

# Materialis poluentes e controlo da poluição no Museu da Fundação Cupertino de Miranda, Porto

*Pollutant materials and pollution control at Cupertino de Miranda Foundation*

A. I. Mosca

Specanalítica, Av. São Miguel nº 249, 2775-751 Carcavelos, Portugal, alicemosca@specanalitica.com;  
Unidade de Biotecnologia Ambiental (UBIA), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa (UNL)

M. F. Camões

Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, CCMM, Lisboa, Portugal

L. E. Casanovas

CITAR – Centro de Investigação em Ciências e Tecnologias das Artes da Universidade Católica Portuguesa

## Resumo

A Fundação Dr. António Cupertino de Miranda possui uma colecção de miniaturas de automóveis, comboios e barcos, maioritariamente constituídas por ligas metálicas à base de zinco (zamac). A interacção destas obras com os materiais que servem de suporte à exposição, essencialmente aglomerados de madeira e alcatifa, deixam adivinhar uma fragilidade que se poderá traduzir na alteração e degradação do acervo existente.

Este trabalho pretendeu identificar alguns dos materiais poluentes e caracterizar as respectivas emissões, desenvolver métodos de monitorização, com baixos custos e que facilmente possam ser adoptados pelos colaboradores afectos ao museu, e propor soluções que possam retardar a degradação da colecção, mantendo as condições actuais de exposição. Entre as soluções propostas conta-se a substituição do MDF existente por MDF sem tratamentos retardadores de incêndio ou de resistência à humidade e o uso de carvão activado RB4.

## Palavras-chave

Poluição; museus; corrosão; MDF; VOC; adsorventes.

## Abstract

Dr. António Cupertino de Miranda Foundation is the owner of a toy automobile, trains and boats collection, mainly constituted of zinc alloy (zamac). The characteristics of the displayed materials used in the exhibition, essentially wood composites and carpeting, leads to foreseeing a certain vulnerability and consequent future alteration and decay of the existing collection.

This work aimed to identify some of the pollutant materials and to characterize their emissions, to develop low cost monitoring methods easily performed by the museum staff members and to propose new solutions in order to delay a possible degradation of the collection, keeping the current exhibition conditions. Among the solutions proposed are the replacement of the existing MDF with MDF free from moisture or flame resistant treatments and the introduction of RB4 activated charcoal.

## Keywords

Indoor pollution; museums; corrosion; MDF; VOC; adsorbents.

## ■ Introdução

A poluição nos espaços museológicos tem origem tanto em fontes externas como internas aos museus, de origem natural [1-3] ou antropogénica [4-6]. Fontes antropogénicas comuns são os veículos motorizados e outras fontes de combustão, emitindo materiais na forma gasosa e de aerossol. Os compostos normalmente emitidos são hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis (VOC), hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), clorofluorcarbonetos (CFC), óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfatos e nitratos. Entre as fontes naturais de poluição mais vulgares encontram-se os aerossóis marinhos, com emissão de cloretos e sulfatos, as plantas, com emissão de terpenos e terpenóides, e os animais, com emissão de metano, oxalatos e ácidos orgânicos.

As fontes internas de poluição, maioritariamente antropogénicas, podem ser os materiais de suporte das colecções ou os próprios materiais das colecções. Nesta situação podem estar diversos materiais, tais como madeira e derivados, vernizes, tintas, colas, plásticos, detergentes, metais, alcatifas, tecidos, conservantes, etc. Quase todos estes materiais são responsáveis pela emissão de VOC [7].

Os compostos orgânicos voláteis emitidos podem ser de diferente tipo, desde os hidrocarbonetos saturados e aromáticos, de baixa reactividade, passando pelos hidrocarbonetos insaturados, mais reactivos, até aos compostos carbonílicos de diferentes funcionalidades (aldeídos, cetonas, álcoois, etc.). Estes compostos são muito reactivos e são dos principais agentes de degradação das colecções. Os poluentes e, em particular os compostos orgânicos voláteis, têm efeitos nefastos sobre os mais diversos materiais, tais como vidros, materiais pétreos, metais e materiais celulósicos.

