



SALOMÉ REGALO SEQUEIRA

Licenciada em Conservação e Restauro

CONSERVAÇÃO DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS EM FERRO: CONTRIBUTOS PARA A ELABORAÇÃO DE UM PROTOCOLO DE INTERVENÇÃO ADAPTADO AO MUSEU DA AMADORA

Relatório de estágio para a obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro, com especialização em Metais

MESTRADO EM CONSERVAÇÃO E RESTAURO

Universidade NOVA de Lisboa
Março, 2024



CONSERVAÇÃO DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS EM FERRO: CONTRIBUTOS PARA A ELABORAÇÃO DE UM PROTOCOLO DE INTERVENÇÃO ADAPTADO AO MUSEU DA AMADORA

SALOMÉ REGALO SEQUEIRA

Licenciada em Conservação e Restauro

Orientadora: Elin Figueiredo,
Professora Auxiliar, FCT-NOVA

Coorientador: Rui J. C. Silva,
Professor Associado, FCT-NOVA

Júri:

Presidente: Maria Filomena Macedo,
Professora Associada, FCT-NOVA

Arguente: Raquel G. Cunha,
Conservadora-Restauradora, Museu Nacional de Arqueologia

Orientadora: Elin Figueiredo,
Professora Auxiliar, FCT-NOVA

Conservação de objetos arqueológicos em ferro: contributos para a elaboração de um protocolo de intervenção adaptado ao Museu da Amadora

Copyright © Salomé Regalo Sequeira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, à Professora Elin Figueiredo por ter aceitado a orientação deste trabalho, pelo voto de confiança e por todo o apoio e orientação. Ao Professor Rui Silva pelo entusiasmo na transmissão do conhecimento e estudo dos metais.

À Alexandra Rodrigues pelo apoio na utilização do equipamento de DSC.

À Câmara Municipal da Amadora, ao Diretor do DEDES, Departamento de Educação e Desenvolvimento Sociocultural, Dr. Luís Vargas e à Chefe da DIC, Divisão de Intervenção Cultural, Dra. Vanda Santos, pela cedência e disponibilização dos objetos de estudo e em especial, à Coordenadora do Museu da Amadora, Dra. Gisela Encarnação, por, desde o início, proporcionar e incentivar a realização deste trabalho.

Às colegas do Museu da Amadora, em especial à Vanessa, pela disponibilidade na transmissão de informação e documentação de arqueologia e pela sua contribuição nos prolongados banhos de dessalinização.

Aos Professores e colegas do DCR, que durante o percurso da Licenciatura e do Mestrado contribuíram para o meu conhecimento e desenvolvimento profissional.

Por fim, um agradecimento à minha família e aos meus amigos e em especial aos meus pais e à minha filha.

RESUMO

Um conjunto de quinze pregos e de quatro ferramentas em ferro, de época romana, provenientes da necrópole do Moinho do Castelinho (Amadora), motivaram a necessidade de implementação de um procedimento de dessalinização através do método do sulfito alcalino, no Laboratório de Conservação e Restauro do Museu da Amadora. Os objetos arqueológicos em ferro apresentam frequentemente um avançado estado de corrosão, para o qual contribui de forma significativa a presença de cloretos, nomeadamente os cristais de akaganeite, que produzem pressões internas que levam ao desenvolvimento de fissuras e destacamento das camadas de alteração. Análises de Difração de raios X (DRX) efetuadas a amostras de corrosão dos pregos confirmaram a presença de oxi-hidróxidos de ferro (FeOOH), tais como a goethite (α -FeOOH), a lepidocrocite (γ -FeOOH) e a akaganeite (β -FeOOH).

A elevada fragilidade de muitos destes objetos implica a necessidade de procedimentos de pré-consolidação pontual de fissuras e de adesão dos fragmentos em destacamento. Porém, a literatura e os estudos que fazem referência aos procedimentos prévios de estabilização física deste tipo de objetos são escassos, dispersos e pouco direcionados. No presente trabalho, além da implementação do procedimento de dessalinização, estudou-se também a adequação da resina acrílica Paraloid B-44 para consolidações que passem a estar sujeitas à imersão das peças numa solução altamente alcalina, a uma temperatura até 50 °C. Para tal foi realizada a avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g) através de análises de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de amostras de resina sujeitas a diversas condições de secagem e imersão em solução de sulfito alcalino.

O presente trabalho permitiu implementar um procedimento de dessalinização no laboratório do Museu fazendo uso de soluções alcalinas de sulfito, assim como validar o uso da resina acrílica Paraloid B-44 para consolidações prévias.

Palavras chave: Ferro arqueológico, cloretos, destacamentos de material, Paraloid B-44, dessalinização, sulfito alcalino.

ABSTRACT

A set of fifteen nails and four iron tools from the Roman period discovered in the Moinho do Castelinho necropolis (Amadora) prompted the need to implement a chloride desalination procedure using the alkaline sulphite method at the Conservation and Restoration Laboratory of the Museu da Amadora. Archaeological iron objects often present an advanced state of corrosion, to which the presence of chlorides contributes significantly, namely akaganeite crystals, which generate internal pressures that lead to the development of cracks and the detachment of alteration layers. X-ray diffraction (XRD) analysis of nail corrosion samples confirmed the presence of iron oxyhydroxides (FeOOH) such as goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) and akaganeite (β -FeOOH).

The high fragility of many of these objects implies the need for procedures to pre-consolidate cracks and adhere detached fragments. However, the literature and studies relating to pre-stabilisation procedures for this type of object are scarce, scattered and poorly focused. In this study, in addition to implementing of the desalination procedure, we also studied the suitability of the acrylic resin Paraloid B-44 for consolidations involving immersion of the pieces in a highly alkaline solution at a temperature of up to 50 °C. To this end, the glass transition temperature (T_g) was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses of resin samples subjected to different drying conditions and immersion in an alkaline sulphite solution.

This work made it possible to implement a desalination procedure in the Museum's laboratory using alkaline sulfite solutions, as well as to validate the use of Paraloid B-44 acrylic resin for previous consolidations.

Keywords: Archaeological iron, chlorides, material detachments, Paraloid B-44, chloride desalination, alkaline sulfite.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Corrosão de artefactos arqueológicos em ferro	1
1.2	Soluções alcalinas de sulfito de sódio para a extração de cloretos	5
1.3	Materiais de adesão e consolidação	7
1.4	Contextualização arqueológica das peças.....	11
2	MATERIAIS E MÉTODOS	15
2.1	Artefactos arqueológicos de ferro	15
2.2	Paraloid B-44	16
2.3	Lupa binocular	18
2.4	Difração de raios X (DRX).....	18
2.5	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	19
3	DIAGNÓSTICO E ESTADO DE CONSERVAÇÃO	21
4	AVALIAÇÃO DA TG DO PARALOID B-44 APÓS DIFERENTES ENSAIOS.....	27
5	ENSAIOS DE DESSALINIZAÇÃO.....	31
6	CONCLUSÕES.....	39
7	REFERÊNCIAS.....	41
A	ANEXOS.....	45
A.1	Registo Fotográfico Antes da Intervenção	45
A.2	Registo Fotográfico Após Intervenção	48
A.3	Resultados - DRX.....	51
A.4	Receitas e Preparação de soluções.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema com representação de um sistema de corrosão de um ferro forjado arqueológico (M: metal, DPL: camada densa de produto de corrosão, TM: meio transformado, S: solo). Esquema adaptado de Neff et al. (2005).....	2
Figura 1.2 – Esquema com representação do distanciamento dos locais das reações catódica e anódica após desenvolvimento e subsequente acumulação de camadas de corrosão. Esquema adaptado de Selwyn et al. (1999).	3
Figura 1.3 – Esquema com representação da composição do substrato metálico e os principais produtos	4
Figura 1.4 – Fotografia de pormenor do escopro em ferro onde são visíveis fissuras e vários destacamentos das camadas de corrosão.....	5
Figura 1.5 – Vista do modelo 3D do Moinho do Castelinho efetuado através de levantamento por drone (Autoria: João Marques - Geodrone), vista geral da área escavada (à esquerda) e vista do setor I da <i>villa</i> romana da Quinta da Bolacha, que corresponde a uma sala ampla construída no século III/IV, renovada no século IV/V, provavelmente, como cozinha (à direita).....	11
Figura 1.6 – Fotografias de campo do enterramento da sepultura 37 (à esquerda), e pormenor de dois dos pregos, <i>in situ</i> , encontrados na sepultura 37 (à direita).	12
Figura 1.7 – Sepultura 40 durante as escavações (à esquerda), espólio e inumação primária, sepultura 40 (à direita).....	13
Figura 1.8 – Sepultura 40 com inumação primária e espólio, e ossário ao fundo.	13
Figura 2.1 – Conjunto de ferramentas provenientes da sepultura 40: colherim (em cima à esquerda); enxada (em cima à direita); pico (em baixo à esquerda) e; escopro (em baixo à direita).	16
Figura 2.2 – Conjunto de 15 pregos provenientes da sepultura 37.....	16
Figura 2.3 – Amostras de PB-44 aplicadas em lâminas de vidro e deixadas a secar num saco com fecho zip (à esquerda), lâminas com amostras de PB-44 após secagem em estufa (à direita).	18
Figura 2.4 – Destacamentos pertencentes ao conjunto de pregos (à esquerda) e pormenor de área de destacamento do pico (à direita), dos quais foram recolhidas as amostras para as análises de DRX.19	

