O ESCURECIMENTO DO ALTAR DE PRATA DA SÉ DO PORTO: UM CASO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Paula Homem[1], Inês Fonseca[2](*) e José Cavalheiro[3]

Artigo submetido em Outubro de 2007 e aceite em Janeiro de 2008

RESUMO

O objecto deste estudo, o Retábulo da Sé do Porto, foi caracterizado através da análise morfológica e microanalítica de amostras recolhidas em diferentes zonas do Retábulo, correspondentes às várias fases de construção.

Concluiu-se que as ligas usadas na construção do Retábulo são ligas de prata:cobre com percentagens em Ag entre 62,59% e 97,98%, esta correspondente ao elemento mais importante do conjunto, o primeiro a ser construído, o sacrário.

No que respeita aos produtos de corrosão, com base na análise feita por espectroscopia de raios-X (EDX), foi possível postular a existência de compostos de prata, tipo cloretos, e de cobre, tipo, óxidos e sulfatos. Foram ainda identificados sulfatos de sódio e de potássio e aluminosilicatos, além de vestígios dos produtos de limpeza.

Palavras Chave: *Património Cultural, Retábulo da Sé do Porto, Ligas de Prata, Produtos de Corrosão*

THE TARNISHING OF THE SILVER ALTAR OF PORTO'S CATHEDRAL: AN ATMOSPHERIC CORROSION CASE

ABSTRACT

Samples taken from the different zones of the silver altar of Porto's Cathedral were characterized by morphological and analytical techniques. It was concluded that the material used in the altar piece was Ag:Cu alloys with Ag ranging between 62.59% and 97.98%.

Concerning to the corrosion products it was possible to postulate the existence of silver compounds, as chlorides, and copper compounds, as oxides and sulphates. Other products identified related with the environment were the sodium and potassium sulphates and aluminosilicates, apart from some cleaning residues.

Keywords: *Cultural Heritage, Altar Piece from Porto's Cathedral, Silver Alloys, Corrosion Products*

1. INTRODUÇÃO

A formação de manchas na superfície dos objectos em ligas de prata constitui um sério problema, não só pela erosão, depleção e subsequente reactividade das superfícies, como pelos elevados custos inerentes a uma boa limpeza. O escurecimento "oxidação" dos metais e suas ligas é um problema de corrosão induzida pelo meio ambiente: a quantidade e natureza dos poluentes (SO_2, NO_x, Cl^-, HNO_3, S^{2-}, etc.), os factores climáticos (direcção dos ventos, pluviosidade, temperatura, humidade relativa, radiações solares, entre outros) e o tipo de atmosferas de exposição (atmosferas fechadas, confinadas, ou atmosferas abertas, exposição natural), são factores determinantes da deterioração dos objectos metálicos.

Se, no caso das atmosferas fechadas ou confinadas, é possível controlar o nível de poluentes e os parâmetros climáticos, tais como a temperatura e humidade, já não é de todo possível controlar os referidos parâmetros em exposições naturais.

O Retábulo da Capela do Santíssimo da Sé do Porto reúne características que o tornam um alvo especial das atenções e preocupações de todos quantos apreciam a riqueza cultural e zelam pela sua preservação, a saber: (i) a sua riqueza material e artística; (ii) a sua representatividade tecnológica, espelhando um horizonte desde os inícios do séc. XVII aos finais do séc. XIX; (iii) a sua localização, na importante cidade do Porto, numa histórica Sé católica aberta ao culto e em rota turística, junto a grandes e particulares espelhos de água, onde o *cocktail* de poluentes internos e externos é, certamente, gerador da sua alteração; (iv) o seu contexto particular de exposição, desprovido de qualquer sistema de protecção.

Para actuar e conservar de um modo criterioso, importa primeiro conhecer o objecto, identificar materiais, produtos de corrosão ou outros produtos residuais.

Apesar da prata ser um metal nobre, no entanto reage com o meio ambiente – escurece. Porém, esta camada superficial protege as camadas mais internas levando a que o fenómeno de deterioração seja apenas superficial, a não ser que ocorra corrosão localizada e/ou ruptura do filme passivante.