O Museu da Fundação António Cupertino de Miranda, no Porto, tem um acervo de milhares de exemplares de miniaturas de carros, barcos e comboios. As características dos objectos expostos, maioritariamente zamac, uma liga metálica à base de zinco, e a interacção com os materiais que lhes servem de suporte, aglomerados de madeira (MDF) e alcatifa, fazem prever um risco elevado de ocorrência de degradação. O zamac é uma liga composta por zinco (Z), alumínio (A), magnésio (MA) e cobre (C),

caracterizada pelas suas boas propriedades de resistência mecânica, aliadas a baixos custos de fabricação. O zinco é o elemento maioritário e encontra-se sempre presente em concentrações superiores a 90 %. O alumínio é o segundo elemento em abundância e a sua presença fortalece a liga, baixa o seu ponto de fusão e aumenta a sua fluidez. A incorporação de magnésio evita a ocorrência de corrosão intergranular em atmosferas quentes e húmidas e o cobre, por sua vez, melhora a dureza e a força tênsil deste material [8, 9].

Foi feita uma avaliação prévia da qualidade do ar ambiente no Museu, avaliando a presença de aldeídos em diversos pontos. Foram recolhidas amostras, dentro e fora de expositores, na sala onde se encontra a exposição permanente *Dinheiro e Transportes*, no piso -2, e na sala do Museu Papel-moeda. A primeira contém diversos expositores, de grandes dimensões, em MDF e vidro, e o pavimento é revestido a alcatifa. A segunda sala tem igualmente diversos expositores de MDF e vidro, de menores dimensões do que a anterior, e pavimento de pedra. A determinação dos aldeídos presentes foi feita segundo o método NIOSH 2539 [10] através de análise por cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa.

Todas as amostras apresentaram vestígios de formaldeído e a amostra recolhida dentro de um dos expositores na sala de exposição permanente apresentou também vestígios de furfuraldeído.

A comparação dos resultados obtidos neste estudo preliminar com os resultados obtidos em análises encomendadas pela Fundação, ao Instituto Nacional de Saúde Ricardo Jorge, em Julho e Outubro de 2003 e realizadas nos mesmos pontos, permitiu concluir que a concentração de formaldeído diminuiu, ainda que continuasse a haver emissão do poluente.

Considerando-se esta situação, realizou-se um estudo que pretendeu identificar materiais poluentes e caracterizar as respectivas emissões, desenvolver métodos de monitorização, com baixos custos e que facilmente possam ser adoptados pelos colaboradores afectos ao museu, avaliar diferentes materiais com vista a uma possível substituição dos materiais que suportam a exposição actualmente e propor soluções que possam retardar a degradação da colecção, mantendo as condições actuais de exposição.

## ■ Avaliação da emissão poluente de alguns materiais

### ■ ■ Procedimentos

Com o objectivo de identificar possíveis fontes de poluentes no interior do Museu procedeu-se à avaliação da emissão de formaldeído e de ácidos carboxílicos de alguns materiais de suporte à colecção e de possíveis substituintes menos poluentes. Foi testado MDF com diferentes espessuras e com tratamentos distintos: sem tratamento, com tratamento que lhe confere resistência à humidade e tratamento que lhe confere resistência ao fogo (Quadro 1). Testou-se também uma alcatifa idêntica à existente no chão do piso -2 do Museu.

As amostras de MDF e alcatifa foram cortadas em tiras, com massa variando entre 1,0 e 2,5 g, que foram colocadas dentro de frascos de vidro, de tampa roscada, com um volume de 440 ml. Dentro de cada frasco, num vidro de relógio, colocou-se também uma solução indicadora para determinação do teor de formaldeído ou de ácidos carboxílicos na atmosfera. Todos os frascos foram tapados com Parafilm®, sendo a tampa enroscada por cima deste.

Quadro 1 Amostras de materiais ensaiados.

Amostra	Descrição	Espessura (mm)
9T1MR	MDF resistente à humidade	9
15T1MR	MDF resistente à humidade	15
9T1	MDF	9
12T1	MDF	12
15T1	MDF	15
9FLRMR	MDF resistente ao fogo e resistente à humidade	9
12FLRMR	MDF resistente ao fogo e resistente à humidade	12
18FLRMR	MDF resistente ao fogo e resistente à humidade	18
Alcatifa	Alcatifa	-
MDF -Fund	MDF existente na fundação	12

A utilização do Parafilm® teve por objectivo ajudar a vedar os frascos e evitar que a atmosfera interior, potencialmente corrosiva, entrasse em contacto com a tampa (Figura 1).