Figura 2.5 – Amostras moídas em almofariz (à esquerda) até se obter um pó fino (à direita) para análise de DRX.....	19
Figura 2.6 – Imagens de preparação de amostras para análise DSC: do cadinho de alumínio com a amostra (à esquerda); da selagem do cadinho (ao centro) e; do cadinho selado e perfurado (à direita).	20
Figura 3.1 – Esquemas da estratigrafia possível baseados nas observações à LB e análises de DRX: tendo por base pormenores das imagens capturadas à LB (à esquerda) e; com cores sólidas (à direita).	26
Figura 4.1 – Amostras de PB-44 em <i>pellet</i> (à esquerda) e dissolvidas em acetona (à direita), após imersão em sulfito alcalino.	28
Figura 4.2 – Amostras de PB-44 em <i>pellet</i> e dissolvidas em acetona, após imersão em sulfito alcalino (à esquerda) e após secagem em estufa a 50 °C, durante 1 dia.	28
Figura 4.3 – Esquema com a variação dos valores de Tg obtidos nos ensaios de DSC das várias amostras.....	30
Figura 5.1 – Conjunto de pregos (P1 a P8) em imersão em solução de sulfito aquecido, dispostos em grelha de PE e contentor inox, sobre uma placa de aquecimento, com agitação magnética.	32
Figura 5.2 – Kit de titulação rápida da Merk, MQuant Chloride Test 1.11106.001, para medição da concentração de cloratos em solução (à esquerda); recipiente do reagente Cl-3 e pipeta de titulação graduada com a medição obtida numa das medições (ao centro); resultado da medição de pH da amostra com tira de medição de pH (em cima à direita); amostra de teste após adição da solução de titulação (em baixo à direita).	34
Figura 5.3 – Conjunto de pregos (P9 a P15) após dessalinização e limpeza com equipamento micro abrasivo.....	35
Figura 5.4 – Conjunto dos Pregos 1 a 8 após intervenção.....	36
Figura 5.5 – Conjunto dos Pregos 9 a 15 após intervenção.....	36
Figura 5.6 – O colherim após procedimento de dessalinização e limpeza com equipamento micro abrasivo (à esquerda) e após aplicação das camadas finais de proteção (à direita).....	37
Figura 5.7 – Conjunto dos Pregos 1 a 8 acondicionados em caixa hermética em PP, com sacos, previamente perfurados, contendo sílica gel.....	38
Figura A.1 – Conjunto de Pregos 1 a 15, antes da intervenção.....	47
Figura A.2 - Conjunto de Pregos 1 a 15, após intervenção.....	50
Figura A.3 – Difratoograma de DRX de amostra do produto de corrosão interna de cor castanho-escuro ou cinzento, com a identificação de magnetita (Fe_3O_4) (a azul-claro) e goethita ($\alpha-FeOOH$) (a cinzento).	51
Figura A.4 – Difratoograma de DRX de amostra do produto de corrosão interna cor laranja vivo (área de destacamento do pico), com a identificação de akaganeite ($\beta-FeOOH$) (a amarelo).	51

Figura A.5 – Difratoograma de DRX obtido de amostra do produto de corrosão interna de castanho avermelhado, com a identificação de akaganeite (β -FeOOH) (a amarelo).	52
Figura A.6 – Difratoograma de DRX de amostra do produto de corrosão externa amarelo acastanhado ou laranja, com a identificação de goethita (α -FeOOH) (a amarelo), cloreto de ferro hidratado ($\text{Cl}_3 \text{Fe H}_{18}\text{O}_{21}$) (a vermelho) e lepidocrocite (γ -FeOOH) (a cinzento).....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Amostras de PB-44 utilizadas nos ensaios de DSC com as condições a que foram sujeitas.	17
Tabela 3.1 – Resumo das alterações físicas identificadas nos objetos.	22
Tabela 3.2 – Resumo das camadas de corrosão identificadas nas peças (segue-se uma ordem das camadas mais externas para as mais internas) com anotação dos compostos de alteração identificados por DRX.	24
Tabela 4.1 – Resumo com os valores de Tg medidos nos ensaios de DSC das amostras e indicação da massa das amostras e dos respectivos cadinhos usados nos ensaios.	30
Tabela 5.1 – Concentração de cloretos em solução, medição efetuada com kit MQuant, da Merk.	37

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Amostra
°C	Graus celsius
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DPL	“Dense product layer”
DRX	Difração de raios X
d	Dias
FCT NOVA	NOVA School of Sciences and Technology
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LP	Lupa binocular
M	Núcleo metálico
min.	Minuto
ml	Mililitros
MSN	Museu Nacional Suíço
MT	Meio transformado
Min.	minuto
PB-72	Paraloid B-72
PB-44	Paraloid B-44
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
Tg	Temperatura de transição vítrea

INTRODUÇÃO

Os objetos arqueológicos em ferro apresentam frequentemente um avançado estado de corrosão para o qual contribui de forma significativa a presença de cloretos. A presença destes iões coloca em causa a estabilidade química e física dos objetos e cria dificuldades acrescidas no acondicionamento e exibição deste tipo de artefactos. A redução da concentração destes iões torna-se por isso decisiva na conservação deste tipo de objetos.

A descoberta e recolha de quatro ferramentas em ferro (um escopro, um pico, um colherim e uma enxada) e de um conjunto de 15 pregos também em ferro, durante escavações arqueológicas em duas sepulturas da necrópole do Moinho do Castelinho (Amadora), veio motivar a necessidade de implementação de um procedimento de dessalinização de objetos arqueológicos em ferro no Laboratório de Conservação e Restauro do Museu da Amadora, usando soluções alcalinas de sulfito de sódio, frequentemente denominado por método do sulfito alcalino.

A elevada fragilidade da generalidade destes objetos implica a necessidade de procedimentos de pré consolidação pontual de fissuras e de adesão dos fragmentos em destacamento, de modo que a forma do objeto e união de fragmentos não se perca durante o processo de dessalinização.

1.1 Corrosão de artefactos arqueológicos em ferro

Apesar da complexidade de reações e da diversidade de fatores que estão envolvidos na formação dos diversos produtos de corrosão do ferro arqueológico verifica-se, de forma geral, um desenvolvimento da corrosão que resulta na formação de espessas camadas que contêm evidências da superfície e da forma original dos objetos (Neff et al., 2005; Watkinson et al., 2019).