Segundo *Graedel et al.* [1-3], *Stambolov* [4] e *Fiaud e Guinement* [5] o escurecimento da prata, *tarnishing,* é devido à formação de sulfuretos de prata, sendo o sulfureto de hidrogénio e o de carbonilo identificados como os principais responsáveis por esta reacção. No entanto, *Kuhn e Kelsall* [6] e *Vieira e Piedade* [7] concluíram, a partir da análise de dados termodinâmicos, que é

(1) Departamento de Ciências e Técnicas do Património, Faculdade de Letras da Universidade do Porto, Via Panorâmica, s/n, 4150-564 Porto
(2) Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C8, 1749-016 Lisboa
(3) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua do Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto
(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: ifonseca@fc.ul.pt

maior a probabilidade de formação de cloreto de prata do que a de sulfureto (ΔG^0_{AgCl} = –109,8 kJ mol^{-1} e $\Delta G^0 Ag_2S$ = –40,67 kJ mol^{-1}). Também *Graedel* [1] concorda que se possa formar cloreto de prata, em ambientes contaminados com cloretos.

Investigações recentes, levadas a cabo por *Lee* [8] em peças escurecidas e expostas no *British Museum*, revelaram que a camada escura formada sobre as peças era composta por cloretos, sulfatos e óxidos, para além de sulfuretos, tendo porém concluído que a percentagem de sulfureto de prata era muito baixa quando comparada com a de sulfatos, cloretos e óxidos.

No presente artigo são apresentados resultados e conclusões de um estudo sobre o Retábulo em prata da capela do Santíssimo Sacramento da Sé do Porto. É feita a identificação das ligas de prata envolvidas na construção do Retábulo bem como dos produtos de corrosão.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 A atmosfera envolvente

A Sé do Porto é um dos monumentos mais visitados do norte de Portugal. Segundo Brimblecomble [9] as emissões de H_2S, por parte das próprias pessoas, podem atingir, em espaços confinados, valores médios da ordem de 2,7 mg/dia/indivíduo. Por outro lado, como as portas da Sé estão abertas durante a maior parte do ano, os efeitos de uma atmosfera urbana, industrial e marítima, como é a atmosfera envolvente da Sé, far-se-ão sentir. Os aerossóis deverão ser os principais agentes de transporte dos agentes agressivos.

2.2 O Retábulo: observações macroscópicas

Da observação macroscópica do Retábulo conclui-se que exibe um aspecto bastante heterogéneo com um conjunto variado de cores que vão da cor da prata metálica a amarelo, castanho e preto *(vide* Fig.1)

2.3 O Retábulo: estudos de MEV/EDX

Amostras muito finas foram retiradas mecanicamente de zonas do altar que apresentavam já danos físicos e zonas de manchas escuras não removíveis por limpeza. Outras amostras dos produtos mais facilmente removíveis foram retiradas por *peeling* com fita de carbono.

A morfologia das amostras e a composição elementar dos produtos de corrosão foram caracterizados por microscopia electrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raios-X (EDX), tendo sido utilizados os microscópios JEOL JSM35C/NORAN VOYAGER e JEOL JSM6301F/OXFORD INCA ENERGY 350.

