar para a referida sala.

Além de diagnosticar possíveis poluentes no ambiente, era fundamental correlacioná-los com as manchas acinzentadas presentes na superfície dos bronzes. Com este objetivo, foram retiradas amostras microscópicas de uma das esculturas em bronze diagnosticada com o problema, e as amostras foram analisadas por difratometria de raios X. Foram removidas as seguintes amostras:

- duas amostras do bronze utilizado na confecção da escultura (raspadas de maneira superficial na região interna da base de apoio);
- duas amostras da pátina existente na superfície da escultura (obtidas através de raspagem superficial, sob o auxílio de uma lupa inocular);
- duas amostras da pátina coberta pela mancha acinzentada (obtidas através de raspagem superficial, sob o auxílio de uma lupa binocular).

Baseado em pesquisas feitas com fornecedores, foi constatado que o *MDF* utilizado como divisórias e bases nas galerias expositivas possui de 9,1 a 40 mg de formaldeído em sua composição, enquanto que o *MDF* destinado à exposição possui menos de 9,1 mg de formaldeído.

III. Resultados das primeiras análises

Desde a pré-história, de todos os materiais existentes, o cobre e suas ligas são os materiais mais conhecidos pelo homem. Sua grande importância está basicamente relacionada com a capacidade de associar boa resistência à corrosão em vários ambientes, excelente trabalhabilidade e alta condutividade elétrica e térmica, além de boas propriedades mecânicas.

Quando o cobre e suas ligas são expostos a atmosferas limpas, à temperatura ambiente, forma-se sobre a superfície uma fina camada de óxido cuproso (Cu_2O) com pequena quantidade de óxido cúprico (CuO). O aumento da espessura desta camada é limitado pela difusão de íons de cobre. À medida que a camada de óxido vai se tornando mais grossa e mais compacta, a difusão de íons de cobre vai sendo dificultada, a taxa de crescimento de óxido diminui e a espessura da camada de óxido tende assintoticamente a atingir um valor próximo a $5 \cdot 10^{-3}$ mm. Após dois dias de exposição, esta condição é atingida e depois deste período, a tendência de crescimento de óxidos diminui sensivelmente. A camada pode ser bastante fina e invisível, porém suficiente para garantir ao cobre e à suas ligas uma excelente resistência à corrosão.

Quando o cobre e suas ligas são expostos a atmosferas com pequenas quantidades de gás sulfídrico, a camada formada será constituída por óxidos e por sulfeto de cobre, sendo a quantidade de enxofre contida na camada de óxidos proporcional ao enxofre ativo presente na atmosfera. A presença de sulfeto de cobre perturba a camada de óxidos, introduzindo uma maior quantidade de defeitos cristalinos, o que por sua vez favorece a ocorrência de processos de difusão através dela. Como consequência, a camada de óxidos cresce com taxas maiores do que as verificadas em atmosferas limpas. Nestas condições, a espessura desta camada será muito superior a 5.10⁻³ mm, o que determinará o aparecimento de cores de interferência.

Caso a atmosfera seja contaminada com dióxido de enxofre, como a urbana e a industrial, notam-se com o tempo de exposição, modificações da camada escura que gradativamente vão assumindo coloração esverdeada. Esta camada, denominada pátina, é altamente protetora e garante ao cobre uma excelente resistência à corrosão e, normalmente, o tempo para a sua formação é muito longo e depende das condições climáticas e do teor de dióxido de enxofre na atmosfera, podendo levar de cinco a trinta anos. Além do dióxido de enxofre, outros poluentes também podem contribuir para a formação da pátina, podendo-se citar dióxido de carbono e cloretos.

No entanto, quando o cobre e suas ligas são expostos a atmosferas significativamente contaminadas por compostos de enxofre, a camada de produtos de corrosão formar-se-á numa velocidade alta e, por isso, não da maneira ideal, apresentando-se porosa e com espessura elevada.

Dos resultados verificados nas análises por dispersão de energia (EDS) realizadas nas amostras raspadas de obra em bronze (pátina com mancha cinza e pátina sem mancha), os mais importantes foram a detecção de contaminação com os elementos enxofre (S) e cloro (Cl), a detecção de elementos muito provavelmente relacionados a material particulado em suspensão no ambiente de exposição (silício (Si), alumínio (Al), cálcio (Ca), potássio (K), titânio (Ti) e magnésio (Mg)) e a detecção em teor elevado, somente na pátina sem manchas, do elemento carbono, o qual se deve, muito provavelmente, à presença de uma camada orgânica, possivelmente cera. Os resultados das análises por dispersão de energia (EDS) realizadas nas placas de cobre submetidas a conjuntos ensaiados com amostra de piso de borracha novo e ensaiadas na galeria, demonstraram a contaminação das mesmas por enxofre.

A literatura é unânime em afirmar que o processo de vulcanização de uma borracha continua por um determinado período de tempo, mesmo após o término de seu processo de fabricação. No entanto, existem autores que afirmam que, enquanto o processo de vulcanização não tiver findado há liberação de subprodutos de enxofre e há outros que afirmam que, para que haja esta liberação seria necessária a exposição da borracha a uma temperatura de pelo menos 150 °C.

A detecção de enxofre em altos teores em placas de cobre submetidas a conjuntos ensaiados com amostra de piso de borracha novo e ensaiadas na

galeria permite verificar que a primeira linha de autores está correta: se o processo de vulcanização não tiver findado, há liberação sim de subprodutos de enxofre. Assim, a origem da contaminação com enxofre foi detectada: piso de borracha instalado na revitalização do museu.