Um dos objetivos da conservação é identificar e restituir aos objetos as evidências da sua forma e identidade original, contidas nas camadas de corrosão. Foram desenvolvidos vários estudos dedicados a este propósito, dos quais se destaca a noção de limite da superfície original e de marcadores, definidos por Régis Bertholon (Bertholon, 2000), para objetos de metal arqueológico. O autor atribui o termo superfície original à superfície metálica correspondente ao momento em que o objeto é abandonado, ou seja, o momento que marca o fim da utilização antrópica do mesmo. Contudo, durante o

processo posterior de corrosão, o aspeto original da superfície metálica é rapidamente alterado pelas camadas de corrosão. No caso particular dos ferros, devido a mecanismos de corrosão específicos, o perfil do objeto poder-se-á encontrar significativamente alterado, podendo deixar de estar contido nas camadas de corrosão (Bertholon, 2000). A identificação das diferentes camadas pode ser facilitada pela presença de marcadores, que poderão ser internos no caso do substrato metálico, como as inclusões de escória, ou externos, como os minerais provenientes do solo (Neff et al., 2005; Bertholon, 2000).

A terminologia proposta por vários autores para artefactos arqueológicos de ferro, no que se refere à composição e organização entre camadas de corrosão, compreende de forma genérica (do interior para o exterior): (1), um núcleo metálico (M), que contém uma variedade de elementos secundários e inclusões de escórias; (2) uma camada de produtos de corrosão densa, “dense product layer” (DPL), normalmente composta por estruturas bem cristalizadas e compactas comparativamente a zonas mais externas, com óxidos de ferro (Fe_3O_4 , magnetite), oxi-hidróxidos ($\alpha\text{-FeOOH}$, goethite) ou ($\beta\text{-FeOOH}$, akaganeite), produtos finais de corrosão como magmrite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cloretos e ou carbonatos; (3) uma zona mais externa, o meio transformado (MT), que consiste numa zona de transição entre o DPL e o solo, que contém produtos de corrosão com fases de Fe [III] na maioria goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) e marcadores externos, como partículas de solo incorporadas (ex. grãos de quartzo) e (4) o solo (S) onde progressivamente diminuem os produtos de corrosão (Figura 1.1) (Neff, et al., 2005; Watkinson et al., 2019).

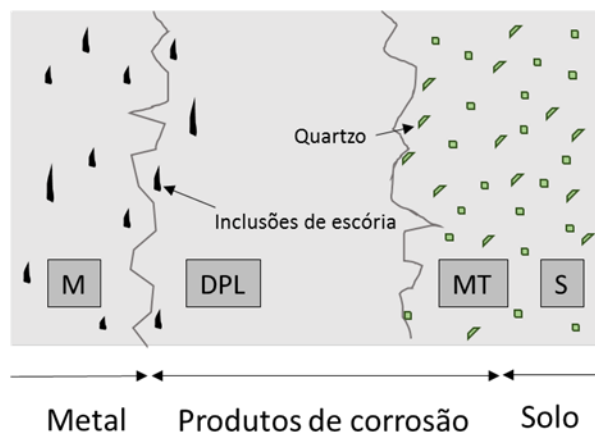


Figura 1.1 – Esquema com representação de um sistema de corrosão de um ferro forjado arqueológico (M: metal, DPL: camada densa de produto de corrosão, TM: meio transformado, S: solo). Esquema adaptado de Neff et al. (2005).

Durante o enterramento os objetos em ferro atraem iões cloreto (Cl^-) para os locais do ânodo, situados na superfície do metal, sendo o ferro oxidado a iões de ferro [II] (Fe^{2+}) (Watkinson et al., 2013; Neff et al., 2005; Watkinson et al., 2019). Com o decorrer da corrosão os iões Fe^{2+} vão-se difundindo para longe da superfície anódica, sofrendo reações secundárias, afetadas principalmente pela concentração de iões Fe^{2+} , de O_2 e de H^+ . Consoante a concentração destes elementos e os valores de pH

podem formar-se hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e hidroxicloretos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}$). Com níveis elevados de oxigênio e pH superior a 6, o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pode ser oxidado e hidrolisado para $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que com o tempo se poderá transformar em goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Os produtos de corrosão mais estáveis a longo termo serão a magnetite (Fe_3O_4) para baixos níveis de oxigênio e a goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) para ambientes mais oxigenados (Selwyn et al., 1999).

Com o passar do tempo, a acumulação de corrosão faz com que os locais do ânodo e do cátodo se distanciem. O cátodo passa a localizar-se na interface entre a magnetite (Fe_3O_4) (que é condutora) e os oxi-hidróxidos de ferro (FeOOH) (que comparativamente são não condutores) (Figura 1.2) (Selwyn et al., 1999). Com o isolamento da região anódica dá-se o aumento da acidez e da concentração de cloretos (Selwyn et al., 1999).

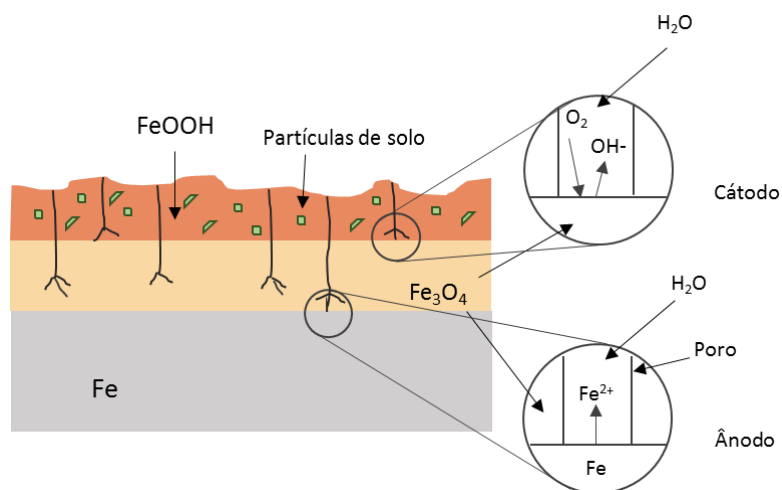
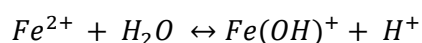


Figura 1.2 – Esquema com representação do distanciamento dos locais das reações catódica e anódica após desenvolvimento e subsequente acumulação de camadas de corrosão. Esquema adaptado de Selwyn et al. (1999).

A concentração de cloretos na interface com o metal (região anódica) ocorre devido à sua difusão no eletrólito e alta mobilidade, contribuindo para o equilíbrio das cargas. A acidez na região anódica resulta da reação de hidrólise dos íons de ferro [II], à medida que reagem com a água para formarem $\text{Fe}(\text{OH})^+$ e íons H^+ , através da seguinte reação (Selwyn et al., 1999):



Dependendo da composição do solo, e no caso da presença de íons cloro na água do solo, podem surgir fases como a akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) ou o oxi-hidroxicloreto ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) na interface metal/DPL (zona anódica), conforme detetado em algumas das amostras que serviram de base a estudos anteriores (Neff et al., 2005).

A interface metal e óxido pode ser mais ou menos regular, contudo frequentemente a corrosão penetra na matriz metálica ao longo dos limites de grão ou através de inclusões de escória, i.e. defeitos na microestrutura que favorecem a migração de íons (Neff et al., 2005).

Após a escavação os mecanismos de corrosão estão associados essencialmente aos iões Fe^{2+} e Cl^- . O ferro recém-escavado apresenta os seus poros preenchidos com uma solução ácida de FeCl_2 , que contém Fe^{2+} , FeOH^+ , H^+ e Cl^- . Caso o ferro seja acondicionado em atmosferas secas, ocorrerá uma concentração de cloretos de ferro como FeCl_2 , que promove a criação de fissuras nas camadas de corrosão, que por sua vez permitem a entrada de oxigénio para as camadas de corrosão mais internas (Selwyn et al., 1999).

O aumento da concentração de cloretos à superfície do metal e a oxidação de iões Fe^{2+} vai promover a formação de oxi-hidróxidos de ferro (FeOOH), dos quais a goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) é a forma mais estável. Outra forma comum, apesar de menos estável que a goethite, é a lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Concentrações moderadas ou baixas de Cl^- tendem a favorecer misturas de produtos de corrosão de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) e akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), enquanto altas concentrações de Cl^- tendem a formar akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), ocorrendo a estabilização da sua estrutura pela incorporação de iões Cl^- (Figura 1.3) (Watkinson et al., 2013; Selwyn et al., 1999).

