

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES PORTÁTEIS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS RELEVANTES À CONSERVAÇÃO PREVENTIVA DE ARTEFATOS ARQUEOLÓGICOS

Palavras-Chave: artefatos arqueológicos, conservação preventiva, sensores colorimétricos em papel.

Autores/as:

Laura de Castro Motta, Instituto de Química (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. William Reis de Araujo (orientador), Instituto de Química (IQ-UNICAMP)

INTRODUÇÃO:

A cultura material inclui todo tipo de artefato produzido pelo homem ao longo de sua história e portanto deve ser considerada um bem cultural insubstituível. É importante considerarmos que os processos de degradação em artefatos são irreversíveis e por isso devem ser idealmente evitados e/ou controlados. Dentro desse contexto, há a necessidade da conservação preventiva como um meio de controlar os agentes de degradação e preservar o objeto em si e os saberes transmitidos pelos mesmos¹.

Segundo Camacho², “Cada bem cultural requer um cuidado específico consoante a sua natureza, a sua fragilidade, o seu estado de conservação e o seu valor patrimonial.” Nesse contexto, há parâmetros relevantes que devem ser considerados ao fazer a avaliação de um acervo de um museu. Primeiramente, a luz pode acarretar efeitos de degradação cumulativos e irreversíveis, a depender do

comprimento de onda e intensidade da radiação, do tempo de exposição e da distância da fonte ao artefato. Outros fatores correlacionados, temperatura e umidade relativa (UR), podem proporcionar ambientes favoráveis à reações de corrosão e oxidação, bem como o surgimento de microorganismos. Adicionalmente, os poluentes atmosféricos também apresentam efeitos de risco para com a cultura material. Tanto gases como óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre como materiais particulados (areia, pólen ou pó) são componentes usualmente ácidos e que podem reter umidade sobre e/ou dentro do artefato acelerando seu processo de degradação. Por último, agentes biológicos como fungos, líquens, insetos e até animais maiores (pombos, morcegos e ratos) causam danos no acervo devido a alimentação a partir dos artefatos e também devidos aos seus excrementos deixados nos museus.^{1,2,3}

Por definição, UR diz respeito à relação percentual entre a quantidade de vapor de

água existente em um determinado volume de ar e a quantidade máxima de vapor de água que este pode conter a uma certa temperatura.² Sendo assim, para este parâmetro, evitar variações acima de 10% em períodos de tempo inferiores a 24 h são mais relevantes que se manter dentro de valores pré-estabelecidos.³ Portanto, é fundamental que as salas de acervo e reservas sejam ambientes totalmente climatizados e que este sistema funcione 24 horas por dia. De modo geral, valores de UR acima de 65% e temperaturas superiores a 18 °C são favoráveis ao surgimento de diversos microorganismos e por isso estes devem ser considerados como limite.

A UR sobre um acervo depende fortemente de sua localização geográfica. Entretanto, a variação brusca desse parâmetro está associada a problemas da instalação como infiltrações, fungos em canalizações; problemas de drenagem e portas e janelas mal calafetadas.² Considerando então que grande parte dos museus encontram-se em edifícios históricos e/ou tombados, a realização de reformas estruturais para a correção desses problemas torna-se um desafio maior. Sendo assim, os sensores colorimétricos portáteis apresentam uma alternativa interessante, vantajosa e coerente a esta realidade. Além disso, visto que vários museus e acervos no Brasil operam com falta de apoio e em condições precárias, estamos propondo o desenvolvimento de sensores de baixo custo a fim de realizar, como prova de aplicabilidade, o monitoramento de alguns dos parâmetros relevantes para conservação preventiva, como intensidade luminosa, umidade relativa e

presença de dióxido de enxofre em acervos com disponibilidades orçamentárias reduzidas. Neste documento, serão apresentados os resultados obtidos acerca do sensor desenvolvido para monitoramento de umidade relativa.

METODOLOGIA:

Fabricação dos dispositivos em papel

Os dispositivos colorimétricos foram fabricados em um conjunto de 3 *spots* de 1 cm de diâmetro sobre papel cromatográfico Whatman 1. O layout dos dispositivos foi criado utilizando o software CorelDraw e a padronização foi realizada utilizando a impressão de cera (Xerox® ColorQube). Após a impressão, o papel foi levado à prensa térmica e mantido a 100 °C por 1 minuto para permitir que a cera alcance a fusão e penetre na estrutura tridimensional do papel, hidrofobizando-o e delimitando as regiões de análise (*spots* hidrofílicos). Não houve necessidade de impermeabilização da parte de trás do sensor, uma vez que o mesmo foi fixado sobre a parede do ambiente a ser monitorado utilizando uma fita dupla face. Nos ensaios realizados, até o momento, foi utilizado um dessecador para maior controle da UR a fim de calibrarmos o sensor.