Como, dos materiais retirados e instalados na revitalização, o elemento Cl somente foi detectado no piso de borracha removido por ocasião da reforma, a origem dele nas pátinas com e sem mancha cinza pode estar relacionada, por exemplo, a uma volatilização de produtos de limpeza anteriormente utilizados, a um manuseio da obra de maneira não apropriada (sem o uso de luvas) ou a exposição da obra, em alguma época de sua existência, a uma atmosfera marinha.

Com a identificação da origem das contaminações por cloro e enxofre, partiu-se para a identificação dos compostos que seriam responsáveis pela coloração acinzentada das manchas objeto do estudo. Para tal, as amostras de filtros do ar condicionado foram submetidas à análise por difratometria de raios X. Dos resultados verificou-se que, os dois compostos detectados na região de pátina coberta por mancha acinzentada também foram detectados no ar captado do exterior do Museu e no ar que circula na galeria, quais sejam: óxido de silício (quartzo alfa) e carbono (grafita), sendo estes constituintes característicos de matéria sólida em suspensão na atmosfera (material particulado). Segundo a literatura, o quartzo alfa (óxido de silício) apresenta, frequentemente, coloração incolor ou branca podendo, eventualmente, apresentar-se colorido devido à presença de impurezas e o carbono (grafita) apresenta coloração entre a preta e a cinzenta de aço.

Dos resultados apresentados tem-se que o piso de borracha instalado na Galeria liberou subprodutos do processo de vulcanização que continham enxofre e permitiu a formação de uma camada de produtos de corrosão de maneira irregular na superfície das esculturas em bronze que estavam em exposição. Esta, por sua vez, quando exposta à deposição de material particulado, permitiu o “aprisionamento” de compostos como o carbono (grafita) que conferiu sua coloração característica a estas regiões (manchas acinzentadas).

As regiões que apresentam sua pátina (camada de corrosão natural) intacta, ou seja, sem a presença de manchas acinzentadas, muito provavelmente, foram protegidas por camada de cera outrora aplicada nas obras em bronze. Fato confirmado pela presença de carbono em alto teor nestas regiões.

Cabe salientar que, o sistema de ar condicionado, trabalhando em circuito fechado, permitiu que o ar dentro da Galeria apresentasse uma concentração de compostos de enxofre crescente com o tempo.

Análises posteriores similares foram feitas em várias outras ocasiões e constataram que o processo de vulcanização da borracha tende a finalizar.

IV. Análises em vitrines

Com o objetivo de conferir se as vitrines de acrílico, comumente usadas na

exposição de esculturas e objetos, formariam uma barreira protetora contra os poluentes do ambiente, procedeu-se uma nova análise. Para a realização desse teste, foi projetada uma vitrine de acrílico com base de *MDF*, como normalmente é feita no museu. No interior da cúpula colou-se sílica gel, de modo a se manter uma umidade relativa baixa (entre 40% e 50%) e placas de cobre, prata e chumbo³, as quais foram apoiadas em um suporte de acrílico (Fig. 37). Da mesma forma, placas metálicas também foram colocadas do lado de fora da vitrine, mas no interior da galeria do museu. As placas foram mantidas no local e monitoradas durante três meses. As amostras foram submetidas à análise por dispersão de energia (EDS), com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura⁴.

Analisando-se os resultados, verificou-se a presença do elemento enxofre na superfície das chapas de prata e de cobre expostas nas duas condições (dentro e fora da vitrine). Com base nos resultados mencionados, é possível afirmar que a vitrine de acrílico consegue manter uma proteção em relação à umidade relativa, mas não protege contra poluentes gasosos.

V. Conclusões

A instalação de um novo piso de borracha na galeria permitiu a exposição das obras em bronze a uma atmosfera contaminada por compostos de enxofre. O sistema de ar condicionado, trabalhando em sistema de circuito fechado, permitiu que o ar dentro da galeria apresentasse uma concentração de compostos de enxofre crescente com o tempo. A exposição de obras confeccionadas em bronze à atmosferas altamente contaminadas por estes compostos, acarretou a formação de uma camada de produtos de corrosão de maneira não-protetora, ou seja, porosa e de alta espessura.

O sistema de ar condicionado dentro de um museu possui função e importância que vão além de controle de temperatura e umidade relativa. Se não houver uma filtragem de partículas sólidas e de elementos gasosos, mesmo que a filtragem do ar externo seja eficiente, pequenos contaminantes internos poderão tomar dimensões indesejadas. A circulação de ar “limpo” dentro do ambiente de acervo é considerada fundamental para uma boa conservação. As análises frequentes com a ajuda de placas de prata e cobre nos espaços expositivos podem evitar inúmeros problemas.

Bases com cúpulas de acrílico podem e devem ser utilizadas em museus, porém apenas com o objetivo de proteção física, ou seja, para manter uma umidade relativa estável, diferenciada da umidade externa, e para proteção de partículas sólidas. Porém, não é recomendada para proteção contra elementos gasosos.

Todos e quaisquer materiais novos introduzidos em ambientes que possuam obras de arte devem ser testados. Se não em laboratório, que sejam pelo menos

3 Em virtude dos elementos chumbo e enxofre apresentarem valores muito próximos para os picos de energia de identificação, a verificação da existência ou não de enxofre numa amostra sabidamente de chumbo é impossível de ser realizada por meio da metodologia adotada neste trabalho (análise por dispersão de energia).

4 Marca Jeol, modelo JSM 6300.

submetidos ao *Oddy Test* em um primeiro momento.

Agradecimentos

O trabalho aqui realizado só foi possível graças à colaboração e incentivo de diversos profissionais, que mesmo sem qualquer remuneração, foram extremamente empenhados e solícitos em direcionar as análises aqui realizadas. Especial agradecimento a Virgínia Costa, Luc Robbiola, Gelsa Englert, Shin Maekawa, John Hix e Gina Machado.