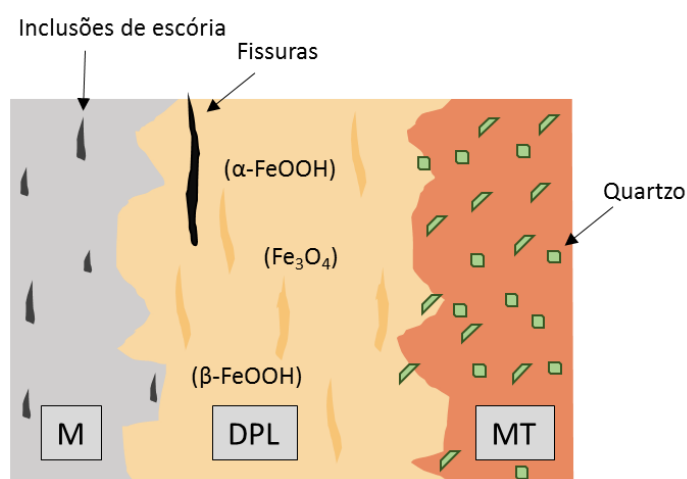


Figura 1.3 – Esquema com representação da composição do substrato metálico e os principais produtos de corrosão de um ferro forjado arqueológico após escavação. Esquema adaptado de Neff et al. (2005).

A akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) é geralmente o principal produto de corrosão ao qual se atribui a ocorrência de camadas de corrosão em destacamento após a escavação e a própria fratura dos objetos. As suas partículas apresentam uma forma alongada e secção transversal quadrada, com uma direção de crescimento muito característica, da superfície metálica para o exterior (Selwyn et al., 1999). Contudo, também se podem formar outros oxi-hidróxidos (FeOOH) que poderão contribuir para a criação de fissuras nas camadas de corrosão. De forma generalizada, o maior volume dos produtos de corrosão (oxi-hidróxidos) em relação ao metal original causa tensões que levam à criação de fissuras e destacamentos das camadas de corrosão. Tal facilita a entrada de oxigénio e humidade, promovendo, com maior rapidez, um novo ciclo de corrosão (Figura 1.4).



Figura 1.4 – Fotografia de pormenor do escopro em ferro onde são visíveis fissuras e vários destacamentos das camadas de corrosão.

1.2 Soluções alcalinas de sulfito de sódio para a extração de cloretos

Têm sido utilizadas várias técnicas de dessalinização ao longo do tempo, com destaque para os métodos eletroquímicos e os sistemas alcalinos desoxigenados (Watkinson et al., 2013).

A dessalinização consiste na remoção dos iões cloreto que atuam como eletrólitos e na alteração dos produtos de corrosão parcialmente solúveis ou insolúveis que promovem a corrosão (Watkinson, 2010; Selwyn, 2004; Gilberg & Seeley, 1982).

O método do sulfito alcalino tem-se demonstrado como um dos mais eficazes comparativamente a outros sistemas alcalinos desoxigenados (Watkinson et al., 2013; North & Pearson, 1978; Turgoose, 1982; Gilberg & Seeley, 1982). Destaca-se também a preferência na sua implementação, comparativamente aos procedimentos de eletrólise ou imersão em soluções alcalinas em atmosfera de nitrogénio, pela facilidade de implementação e os baixos custos associados (Watkinson, 2010). A eletrólise tem sido uma opção usada principalmente para grandes objetos provenientes de contextos marinhos que requerem longos períodos de tratamento (Watkinson, 2010), e os sistemas alcalinos desoxigenados criados através de atmosfera de nitrogénio, apesar de também demonstrarem bons resultados (Schmutzler & Eggert, 2010), implicam um investimento financeiro elevado.

O método do sulfito alcalino consiste na imersão dos objetos em soluções aquosas alcalinas ($\text{pH} \approx 13$) produzidas com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (NaSO_3^{2-}), que irá promover a desoxigenação da solução (Watkinson, 2010; Watkinson et al., 2013; North & Pearson, 1978; Guilminot, et al., 2012; Rimmer & Watkinson, 2010; Selwyn, 2004; Rimmer et al., 2013).

Nos sistemas alcalinos desoxigenados, a remoção do cloreto é feita por difusão. Os iões de Cl^- são libertados dos produtos de corrosão e difundem-se na solução; mas para que isso aconteça tem de ocorrer simultaneamente a suspensão da corrosão do ferro (North & Pearson, 1978; Selwyn, 2004).

As soluções alcalinas vão atuar como inibidoras, ao reduzir a corrosão durante os banhos de imersão. Fornecem iões OH^- (Watkinson et al., 2013; Selwyn, 2004) que promovem a remoção de cloretos através do aumento da carga negativa induzida na superfície dos oxihidróxidos de ferro (Watkinson, 2010). Estes iões substituem os iões Cl^- na ligação ao Fe^{2+} e permitem que os iões Cl^- se difundam na solução de lavagem, para longe dos locais do ânodo (Watkinson et al., 2013; Watkinson, 2010; Selwyn, 2004).

Em meio alcalino os iões Fe^{2+} precipitam em hidróxido de ferro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), que é facilmente oxidado a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formando um filme insolúvel, que vai dificultar a transferência de Fe^{2+} para a solução. A precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vai consumir iões OH^- e de forma genérica, o ferro apresenta uma baixa taxa de corrosão caso seja mantido numa solução aquosa com pH superior a 9, diminuindo significativamente essa taxa a um pH acima de 12. Selwyn refere a provável incapacidade do NaOH para chegar a todos os ânodos num sistema oxigenado, continuando, nessas circunstâncias, a coexistir o cloreto como contra-ião (Selwyn, 2004). A atuar como um sequestrador de oxigénio, o sulfito de sódio irá reforçar a passivação do hidróxido de sódio, reduzindo de forma significativa a taxa de corrosão e a produção de Fe^{2+} e libertando o Cl^- da sua função de contra-ião (Watkinson et al., 2013; Watkinson, 2010; Selwyn, 2004).

A capacidade de difusão dos iões de Cl^- vai depender do caminho que os iões terão de percorrer desde a camada de corrosão à solução de extração assim como na capacidade de penetração da solução. Consequentemente, o grau de porosidade do material terá um papel determinante (North & Pearson, 1978; Selwyn, 2004). Selwyn (Selwyn, 2004) e North e Pearson (North & Pearson, 1978) referem o aumento da taxa de extração do cloreto com o aumento da temperatura dos banhos, relacionando-a com a diminuição da viscosidade da água, com o aumento da mobilidade dos iões, com a dilatação dos produtos de corrosão e conseqüente aumento da porosidade.

A redução de alguns oxihidróxidos de ferro a magnetita ou nalgum óxido ou hidróxido de ferro de estado de oxidação inferior (≤ 2), com um menor volume molar, também irá aumentar a porosidade dos produtos de corrosão (Selwyn, 2004). Ademais, a agitação da solução não parece ter impacto significativo na taxa de extração de cloretos, pelo menos em objetos de formas simples e em que a sua disposição no banho não coloque em causa a natural circulação da solução (North & Pearson, 1978; Guilminot, et al., 2012; Russo, et al.; 2023 Schmidt-ott & Oswald, 2006a).

Apesar dos diversos estudos realizados ao longo das últimas décadas, permanecem ainda várias questões por responder relacionadas com técnicas de dessalinização, para as quais contribuem as muitas variáveis envolvidas, como a complexidade dos processos de corrosão, o teor de cloretos e a forma dos objetos, o ambiente de enterramento, o tipo de acondicionamento e ambiente pós escavação, assim como a impossibilidade de reproduzir/testar as condições reais dos procedimentos, sem a utilização de objetos arqueológicos como amostra.