Para a avaliação do teor de formaldeído, preparou-se uma solução indicadora, utilizando 0,2 ml de solução 1% (p/v) de ácido cromotrópico obtidos por dissolução do sal dissódico diidratado do ácido cromotrópico (ácido 3,6-dissulfónico-1,8-di-hidroxi-naftaleno) (Fluka ≥99,0%) em ácido sulfúrico (Merk 97%). Os frascos foram depois colocados em estufa (Memmert) a 60 °C durante 30 min. No final de cada experiência, a intensidade da cor da solução foi determinada através da medida da absorvância a 580 nm num espectrofotómetro de absorção molecular (Unicam UV2). Este método baseia-se no facto de a difusão de formaldeído livre numa solução de ácido cromotrópico tingir de púrpura a solução inicialmente incolor no prato de reacção [11]. A solução indicadora foi armazenada a temperatura inferior a 4 °C e utilizada no prazo de 48h.

A avaliação do teor de ácidos orgânicos foi feita colocando no vidro de relógio 2 gotas de solução aquosa de iodeto de potássio (Janssen Chimica, p.a) 2% (p/v), 2 gotas de solução aquosa de iodato de potássio

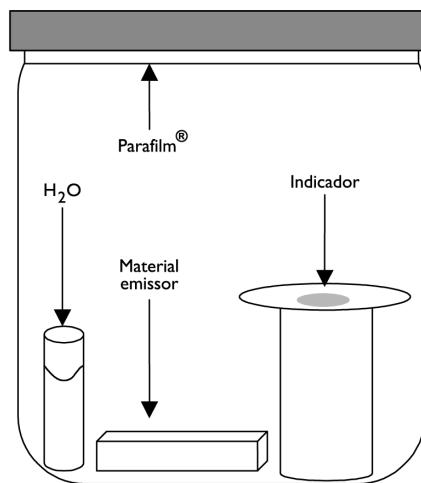


Fig. 1 Esquema da montagem usada para a avaliação da emissão de poluentes por diversos materiais. No caso dos testes feitos para o formaldeído não foi introduzido o vial com água. O indicador é diferente conforme o poluente analisado é o formaldeído ou o ácido fórmico.

(Merk p.a. 99,5%) 4% (p/v) e 2 gotas de solução aquosa de amido (Merk p.a) 0,1% (p/v). Dentro de cada frasco foi também colocado um *vial* aberto com água desmineralizada (Figura 1). Os frascos foram colocados em estufa (Memmert) a 70 °C durante 30 min. O método baseia-se na reacção dum ácido com os iões iodeto e iodato de que resulta iodo que, em presença de amido, origina cor violeta-azulada. No final, mediu-se a absorvância a 352 nm. As soluções foram armazenadas ao abrigo da luz e a temperatura inferior a 4 °C.

Em cada série de amostras, foi incluído um frasco sem amostra, mas com a mesma quantidade de solução indicadora (ensaio em branco).

Com o objectivo de avaliar a possibilidade de os testes serem feitos de uma forma qualitativa, sem o recurso ao espectrómetro, a cor das soluções indicadoras foi avaliada visualmente e foi determinado o limite de detecção visual dos dois métodos. Para o efeito foram preparadas soluções-padrão de formaldeído (Merk p.a. 37 %) e de ácido fórmico (Riedel deHäen, ACS reagent 98-100%) com concentrações sucessivamente mais baixas. 0,1 ml de cada uma das soluções foram colocados num frasco, juntamente com o respectivo indicador, e os frascos foram colocados em estufa nas condições descritas a propósito das amostras. No final considerou-se como limite de detecção visual dos poluentes as concentrações mais baixas para as quais foi possível observar alteração visual de cor nas solução indicadoras dos respectivos métodos, assumindo que o formaldeído e o ácido fórmico nas soluções dos padrões passaram na totalidade para a atmosfera dos frascos e se comportam como gases perfeitos.

## Resultados

Os resultados obtidos mostraram que todos os materiais testados emitem formaldeído, sendo a alcatifa menos poluente do que o MDF (Figura 2), tal como seria de esperar [7]. No caso do MDF, os resultados sugerem a existência de uma tendência de aumento da emissão de formaldeído com o aumento da espessura. No entanto, a amostra menos emissora foi a de 12 mm de espessura sem tratamento (amostra de espessura intermédia entre todas as analisadas para este tipo de MDF).