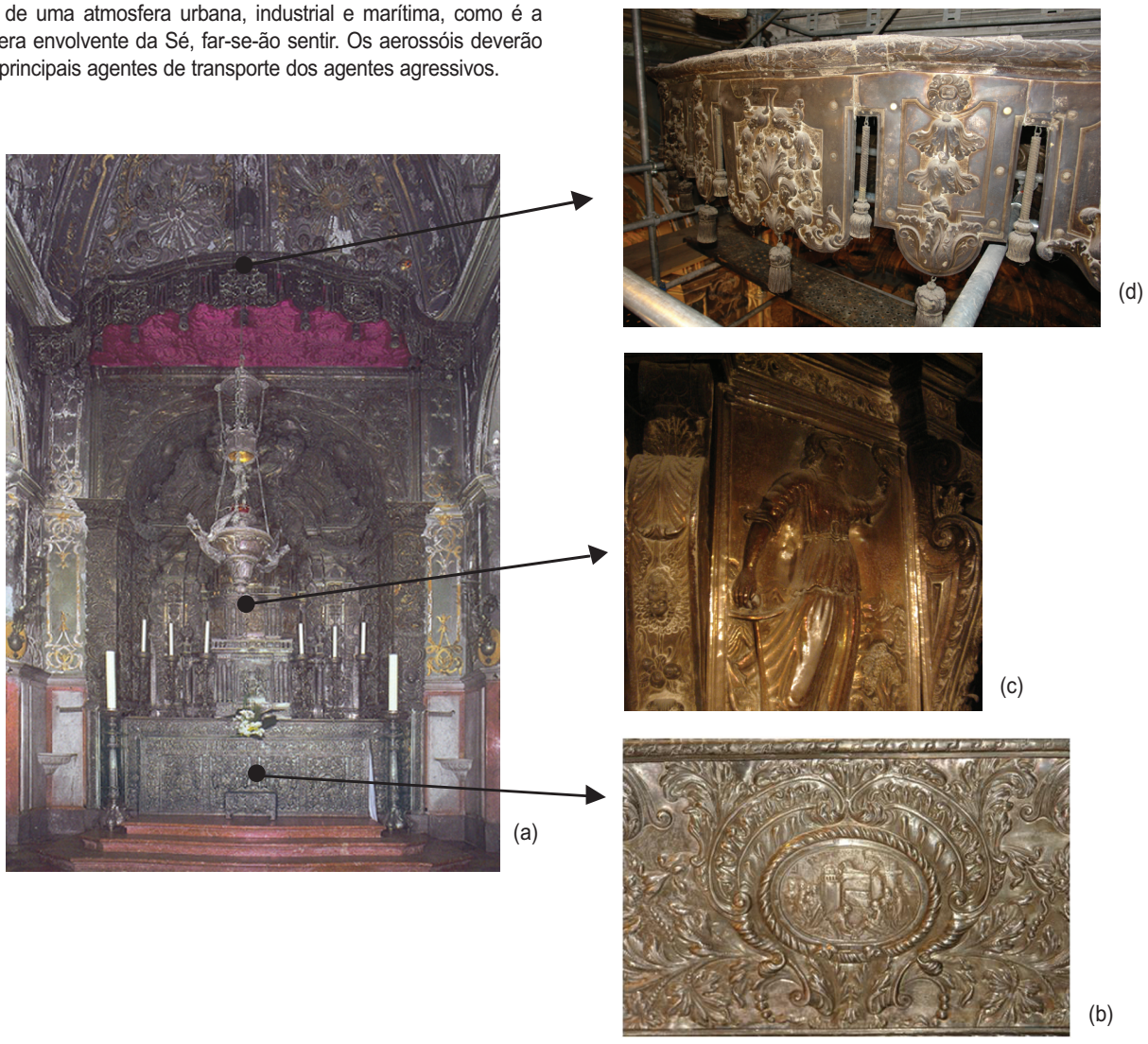


Fig. 1 – Aspectos de algumas zonas do altar do Santíssimo Sacramento da Sé do Porto: (a) geral; (b) frontal do altar; (c) sacrário e (d) baldaquino.

3. RESULTADOS

3.1 O Retábulo: caracterização das ligas

Na Fig. 2 são sistematizados, de um modo gráfico, os resultados de microanálise de amostras recolhidas nas diferentes zonas do Retábulo (supedâneo, frontal, banqueta, sacrário, balaustradas, emolduramento e baldaquino).