Parece ser consensual que o tempo decorrido entre a escavação ou a forma de acondicionamento dos objetos até que se proceda à dessalinização tem um papel significativo na otimização do procedimento, uma vez que em contacto com o ar os compostos com cloro vão sofrendo transformações que resultam na precipitação de oxihidróxidos de ferro, prevalecendo a akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$)

em altas concentrações de íons Cl^- . A akaganeite contém diferentes formas de cloreto, quer adsorvidos na superfície do composto ou presos na estrutura cristalina (Guilminot, et al., 2012; Selwyn, 2004; Gilberg & Seeley, 1982; Reguer, et al., 2009). Um estudo efetuado por Regeur et al. defende que o cloreto localizado no interior da estrutura reflete uma pequena quantidade do cloreto total, e é aquele que efetivamente é eliminado de forma menos eficiente (Reguer, et al., 2009). Por sua vez, o cloreto adsorvido à superfície é o que representa a principal ameaça para a estabilidade do ferro, e é aquele que poderá ser removido com relativa facilidade por difusão (Reguer, et al., 2009).

Ainda assim, o processo pelo qual se dá a extração dos íons cloreto, a relação entre a quantidade de cloreto, a sua localização e impacto sobre a estrutura colocam ainda algumas dúvidas, surgindo hipóteses divergentes na literatura (Guilminot et al., 2012; Gilberg & Seeley, 1982; Rimmer et al., 2013; Reguer, et al., 2009).

É certo que a lavagem alcalina desoxigenada não remove a totalidade dos íons cloreto dos objetos, mas a generalidade das investigações tem revelado que reduz significativamente a quantidade de íons solúveis (Rimmer et al., 2012; Watkinson, 2010; North & Pearson, 1978; Rimmer & Watkinson, 2010; Selwyn, 2004; Gilberg & Seeley, 1982) e reduz as taxas de corrosão, contribuindo de forma significativa para o aumento da vida útil dos objetos (Watkinson et al., 2013; Rimmer et al., 2013). Contudo, e perante ambientes de acondicionamento menos adequados, poderão existir reinícios de corrosão, como alguns relatos de objetos dessalinizados através de diferentes métodos de dessalinização, referidos na literatura (Beaudoin, et al., 1997; Wang, 2007).

Um estudo que teve como objetivo a determinação das taxas de corrosão de objetos dessalinizados através de soluções alcalinas desoxigenadas mostrou que 93% dos objetos tratados, com valores de concentração de cloreto residual inferiores a 5 mg/L na solução final do banho, mostraram-se estáveis sob as condições do teste de corrosão acelerada (Rimmer et al., 2013). O estudo reforça também a importância da utilização das medições de controlo da concentração de cloretos nas soluções de lavagem, ao demonstrar que concentrações <5 mg/L em solução promovem estabilidade aos objetos.

1.3 Materiais de adesão e consolidação

A forma original dos objetos arqueológicos em ferro é frequentemente corrompida por produtos de corrosão que avançam para o interior do metal, provocando destacamentos de material em profundidade. Estes destacamentos e a conseqüente perda de material podem comprometer a leitura do objeto, dificultando o reconhecimento da forma da peça ou a sua função. Nestes casos a conservação do material em destacamento e a manutenção da sua posição original torna-se particularmente importante. No caso de ferros arqueológicos, devido à natureza desagregada e indefinida das camadas de corrosão, a deslocação do material em destacamento da posição original é particularmente grave pois existe uma grande dificuldade em encontrar as zonas de união.

Previamente ao procedimento de dessalinização, é importante que se proceda a um reforço estrutural das peças, com a adesão de fragmentos e a consolidação de áreas com fissuras. A escolha

dos consolidantes e adesivos deve privilegiar um conjunto de padrões amplamente aceitos na área da conservação, tais como transparência, reversibilidade, compatibilidade, estabilidade e baixa toxicidade. No presente caso, a seleção deve ainda considerar a conciliação com o procedimento de dessalinização subsequente, que implicará a imersão das peças num banho de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na₂SO₃), com valores de pH próximos de 13, e a permanência nos banhos a uma temperatura até 50°C. Como tal, o adesivo/consolidante selecionado terá de apresentar características de estabilidade, permeabilidade, baixa acidez e temperatura de transição vítrea (Tg) compatíveis com o banho de sulfito alcalino.

Durante a segunda metade do século XX, os polímeros mais usados como consolidantes ou adesivos em ferros arqueológicos, foram o acetato de polivinil (PVAc), resinas epoxídicas e resinas acrílicas, das quais se destaca o Paraloid B-72 (PB-72) (Keene, 1984; Keene & Orton, 1985).

O acetato de polivinil (PVAc) tem sido amplamente utilizado em conservação e restauro, sendo que a sua versatilidade torna-o adequado para vários materiais. Como maior desvantagem, apresenta uma temperatura de transição vítrea muito baixa (Tg de 22°C), tendendo a reter sujidade e pó na superfície dos objetos (Hansen, 1995).

As resinas epoxídicas possuem um conjunto de características que fazem com que não sejam adequadas para a maioria das aplicações de conservação e restauro, sendo cada vez mais utilizadas apenas em situações específicas, quando não se verifica viável a utilização de outro tipo de material. Nomeadamente, quando estão em causa qualidades adesivas estruturais, preenchimentos de lacunas ou preenchimentos mais espessos de linhas de fratura (Pung, 2005). Possuem um conjunto de características que fazem com que não sejam adequadas para a adesão e consolidação de ferros arqueológicos, como a sua alta dureza e irreversibilidade, reforçadas pelas suas características de envelhecimento, que incluem a reticulação das cadeias do polímero.

Ao contrário do que tem vindo a acontecer com os adesivos de poli (acetato de vinilo) e as resinas epoxídicas, os polímeros acrílicos têm vindo a alargar a sua gama de aplicações, nomeadamente no campo dos revestimentos e adesivos. Por vezes assumem o papel de consolidante, essencialmente através da estabilização física de fissuras ou consolidações pontuais de material pouco aderente. Este tipo de polímeros tem, por norma, fraco poder de penetração e difusão, mesmo em materiais mais porosos (Tabasso, 1995).

Apesar de ao longo das últimas décadas terem vindo a ser disponibilizadas no mercado uma gama alargada de resinas acrílicas, o PB-72, marca comercial do poli(metacrilato de etilo-co-acrilato de metilo), P(EMA-MA), é dos mais difundidos e utilizados na área da conservação e restauro, talvez seguido do Paraloid B-44 (PB-44), poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de etilo), P(MMA-EA), também bastante utilizado, nomeadamente, na área dos metais. Estas resinas substituem, atualmente, grande parte das utilizações de PVAc e das resinas epoxídicas, bastante usadas no passado (Keene, 1984; Podany et al., 2001). São conhecidas pela sua estabilidade e resistência ao amarelecimento, boas qualidades adesivas e de envelhecimento (Tabasso, 1995; Down, 2015). Podem ser dissolvidas em diversos solventes e em diferentes concentrações, adaptando-se a diferentes aplicações e materiais. Não emitem compostos voláteis prejudiciais e são quimicamente neutras (Down, 2015). Apresentam

também valores de Tg considerados como adequados à maioria das aplicações de conservação, o PB-72 com uma Tg de 40 °C (Kremer-Pigmente, s.d.a) e o PB-44 com uma Tg de 60 °C (Kremer-Pigmente, s.d.b). A Tg dos polímeros acrílicos pode ser otimizada para determinadas utilizações combinando quantidades diferentes de monómeros distintos. A maioria dos polímeros acrílicos são constituídas a partir de dois grupos de monómeros, os acrilatos e os metacrilatos, tendo os primeiros valores consideravelmente menores de Tg que os últimos (Horie, 1990).

Tendo em consideração a utilização dos materiais de adesão e consolidação para o presente trabalho (em peças sujeitas a procedimentos de dessalinização), a temperatura de transição vítrea (Tg) dos polímeros a utilizar deve ser elevada, uma vez que a eficiência do processo de dessalinização depende do aquecimento dos banhos.

Sendo certo que se pretende efetuar a adesão de material em destacamento e realizar a consolidação de fissuras em objetos que apresentam elevada fragilidade, não se prevê a remoção dos adesivos após o tratamento de dessalinização. Porém a escolha do polímero deve prever, dentro do possível, a reversibilidade dos materiais utilizados, possibilitando o acesso à informação contida no objeto e à necessidade de futuras intervenções.