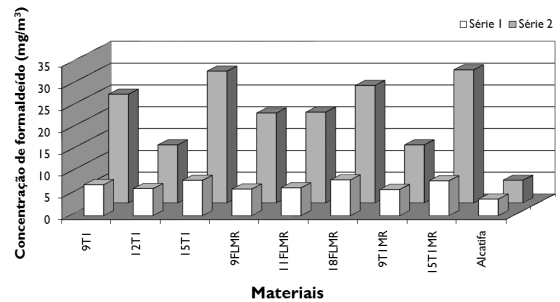


Fig. 2 Concentração na atmosfera dos frascos de formaldeído emitido pelos diferentes materiais.

Possivelmente trata-se de uma amostra de um lote com diferente tempo de armazenamento e, portanto, na ocasião dos ensaios, encontrava-se num distinto estágio de emissão de formaldeído. Acresce ainda o facto destes materiais serem, muitas vezes, feitos com uma mistura de espécies de madeira diferentes, sendo difícil garantir uma emissão idêntica dos compostos orgânicos voláteis [12].

No que respeita à emissão de ácidos orgânicos, não foi possível quantificar as emissões devido à heterogeneidade no desenvolvimento da cor do indicador e à sua reduzida intensidade. Por isso, procedeu-se apenas a uma avaliação qualitativa. De acordo com a mesma, a alcatifa e o MDF sem tratamento com 12 mm de espessura foram os materiais menos emissores, enquanto que as amostras do mesmo tipo de MDF com 9 e 15 mm de espessura apresentaram as emissões mais elevadas.

O limite de detecção visual dos dois métodos usados foi estimado em 9,1 mg/m<sup>3</sup> de formaldeído e 111 mg/m<sup>3</sup> de ácido fórmico, respectivamente para o método do ácido cromotrópico e para o método do iodeto-iodato.

## Ensaio de corrosão acelerada

## Procedimento

Para avaliar o risco de alteração das peças do Museu, investigou-se o efeito que, em condições de corrosão acelerada, os materiais do Museu (MDF e alcatifa) e eventuais substitutos destes têm sobre amostras metálicas. Para isso, expuseram-se à influência dos diferentes

materiais, durante 28 dias, num espaço confinado com elevada humidade e a 60 °C, placas da liga metálica de que são constituídas as miniaturas da colecção (zamac).

As amostras foram cortadas em rectângulos com 4,5x1,5 cm<sup>2</sup>, tendo as amostras de MDF massa variável, de acordo com a espessura dos materiais, e as de alcatifa aproximadamente 1,5 g. Utilizaram-se placas de zamac injectado com 5x1 cm<sup>2</sup>, destinadas ao fabrico de dobradiças e sem qualquer tipo de acabamento, as quais foram previamente lixadas, até ficarem com uma superfície lisa e uniforme, e desengorduradas com acetona.

Os ensaios realizaram-se dentro de frascos semelhantes aos usados nos testes anteriores, fechados da mesma forma. Em cada frasco foi colocado um *vial* com 1 ml de água desmineralizada, a amostra de material emissor a testar e a amostra de zamac.

Com o objectivo de avaliar o interesse do uso de materiais adsorventes para a minimização dos efeitos dos poluentes, para cada material emissor testado, foi feito um segundo ensaio nas mesmas condições, mas na presença de 1 g de carvão activado RB4 (Norit) com uma superfície específica de 1320 m<sup>2</sup>/g e um volume microporoso de 0,54 cm<sup>3</sup>/g.

Foram ainda realizados ensaios em branco e ensaios sem material emissor mas com 0,1 ml de ácido fórmico (Riedel de Häen ACS Reagent 98-100%) ou 0,1 ml de formaldeído (Merk p.a. 37%). Estes ensaios foram feitos com e sem a adição de carvão activado.

Os frascos foram colocados em estufa a 60 °C durante 28 dias. No final, as amostras foram pesadas e foram registadas e documentadas fotograficamente as alterações observadas.