Da análise dos resultados apresentados na Fig. 2 podem retirar-se as seguintes conclusões: (i) as zonas mais ricas em prata são o frontal do altar e o sacrário com 94,37 e 97,98% de prata, respectivamente; (ii) o zinco surge com percentagens entre 1 e 7% mas apenas em amostras de duas zonas do baldaquino (zonas Z6Ba e Z6Bb); (iii) percentagens de cobre entre 6 e 30% são encontradas em amostras do supedâneo, banqueta e emolduramento (todas as zonas Z6B), sendo que na zona Z6Bb a percentagem é particularmente elevada *ca.* 30%. Quanto ao tipo de liga usado na última fase de construção do Retábulo, parece ser possível inferir que o tipo de liga se enquadra nas ligas de prata 916‰.

Em conclusão, a análise de MEV/EDX revela que as zonas mais antigas (séc. XVII) são efectivamente as mais ricas em prata. Para além disso, permite concluir que houve perdas progressivas de material atribuíveis às limpezas de rotina, por via mecânica e com abrasivos, pelo menos até finais do séc. XX. Do original douramento subsistem apenas vestígios.

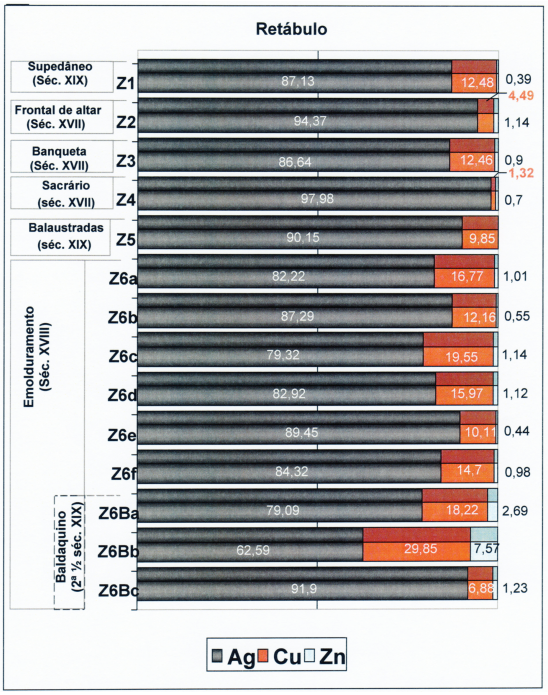


Fig. 2 – Composição das ligas correspondentes às diferentes zonas do altar [10].

3.2 O Retábulo: caracterização de depósitos

As zonas de cota mais baixa (supedâneo, frontal, banqueta e porta do sacrário) são as mais frequentemente limpas, sendo visíveis macroscopicamente resíduos sólidos de produtos esbranquiçados e detectados, a nível microscópico, fragmentos de fibras de natureza orgânica lacerados e presos em defeitos de superfície, que terão sido repuxados pelos panos de limpeza.

Nas restantes zonas do sacrário, a superfície evidencia-se amarelada com reflexos iridescentes e a sujidade é facilmente removível com a simples passagem de um dedo. Verifica-se a presença abundante do que parece ser um filme orgânico, onde se encontra uma grande concentração de sulfato de sódio e/ou de cálcio e de cloretos. A prata encontra-se na presença dos elementos Cl e S. Verificou-se que o elemento cloro e o enxofre são detectados exclusivamente nesta associação e não noutras áreas, onde parecem predominar partículas de quartzo e/ou aluminosilicatos.

Nas zonas mais altas (emolduramento e baldaquino), de difícil acesso, deficiente manutenção e com grande índice de sujidade, identificou-se grande quantidade de fibras de algodão (popularmente designado por "cotão", do inglês *cotton*). Níveis particularmente elevados no baldaquino. Os espectros revelam que os compostos na forma de partículas abundantes são do tipo: sulfato de sódio (provavelmente Tenardite, Na_2SO_4 ou Mirabilite, $Na_2SO_4.10H_2O$), sulfato de sódio e cálcio (provavelmente Glauberite, $Na_2SO_4.CaSO_4$ ou o sal lábil $2Na_2SO_4.CaSO_4.2H_2O$) e sulfato de cálcio (provavelmente gesso, $CaSO_4.2H_2O$).