A Tg dos adesivos é considerada na escolha do polímero na generalidade das aplicações de conservação e restauro. No entanto, a seleção do polímero não poderá basear-se apenas no valor de Tg do polímero puro, indicado pelo fabricante. A influência do efeito do solvente nas propriedades do filme de polímero e em particular na Tg são referidas por diversos autores (Hansen, 1995; Podany et al., 2001; Schilling, 1989; Vinçotte et al., 2019). O solvente atua como um plastificante: quanto mais solvente permanecer no polímero, mais macio e elástico será o filme. A retenção de solvente pode diminuir de forma significativa a Tg do polímero dissolvido relativamente à Tg do polímero puro.

Os dados de um estudo relativamente recente (Vinçotte et al., 2019) sobre os efeitos da retenção dos solventes no PB-72 e PB-44 mostram que: uma maior quantidade de solvente retido está diretamente relacionada com uma diminuição da Tg em qualquer um dos polímeros e independentemente do solvente usado; uma baixa volatilidade do solvente promove um maior teor de solvente residual; a evaporação ocorre de forma significativa nos primeiros dias, seguida de uma evaporação mais lenta, até se atingir uma quantidade de solvente residual estável.

As referências na literatura à aplicação de consolidantes ou adesivos em ferros arqueológicos previamente à dessalinização são escassas. S. Keene e C. Orton (Keene & Orton, 1985) referem na sua avaliação (que teve como objetivo a aferição da condição física de um conjunto de objetos sujeitos a diferentes técnicas de dessalinização), a utilização de alguns polímeros que foram utilizados na estabilização física de objetos frágeis em ferro, anteriormente aos processos de dessalinização. Uma parte dos objetos foi consolidada imediatamente após a escavação com uma emulsão de acetato de polivinil (PVAc). Contudo, o polímero foi removido dos objetos antes dos procedimentos de dessalinização. Um outro conjunto de objetos, bastante fragilizados ou com decoração não ferrosa, foram consolidados por impregnação a vácuo com a resina epoxídica Araldite AY 103/HY 951. Os objetos que se apresentavam fragmentados, com destacamentos ou danos mecânicos, foram igualmente colados com a resina epoxídica. Segundo os autores a eficácia dos tratamentos de dessalinização não parece

ter sido afetada, determinando-se teores similares de cloreto nas soluções dos banhos dos objetos dessalinizados. Não foi referida qualquer alteração da resina epoxídica ou da sua adesão, motivada pelos procedimentos de dessalinização. Os tratamentos que incluíram a consolidação prévia com a Araldite parecem ter obtido melhores resultados. A análise baseou-se em sinais de instabilidade e presença de destacamentos.

Outras referências mais recentes e próximas do objetivo do presente trabalho relatam a estabilização física de objetos em ferro arqueológico e a proteção de vestígios orgânicos em materiais ferrosos previamente à dessalinização (Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b; Bruhin, et al., 2017). Esses estudos envolvem as publicações de colaboradores do Museu Nacional Suíço (MNS) e relacionam-se com a técnica de dessalinização com sulfito alcalino, descrevem a implementação prática do método e o desenvolvimento da técnica que tem vindo a ser otimizada ao longo das duas últimas décadas no museu (Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b).

Os objetos que se encontram fragmentados são colados com a resina acrílica bi-componente Technovit 5071, descrita como reversível, com boas propriedades de envelhecimento e resistente ao calor (Pung, 2005; Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b). Relativamente à sua reversibilidade, segundo informação do fornecedor (Kulzer Technique) a resina Technovit 5071 amolece após 30 minutos a 150°C e é solúvel em solventes como a acetona (são necessárias 11 h para dissolver 27 g de resina em 100 ml de acetona) ou o diclorometano (Kulzer Technik, s.d.).

No caso de os objetos ferrosos conterem vestígios de materiais orgânicos mineralizados, tem sido descrito que estes podem ser protegidos com várias camadas de resina acrílica PB-44, aplicada numa concentração de cerca de 25% em acetona (i.e., solução de elevada viscosidade). Os objetos ferrosos que contenham elementos metálicos com ligas à base de prata, são igualmente protegidos com PB-44 (Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b).

Mais recentemente foi efetuado um novo estudo (Bruhin, et al., 2017) que tentou otimizar a proteção e impermeabilização de resíduos orgânicos na dessalinização dos objetos em ferro. Nesta investigação é mencionada a aparente resistência do PB-44 às soluções alcalinas e às temperaturas de até 50°C, baseada na sua utilização pelo MNS nos procedimentos de dessalinização. Os resultados do estudo indicam que o PB-44 é adequado para uso permanente, não exibindo emissão de compostos nocivos sob condições de envelhecimento e mostra ter um pH adequado, neutro para testes realizados no polímero sólido em estado puro e ligeiramente alcalino quando diluído em solvente.

A revisão da literatura permitiu perceber que o PB-44 e a resina Technovit 5071 são dois adesivos utilizados na colagem e consolidação pontual de objetos arqueológicos em ferro e que parecem ser compatíveis com o procedimento de dessalinização.

Fatores como o conhecimento e a ampla utilização do PB-44 em diversas áreas da conservação e restauro, em detrimento do maior desconhecimento da composição e comportamento da resina Technovit 5071, cujas condições de reversibilidade, são pouco compatíveis com a sua utilização em metais arqueológicos. Aos quais acresce a necessidade de pigmentação da resina ou reintegração cromática das zonas de união, o preço elevado e maior dificuldade na aquisição, levou à escolha do PB-44 como primeira escolha, para material de adesão e consolidação.

1.4 Contextualização arqueológica das peças

As peças em estudo são provenientes da necrópole do Moinho do Castelinho, localizada no distrito de Lisboa, município da Amadora, freguesia da Falagueira – Venda Nova, junto à Estrada da Falagueira.

As intervenções arqueológicas realizadas entre 2011 e 2020 no sítio do Moinho do Castelinho permitiram a descoberta de cerca de 42 sepulturas, que revelaram uma extensa necrópole romana, datada entre meados do século III d.C. e V d.C., que pertenceria à *villa* romana da Quinta da Bolacha, situada nas proximidades (Dias & Encarnação, 2022) (Figura 1.5).



Figura 1.5 – Vista do modelo 3D do Moinho do Castelinho efetuado através de levantamento por drone (Autoria: João Marques - Geodrone), vista geral da área escavada (à esquerda) e vista do setor I da *villa* romana da Quinta da Bolacha, que corresponde a uma sala ampla construída no século III/IV, renovada no século IV/V, provavelmente, como cozinha (à direita).

Como parte do espólio da sepultura 37, foi exumado um conjunto de 15 pregos em ferro juntamente com um conjunto de cardas, pertencentes ao calçado e recolhidas junto dos pés do indivíduo. Foi também recolhido um fragmento de metal (indeterminado), uma lucerna em terra *sigillata* africana e um cantil. Os pregos, pelo seu número e disposição, juntamente com as características da decomposição em espaço aberto, sugerem o seu relacionamento com o uso de caixão (Encarnação & Dias, 2020a; Encarnação, & Dias, 2022) (Figura 1.6).

A sepultura 37 *per si*, consiste num covacho de formato retangular, escavado no substrato geológico basáltico, com um ressalto (moldura), sobre a qual assenta uma cobertura composta por lajes de pedra calcária, com orientação Oeste (crânio) – Este (pés). Os estudos de antropologia biológica indicam que o enterramento pertencia a um indivíduo adulto, do sexo masculino, com idade compreendida entre os 40 e os 44 anos, com uma estatura de cerca de 1,59 m. A sepultura e respetivo enterramento encontram-se integrados numa cronologia entre o século IV e V d.C., baseada no contexto estratigráfico, tipologia da estrutura funerária e espólio recuperado (Encarnação & Dias, 2020a; Encarnação et al., 2022).



Figura 1.6 – Fotografias de campo do enterramento da sepultura 37 (à esquerda), e pormenor de dois dos pregos, *in situ*, encontrados na sepultura 37 (à direita).

O conjunto das ferramentas em ferro, composto por um pico, um escopro, um colherim e uma enxada, foram recolhidos junto aos pés do indivíduo enterrado na sepultura 40 e sugerem a associação do indivíduo a uma atividade. Para além das ferramentas foi recolhido também um prego, uma lucerna, dois aglomerados de moedas e um pequeno conjunto de cardas em ferro, que, tal como no enterramento da sepultura 37, pertenceriam ao calçado do indivíduo sepultado (Encarnação & Dias, 2020b; Encarnação et al., 2022).