Com o objectivo de melhor caracterizar o efeito poluente dos diversos materiais, foi também analisada a composição da atmosfera criada durante os testes de corrosão acelerada. Para o efeito realizaram-se experiências semelhantes às descritas em *vials* encapsulados de 56 ml, mas com duração de apenas 30 minutos. Decorrido esse tempo foram injectados 0,5 ml do espaço de cabeça de cada *vial*, utilizando uma seringa *gas-tight*, num cromatógrafo gasoso (Thermo Electron Corporation, modelo Focus GC), acoplado a um espectrómetro de massa com detector de armadilha de iões (Thermo Electron Corporation). A separação cromatográfica teve lugar numa coluna capilar (J&V, DB-5)

de 30 m, com 0,25 mm de diâmetro interno, revestida com uma fase estacionária de 5% fenil, 95% polidimetilsiloxano e com uma espessura de filme de 0,25 µm.

## Resultados

A alteração do zamac por acção dos poluentes libertados pelos vários materiais, medida pelo aumento de massa, é descrita nas Figuras 3 e 4. Esses resultados mostram que, de uma forma geral, os materiais testados, nomeadamente os actualmente usados no Museu, são fortemente corrosivos. Verificou-se que o MDF de 9 mm resistente à humidade (9T1MR), semelhante a um material actualmente empregue no Museu, era um dos mais corrosivos, enquanto o MDF sem tratamento, de 9 mm (9T1) ou de 12 mm (12T1), se revelou como uma boa hipótese de substituição dos materiais actualmente usados. No entanto, como se viu atrás, a amostra 9T1MR foi das que apresentou mais reduzida emissão de formaldeído. Isto indica que é necessário considerar o efeito corrosivo de outros VOC para além deste aldeído.

Com efeito, foi possível identificar 45 compostos distintos entre os produtos emitidos pelos diferentes materiais testados. Esses compostos são sobretudo terpenos e terpenóides, no caso do MDF, e hidrocarbonetos insaturados, no caso da alcatifa.

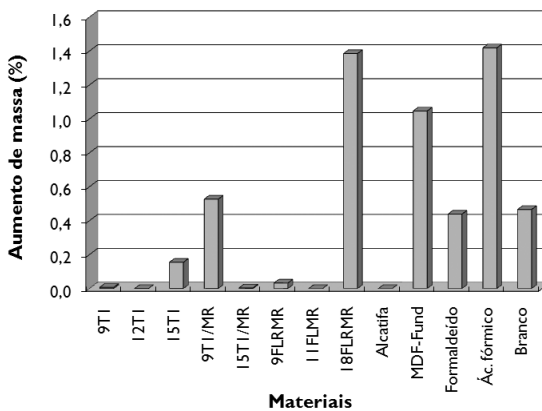


Fig. 3 Variação da massa das placas de zamac sujeitas a corrosão acelerada.

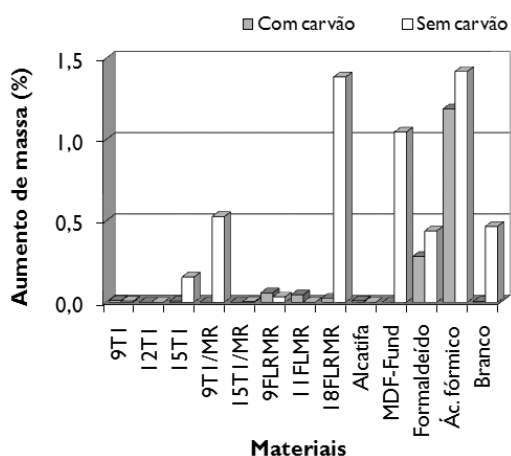


Fig. 4 Variação da massa das placas de zamac sujeitas a corrosão acelerada na ausência e na presença de carvão ativado.

De uma maneira geral, verificou-se que a introdução do carvão activado diminuiu a corrosão. Além disso, nenhum dos 45 compostos mencionados foi detectado nos ensaios realizados na presença do carvão activado. Estes resultados confirmam a boa capacidade adsorptiva dos carvões activados para compostos orgânicos [13, 14] e, em particular, do carvão activado RB4. De facto, Cruz et al. [15] avaliaram a capacidade adsorptiva de diferentes materiais, face à exposição ao ácido acético. Os testes foram feitos a quatro tipos de carvões activados, dois zeólitos, uma argila e um tipo de sílica, tendo-se verificado que o zeólito NaX e o carvão RB4 eram os materiais mais eficazes na remoção deste ácido orgânico.