3.3 O Retábulo: caracterização dos produtos de corrosão

Nos espectros das amostras de zonas mais limpas e correspondentes às ligas mais ricas em prata foram encontrados picos atribuídos aos seguintes elementos: Ag, S, Si, Al, Na e O. A análise semiquantitativa parece permitir prever a existência de partículas de prata dispersas em aluminosilicatos e sulfatos de sódio.

Espectros de EDX de amostras correspondentes às superfícies das zonas do sacrário, removidas por *peeling*, permitem perspectivar uma evolução no sentido da formação de cloretos de prata na presença de sulfatos de sódio e elevados teores de carbono (*vide* Fig. 3).

As amostras correspondentes às zonas mais escuras, negras, originaram espectros com picos que foram atribuídos aos seguintes elementos: Cl, Ag, Cu, Ca, S e O. A análise semiquantitativa permitiu prever a existência de sulfatos de cálcio e de cobre e cloretos de prata. Estes compostos são de cor clara quando se formam porém podem adquirir uma coloração escura por foto-oxidação.

O espectro correspondente às zonas mais escuras apresenta picos atribuídos ao Ca, S e O, permitindo a identificação de sulfato de cálcio (gesso); por outro lado o espectro das zonas claras exibe picos atribuídos a Cu, Ag, Cl, S, e O, permitindo prever a existência de cloreto de prata, AgCl, e de sulfato de cobre, provavelmente Broncantite, $Cu_4SO_4(OH)_6$, e/ou a Antlerite, $Cu_3SO_4(OH)_4$.

Outros espectros obtidos permitem concluir que os produtos de alteração do cobre possam ainda ser óxidos, como a Tenorite, CuO e/ou a Cuprite, Cu_2O (*vide* Fig. 5).

4. CONCLUSÕES

As ligas usadas na construção do Retábulo da Capela do Santíssimo da Sé do Porto apresentam percentagens em Ag entre 62,59% e 97,98%, esta correspondente ao elemento mais importante do conjunto, o sacrário, enquanto as mais pobres em prata correspondem ao baldaquino.

No que respeita aos produtos de corrosão, a análise elementar efectuada por MEV/EDX leva a admitir a existência de compostos de prata, tipo cloretos, e de cobre, tipo óxidos e sulfatos. Foram ainda identificados sulfatos de sódio e de cálcio e aluminosilicatos, além de vestígios dos produtos de limpeza.

Tal como esperado, os compostos de cobre (óxidos e sulfatos) foram detectados nas amostras correspondentes à liga Ag:Cu, com maior percentagem de cobre.

O estudo aponta para a formação genérica e preferencial de cloreto de prata e de óxidos e sulfatos de cobre, estes no caso de zonas a que correspondem ligas com maior percentagem de cobre.