Esta sepultura apresenta uma tipologia diferenciada de todas as sepulturas escavadas até ao momento no Moinho do Castelinho, com uma forma retangular escavada no substrato, destaca-se pela construção de uma estrutura tipo caixa, em tijoleira e argamassa. A cobertura era composta por lajes de calcário e assentava sobre uma moldura também em tijoleira. Para além da inumação primária, apresenta um ossário do tipo redução (Figura 1.7 e Figura 1.8). A orientação do enterramento é, tal como acontece na sepultura 37, de Oeste para Este. O enterramento apresenta sinais de afetação antrópica, talvez resultado da violação da sepultura ou reordenamento do espaço funerário, com reabertura da sepultura em contexto *post mortem* (Encarnação & Dias, 2020b; Encarnação et al., 2022).

Os estudos de antropologia biológica indicam que o enterramento pertencia a um indivíduo adulto, do sexo masculino, com idade superior a 23 anos, com uma estatura de cerca de 1,62 m (Encarnação & Dias, 2020b; Encarnação et al., 2022). O perónio direito do indivíduo da sepultura 40 foi selecionado, juntamente com outros dois fragmentos de osso longo dos esqueletos das sepulturas 29 e 33, para datação por radiocarbono.

Através da datação por radiocarbono, pelo contexto estratigráfico, tipologia da estrutura funerária e do espólio a ela associado, a sepultura 40 pode ser integrada no século IV d.C. (Encarnação & Dias, 2020b; Encarnação et al., 2022).



Figura 1.7 – Sepultura 40 durante as escavações (à esquerda), espólio e inumação primária, sepultura 40 (à direita).



Figura 1.8 – Sepultura 40 com inumação primária e espólio, e ossário ao fundo.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Artefactos arqueológicos de ferro

A implementação do procedimento de dessalinização que pressupõe a prévia adesão de fragmentos em destacamento, foi inicialmente pensada para ser aplicada ao conjunto de 4 ferramentas em ferro, provenientes da sepultura 40, da necrópole romana do Moinho da Castelinho (Figura 2.1). Com o desenvolvimento da pesquisa e planeamento do trabalho, optou-se por iniciar o processo com um conjunto de 15 pregos provenientes da sepultura 37, da mesma necrópole (Figura 2.2). Os pregos em ferro são artefactos mais comumente recolhidos em escavação, pelo que, sendo o conjunto proveniente do mesmo sítio arqueológico, enquadrado na mesma época e com problemáticas similares, permitiu otimizar as várias fases do processo, antes da sua aplicação ao conjunto de ferramentas.





Figura 2.1 – Conjunto de ferramentas provenientes da sepultura 40: colherim (em cima à esquerda); enxada (em cima à direita); pico (em baixo à esquerda) e; escopro (em baixo à direita).



Figura 2.2 – Conjunto de 15 pregos provenientes da sepultura 37.

2.2 Paraloid B-44

Foram preparadas 15 amostras de PB-44 em diferentes condições, simulando procedimentos reais em conservação e restauro de preparação para consolidação e colagem e imersão em banhos de dessalinização, nomeadamente, diferentes concentrações e tempos de secagem, ausência de imersão e após imersão em solução de dessalinização. Para a avaliação do comportamento da Tg do PB-44 após as diferentes variáveis foram realizados ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

As amostras, numeradas de 1 a 15, organizam-se em três grupos: (1) *pellets* de PB-44 em estado puro analisadas antes e após imersão em solução de dessalinização de sulfito alcalino; (2) PB-44 dissolvido a 40% em acetona, seco em estufa, antes e após imersão em solução de dessalinização de sulfito alcalino; (3) PB-44 dissolvido a 70% em acetona, seco em estufa, antes e após imersão em

solução de dessalinização de sulfito alcalino. A duração da secagem e da imersão foi de 7 e 14 dias com a manutenção da temperatura a 50 °C, em estufa. A [Tabela 2.1](#) resume as condições a que foram sujeitas as 15 amostras utilizadas nos ensaios de DSC.

Tabela 2.1 – Amostras de PB-44 utilizadas nos ensaios de DSC com as condições a que foram sujeitas.

Amostras	Condições da amostra					
	Secagem (50°C) 7d	Secagem (50°C) 14d	Banho (50°C) 7d	Banho (50°C) 14d	Banho de lavagem 2d	Secagem (50°C) 1d
PB-44 pellet						
Amostra 1						
Amostra 2			x		x	x
Amostra 3				x	x	x
PB-44 40% - acetona						
Amostra 4	x					
Amostra 5		x				
Amostra 6	x		x		x	x
Amostra 7	x			x	x	x
Amostra 8		x	x		x	x
Amostra 9		x		x	x	x
PB-44 70% - acetona						
Amostra 10	x					
Amostra 11		x				
Amostra 12	x		x		x	x
Amostra 13	x			x	x	x
Amostra 14		x	x		x	x
Amostra 15		x		x	x	x

d – dias, correspondem a dias úteis, por um período de 8 horas.

Banho – imersão em solução alcalina de sulfito.

As diferentes concentrações do PB-44 foram previamente preparadas conforme descrito no anexo A.4. As amostras do polímero dissolvido foram aplicadas em tubo diretamente sobre lâminas de vidro e deixadas secar num saco com fecho zip durante 3 dias, de forma a promover a evaporação lenta do solvente e posteriormente secas em estufa ([Figura 2.3](#)). A solução de dessalinização foi preparada na concentração de 6,3 g/l (0,05 M) de sulfito de sódio para 4 g/l (0,1 M) de hidróxido de sódio, seguindo o procedimento descrito no Capítulo 5 e os banhos foram realizados em recipientes de vidro, sem agitação. As amostras sujeitas a banho de dessalinização foram colocadas em banho de lavagem durante 2 dias e secas em estufa durante 1 dia, a 50 °C.

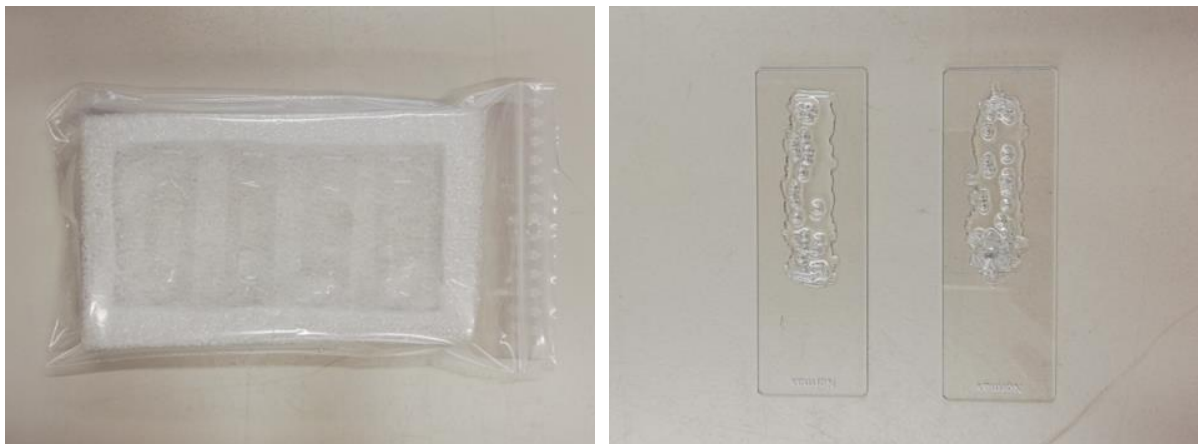


Figura 2.3 – Amostras de PB-44 aplicadas em lâminas de vidro e deixadas a secar num saco com fecho zip (à esquerda), lâminas com amostras de PB-44 após secagem em estufa (à direita).

2.3 Lupa binocular

A superfície dos pregos e as suas camadas de corrosão foram observadas com um estereomicroscópio Leica S9I, no modo campo claro, acoplado a uma câmara digital, para aquisição de imagens, com utilização do software Leica Application Suite (LAS V.4.12).