## Conclusão

Os materiais de suporte da colecção do Museu da Fundação Dr. António Cupertino de Miranda emitem compostos fortemente corrosivos que provavelmente originarão danos irreversíveis nas peças expostas. Esses compostos são, essencialmente, terpenóides e hidrocarbonetos insaturados.

Com base nos ensaios efectuados, recomenda-se a futura utilização ou a substituição do MDF existente por MDF sem tratamentos retardadores de incêndio ou de resistência à humidade e a introdução de carvão activa-

do RB4, uma vez que este produto se mostrou eficiente quer na eliminação dos compostos voláteis emitidos pelos materiais estudados, quer no controlo da corrosão.

Além disso, sugere-se a realização de monitorização periódica da atmosfera através de testes qualitativos, como o do ácido cromotrópico, que, com facilidade e reduzidos custos, sem recurso a técnicos especializados ou equipamentos sofisticados, permitem detectar poluentes como o formaldeído. De facto, este método possibilitou a detecção de formaldeído em atmosferas que não induziram corrosão nas placas de zamac nos testes de corrosão acelerada evidenciando, desta forma, a sua maior valia para a área da conservação preventiva.

## Referências

- Rottenberger, S.; Kuhn, U.; Wolf, A.; Schebeske, G.; Oliva, S.T.; Tavares, T. M.; Kesselmeier, J., 'Exchange of short-chain aldehydes between amazonian vegetation and the atmosphere', *Ecological Applications* **14** (Supplement) (2004) 247–262.
- Müller, K.; Haferkorn, S.; Grabner, W.; Wisthaler, A.; Hansel, A.; Kreuzwieser, J.; Cojocariu, C.; Rennenberg, H.; Herrmann, H., 'Biogenic carbonyl compounds within and above a coniferous forest in Germany', *Atmospheric Environment*, **40** (supplement 1) (2006) 81–91.
- Villanueva-Fierro, I.; Popp, C.J.; Martin, R.S., 'Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in New Mexico', *Atmospheric Environment* **38** (2) (2004) 249–260.
- Lü, H.; Wena, S.; Fenga, Y.; Wang, X.; Bia, X.; Shenga, G.; Fua, J., 'Indoor and outdoor carbonyl compounds and BTEX in the hospitals of Guangzhou, China', *Science of the Total Environment* **368** (2-3) (2006) 574–584.
- Feng, Y.; Wen, S.; Cheng, Y.; Wang, X.; Lü, H.; Bi, X., 'Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China', *Atmospheric Environment* **39** (10) (2005) 1789–1800.
- Báez, A.; Padilla, H.; García, R.; Torres, M.C.; Rosas, I.; Belmont, R., 'Carbonyls levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico', *Science of the Total Environment*, **302** (1-3) (2003) 211–226.
- Hatchfield, B. P., *Pollutants in the museum environment: practical strategies for problem solving in design, exhibition and storage*, Archetype Publications Ltd, London (2002).
- Shimadzu, 'OES-5500II - Relatório de Aplicação Análise de Ligas de Zinco e Zamak', Relatório n.º OES-SBL-03.

- 9 Gross, D. K., 'Zinc Die Castings – The Importance of Alloy Chemistry', *Die Casting Engineer* (2003) 30-31.
- 10 Aldehydes, screening: Method 2539, issued 2 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition (1994).
- 11 Zhang, J; Thickett, D.; Green, L., 'Two Tests for the Detection of Volatile Organic Acids and Formaldehyde', *Journal of the American Institute for Conservation* **33** (1) (1994) 47-53.
- 12 Tétreault, J., 'Matériaux de Construction, Matériaux de Destruction'. *Colloque sur la Conservation Restauration des Biens Culturels. La Conservation Préventive*. A.R.A.A.F.U. Paris (1992).
- 13 Harper, M., 'Sorbent trapping of volatile organic compounds from air', *Journal of Chromatography A*, **885** (2000) 129–151.
- 14 Kornacki, W.; Fastyn, P.; Gierczak, T.; Gawłowski, J.; Niedzielski, J., 'Reactivity of carbon adsorbents used to determine volatile organic compounds in atmospheric air', *Chromatographia* **63** (1/2) (2006) 67-71.
- 15 Cruz, A. J.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; Carvalho, M. B., 'Adsorption of acetic acid by activated carbons, zeolites, and other adsorbent materials related with the preventive conservation of lead objects in museum showcases', *Journal of Chemical Engineering Data* **49** (2004) 725-731.