Análise colorimétrica para determinação de Umidade Relativa (UR)

Para as medidas de UR, foi utilizada a estratégia clássica baseada no uso de cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), o qual é utilizado como indicador colorimétrico para umidade, uma vez que sua coloração muda de azul para rosa quando a umidade relativa aumenta pela formação de um complexo aquoso^{2,3}. O método empregado foi baseado naquele descrito por You e colaboradores⁴, em que a solução indicadora utilizada consistiu em $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2 mol/L). Foram utilizados sensores com 6 *spots* dispostos em arranjos 2x3 e em cada *spot*, foram adicionados 5 μL da solução indicadora. Além disso, foi utilizado um dessecador (sem a sílica) como câmara para controle de umidade. Os sensores foram colados na parede interna do dessecador e um termohigrômetro calibrado foi posicionado no interior, bem como os sais utilizados para estabilizar a umidade dentro do sistema. As imagens dos resultados colorimétricos foram obtidas a uma distância focal de 10 cm e 30 minutos após a criação do vácuo dentro do dessecador.

Segundo a literatura, há certos sais que conseguem estabilizar os valores de UR quando colocados em um sistema fechado. Neste teste foram utilizados os seguintes compostos: cloreto de lítio (LiCl), cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carbonato de potássio (K_2CO_3), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e sulfato de potássio (K_2SO_4). Para preparar tais condições de análise, pesou-se 15 g do sal em uma placa de petri e adicionou-se 3 mL de água destilada.

O tempo de 30 minutos foi otimizado para a estabilização dos valores de umidade relativa interna.

3. Extração dos resultados colorimétricos

Para as análises quantitativas, foram adquiridas imagens digitais por meio de um aparelho celular com câmera de 12 MP e utilizou-se o aplicativo GIMP para extrair os parâmetros de cor da escala RGB (sigla em inglês para vermelho, verde e azul) e CMYK (sigla em inglês para ciano, magenta, amarelo e preto). Considerando que a detecção de umidade relativa se baseia em uma mudança de cor nos complexos de cobalto (azul para rosa), optou-se por calcular a distância euclidiana (DE) dos parâmetros RGB em cada ponto. Este valor foi obtido a partir da equação 1:

$$DE = \sqrt{(R - R_b)^2 + (G - G_b)^2 + (B - B_b)^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que R_b , G_b e B_b representam os parâmetros de cor vermelha, verde e azul, respectivamente, do branco analítico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Análises para Umidade Relativa (UR)

A Tabela 1 apresenta os intervalos de umidade relativa ideais para diferentes tipos de artefatos arqueológicos:

Tabela 1: Intervalos Ideais de Umidade Relativa para diferentes artefatos².

Umidade Relativa (UR)	Tipos de Artefatos
40% - 70%	<u>Materiais orgânicos.</u> (Madeira, têxteis, pinturas, artefatos biológicos etc.) Abaixo desta faixa podem contrair e tornarem-se mais rígidos e quebradiços; Abaixo, podem expandir acarretando em perda de rigidez.
< 30 % *Ferro abaixo de 15%	<u>Artefatos de metal.</u> (Moedas, armaduras, espadas e louças) Valores baixos de umidade auxiliam na prevenção contra corrosões.
100%	<u>Artefatos provenientes de ambientes subaquáticos.</u> Evitar contato com o oxigênio atmosférico.

Então, com o intuito de cobrir as diferentes faixas de valores ideais de UR, foram explorados diferentes sais que mantêm a umidade relativa em valores específicos para avaliar a mudança de cor do sensor. A Tabela 2 compila as informações dos sais utilizados e os respectivos valores de umidade relativa relatados na literatura e os obtidos experimentalmente.

Tabela 2: Sais utilizados como estabilizadores de umidade relativa.^{4,5}

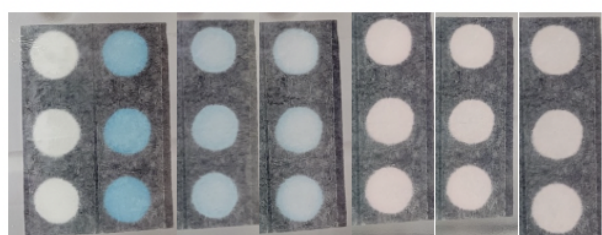
Sal	UR _{literatura} (%)	UR _{experimental} (%)*
LiCl	12,4%	10,0 ± 0,0 (RSD = 0,01)
MgCl ₂	33,6%	33,0 ± 1,00 (para o MgCl ₂ • 6H ₂ O) (RSD = 3,03)
K ₂ CO ₃	43,0%	45,0 ± 1,15 (RSD = 2,57)
NaCl	75,5%	72,5 ± 0,58 (RSD = 0,80)
KCl	85%	81,0 ± 1,63 (RSD = 2,02)
K ₂ SO ₄	97,2%	94,8 ± 2,87 (RSD = 3,03)

*Os valores experimentais de UR são correspondentes a uma média entre os valores obtidos para os mesmos sais sob as mesmas condições, porém em dias diferentes.