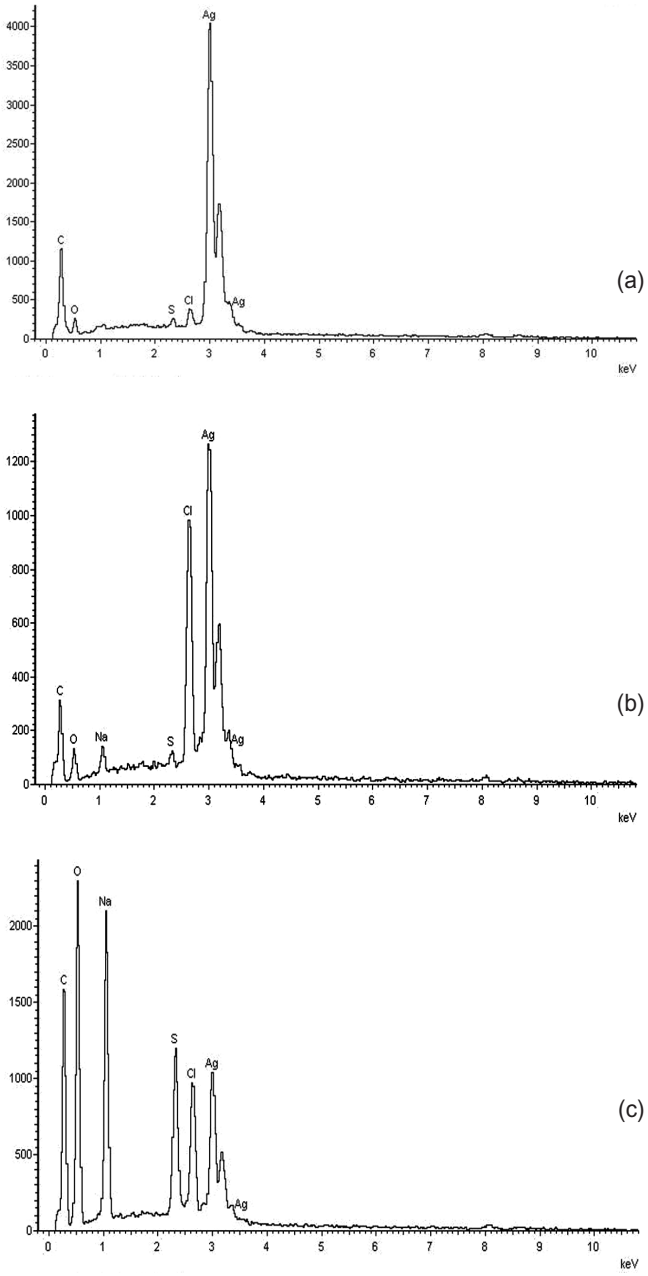


Fig. 3 – Espectros de EDX de amostras das superfícies das áreas do sacrário removidas por *peeling*.

Importa continuar este estudo, quer em termos de monitorização de poluentes *in situ,* quer a nível laboratorial. Devem ainda prosseguir estudos em atmosferas contendo misturas em diferentes proporções de cloretos de sódio e gás sulfídrico.

Na identificação dos produtos, deverão ser utilizadas técnicas com maior sensibilidade já que segundo *Tickett* [11] a percentagem de sulfureto de prata pode ser diminuta em comparação com a de outros compostos identificados, e ser, assim, difícil a sua identificação.

Estudos de difracção de raios-X de pós deverão permitir a identificação de compostos cristalinos.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Doutor Carlos Sá do Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP, a preciosa e entusiasta ajuda na obtenção e interpretação de resultados de MEV/EDX e ao extinto Instituto Português do Património Arquitectónico e ao Cabido da Sé Portucalense por todo o apoio prestado.