A Figura 1a apresenta as imagens digitais dos ensaios colorimétricos em papel para diferentes umidades relativas avaliadas, conforme Tabela 2. A partir dos dados de RGB extraídos destas imagens, construiu-se uma curva de calibração utilizando os valores de DE, Figura 1b. Nota-se uma boa correlação linear ($R^2=0,99$) entre os valores de DE variação logarítmica de UR. Além disso, a curva de calibração cobre a faixa ideal de UR para artefatos de origem orgânica (40 - 70%), o que indica um alto potencial de

aplicabilidade do sensor desenvolvidos nestes casos. Quanto a artefatos metálicos, que necessitam de valores de umidade relativa menores, apesar de apresentar um ponto de calibração em 10% de UR, seria interessante a procura de sais que se encaixem na faixa de 20 - 30% de UR para a inclusão de mais pontos nesta região de calibração, de forma a ter um modelo mais robusto.

a)



10% 37% 44% 73% 83% 99%

b)

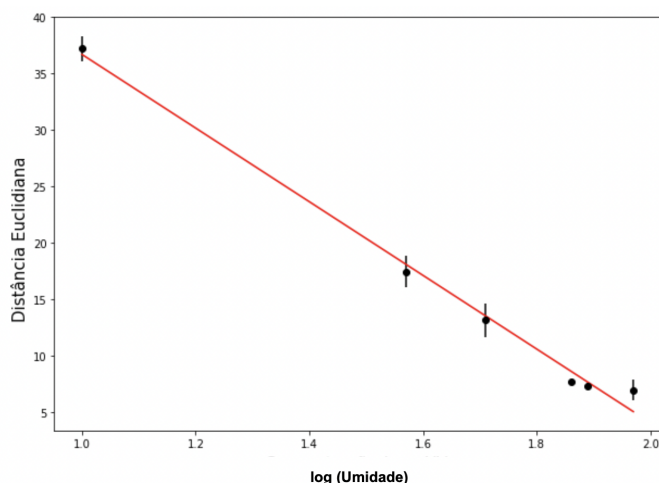


Figura 1: a) imagem digital dos dispositivos colorimétricos em papel em sistemas com diferentes valores de UR. O primeiro conjunto de *spots* representa o branco. b) Curva de calibração para o respectivo sensor: $DE = -32,60 \log(UR) + 69,31$ ($R^2 = 0,99$).

CONCLUSÕES:

Foi desenvolvido e calibrado um sensor colorimétrico (à base de papel, cera e cloreto de cobalto) portátil, de baixo custo e sensível ao intervalo de umidade relativa de 10 a 100%. O sensor apresentou concordância quanto à conservação preventiva de artefatos arqueológicos de origem orgânica.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos o fomento a esta pesquisa concedido pelo CNPq e as demais agências de fomento (CAPES e Fapesp - Processos: 2022/03250-7 e 2018/08782-1) pelo suporte direto ou indireto a este projeto.

BIBLIOGRAFIA

- FRONER, Yacy-Ara. Conservação preventiva e patrimônio arqueológico e etnográfico: ética, conceitos e critérios. **Revista Do Museu de Arqueologia e Etnologia**, n. 5, p. 291-301, 1995.
- CAMACHO, Clara; DE SOUSA, Conceição Borges. **Plano de conservação preventiva: bases orientadoras, normas e procedimentos**. Instituto dos Museus e Conservação, 2007.
- MACHADO, Tiago Graule. **A conservação preventiva de acervos arqueológicos em metal: uma análise sobre o Laboratório Multidisciplinar de Investigação Arqueológica-LÂMINA (ICH/UFPel)**. 2015.
- YOU, Ming-Hao et al. Colorimetric humidity sensors based on electrospun polyamide/CoCl₂ nanofibrous membranes. **Nanoscale research letters**, v. 12, n. 1, p. 1-8, 2017.
- MEDEIROS, AC de S. Preparo e uso de soluções salinas saturadas para a caracterização fisiológica de sementes florestais. 2006.