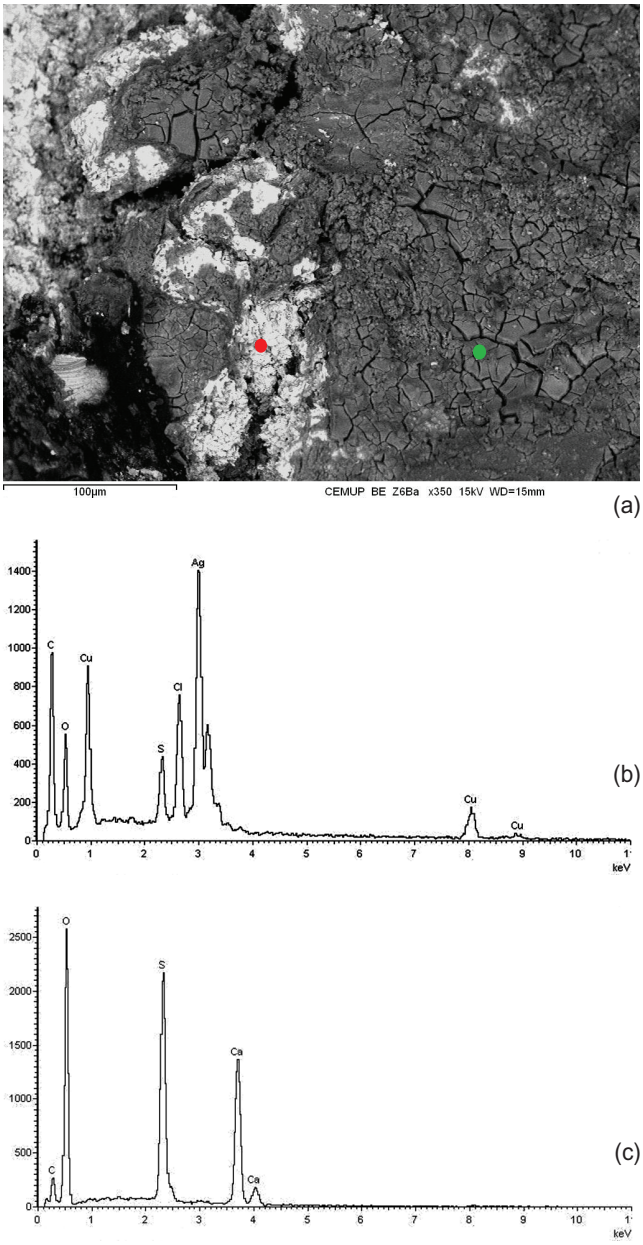


Fig. 4 – (a) Imagem de MEV de electrões retrodifundidos de amostra do baldaquino exibindo crosta escura e espessa. (b) • Espectro de EDX das zonas claras na imagem de MEV; (c) • Espectro de EDX das zonas escuras.

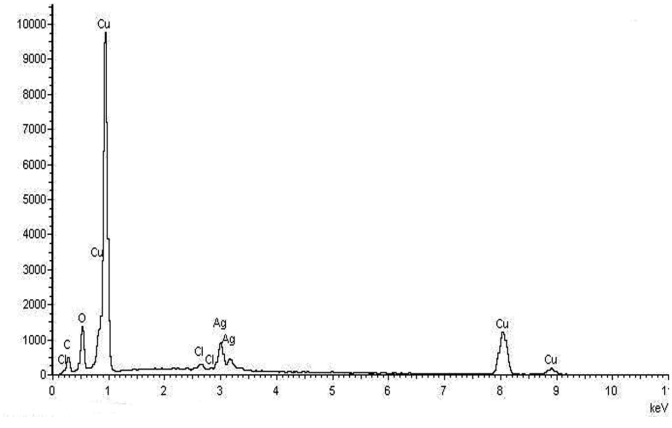


Fig. 5 – Espectro EDX de zonas de fractura de amostras do baldaquino permitindo prever a existência de óxido de cobre.

REFERÊNCIAS

[1] T. E. GRAEDEL *et al*., *Corros. Sci.*, 5, 12, 163 (1985).

[2] T. E. GRAEDEL, G. W. KAMMLOTT and J. P. FRANEY, *Corros. Sci.,* 212, 663 (1981).

[3] T. E. GRAEDEL, *J. Electrochem. Soc*., 139, 1963 (1992).

[4] T. STOMBOLOV (The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art) Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam (1978).

[5] C. FIAUD and J. GUINEMENT (The effect of nitrogen dioxide and chlorine on the tarnishing of silver), *in Proceedings of the Electrochemical Society,* 86, 280 (1986).

[6] A. T. KHUN and G. H. KELSALL, *Brit. Corros. J*., 18, 68 (1983).

[7] M. T. VIEIRA and A. P. PIEDADE (Preferential atomic orientations in thin films as environment protection for metallic objects) *in* Sudarsham T.S. *et al*. Eds., AST International Material Park, Ohio and IOM Communications Ltd, UK (2006).

[8] L. R. LEE, *in* British Museum Department of Conservation, Internal Reports (1996).

[9] P. BRIMBLECOMBE, D. SHOOTER and A. KAUR, *Stud. Conserv.*, 37, 53 (1992).

[10] P. M. HOMEM (Contributo para a Preservação do Património Cultural em Ligas de Prata: O Caso da Sé do Porto) Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa (2006).

[11] D. THICKETT (Salt, dust and RH. Risks in coastal and inland areas) *in Proceedings of Indoor Air Quality in Museums and Archives, 6th Indoor Meeting (IAQ2004)*, November, Padua, Italy (2004).