Foi realizada uma amostragem das diferentes camadas de corrosão, baseadas na sua cor e textura. Recolhendo-se fragmentos de corrosão de diferentes camadas, nomeadamente, da camada exterior amarelo acastanhado ou laranja, do interior das áreas de destacamento com corrosão cor de laranja vivo ou amarelo e corrosão castanha avermelhada e de uma camada mais interna castanho-escura ou cinzenta. As amostras foram posteriormente analisadas por difração de raios X (DRX) para identificação dos compostos de alteração.

2.4 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX para identificação dos compostos presentes nas diferentes camadas de corrosão foram realizadas com amostras obtidas a partir de camadas de corrosão dos pregos, que se encontravam destacadas e do interior de uma área de destacamento de uma das ferramentas (pico) (Figura 2.4).

As amostras foram recolhidas com bisturi e x-ato e moídas num almofariz de ágata até se obter um pó fino (Figura 2.5).

Foi utilizado um difratómetro Rigaku D/Max III-C com uma ampola de raios X com ânodo de Cu a operar a uma tensão de 40 kV e 30 mA, e a aquisição dos difratogramas foi efetuado através do software MDI Data Scan5. O varrimento foi efetuado em ângulo 2Θ entre os 10° e 65° .



Figura 2.4 – Destacamentos pertencentes ao conjunto de pregos (à esquerda) e pormenor de área de destacamento do pico (à direita), dos quais foram recolhidas as amostras para as análises de DRX.

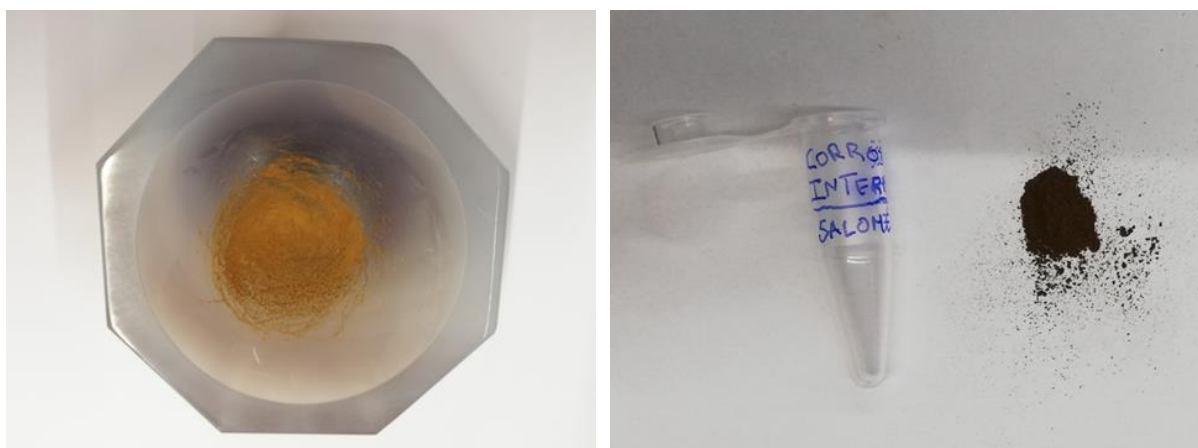


Figura 2.5 – Amostras moídas em almofariz (à esquerda) até se obter um pó fino (à direita) para análise de DRX.

2.5 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

As medições de DSC para determinação da Tg da resina acrílica Paraloid B-44 foram realizadas com um equipamento Netzsch 204 F1 Phoenix.

Foi utilizado azoto gasoso para a purga do equipamento, a um fluxo de 20 ml/min e para o processo de arrefecimento das amostras, a um fluxo de 120 ml/min.

A massa das amostras variou entre os 10 e os 15 mg. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio, que foram posteriormente selados e perfurados com 2 furos na tampa (Figura 2.6).

O ensaio envolveu aquecimento e arrefecimento, nomeadamente: uma rampa de aquecimento com início nos 20 °C e etapa isotérmica de 2 min. seguida de aquecimento até aos 80 °C, com etapa isotérmica de 12 min. e rampa de 5 K/min. e arrefecimento até aos 20 °C, com rampa de arrefecimento de 25 K/min. e etapa isotérmica de 2 min.



Figura 2.6 – Imagens de preparação de amostras para análise DSC: do cadinho de alumínio com a amostra (à esquerda); da selagem do cadinho (ao centro) e; do cadinho selado e perfurado (à direita).

DIAGNÓSTICO E ESTADO DE CONSERVAÇÃO

As ferramentas em ferro provenientes da sepultura 40 e o conjunto de pregos pertencentes à sepultura 37 escavadas em 2018 e 2019, respetivamente, encontravam-se armazenados na reserva de arqueologia do Museu da Amadora. Os valores de humidade relativa (HR) da sala são controlados através de desumidificadores e monitorizados através de termohigrómetro digital. A reserva integra diversos materiais arqueológicos, como cerâmicas, líticos, ossos, vidro e metais, com a manutenção de valores aproximados de 50% (+/- 5%) de HR, evitando oscilações bruscas. Os metais encontram-se acondicionados em caixas herméticas, em polipropileno, com sílica gel com indicador, dispostas em contentores, também em polipropileno, organizados em estantes metálicas.

As ferramentas e os pregos apresentam um conjunto de alterações comuns entre si e frequentemente descritas na literatura sobre corrosão de objetos arqueológicos em ferro (Loeper-Attia, 2007), que incluem uma superfície heterogénea, com produtos de corrosão volumosos, que por vezes incorporam elementos de solo e apresentam diferentes tonalidades. Apresentam ainda fissuras, destacamentos, empolamentos e fraturas pontuais.

Enquadrando as formas de corrosão em alterações químicas e alterações físicas, as alterações químicas manifestam-se através de produtos de corrosão e compostos coloridos, que vão desde o amarelo ou laranja, ao castanho avermelhado ou castanho-escuro ou cinza. Estes compostos são identificados em diferentes camadas ou zonas do objeto. A camada superficial dos objetos caracteriza-se essencialmente por uma camada externa fina, de tonalidade amarela acastanhada ou alaranjada. Nas áreas internas próximas do corpo metálico, expostas devido a destacamentos mais profundos, pode observar-se uma camada intermédia, cinzenta ou castanho-escuro, relativamente densa. No centro dos destacamentos surgem produtos de corrosão amarelos ou alaranjados, de tons vivos e consistência pulverulenta, ou castanhos avermelhados. As camadas mais escuras tendem a ser mais densas e produtos de alteração de cores mais claras ou vivas são tendencialmente mais friáveis. A densidade das diferentes camadas de corrosão aumenta da seguinte forma:

laranja vivo < castanho avermelhado < castanho escuro < cinzento-escuro ou negro.

O desenvolvimento de diferentes compostos de alteração leva a diversas alterações físicas com produtos de corrosão volumosos, que exercem pressões internas, que de forma progressiva levam

à criação de fissuras. A pressão crescente vai empurrando as camadas externas até à formação de destacamentos ou fraturas. Os pregos apresentam, essencialmente, fissuras que se propagam de forma circular na zona da cabeça e no sentido longitudinal ao longo do corpo. Os destacamentos, relativamente profundos, seguem a mesma linha de desenvolvimento das fissuras, apresentando no seu interior, produtos de corrosão pulverulentos e de tonalidade alaranjada ou castanha avermelhada (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Resumo das alterações físicas identificadas nos objetos.

Alteração	Descrição	Imagem de pormenor
Fissuras	<p>Assumem essencialmente uma direção de propagação longitudinal ou circular.</p> <p>Os produtos de corrosão volumosos que se desenvolvem e precipitam nas camadas interiores pressionam as camadas mais externas, levando à formação de fissuras.</p> <p>Antecedem os destacamentos.</p> <p>São uma das formas de alteração mais frequentes.</p>	
Destacamentos	<p>Camadas de alteração desagregadas do corpo do objeto, que seguem a linha de desenvolvimento das fissuras ou dos empolamentos. Apresentam produtos de corrosão diferenciados no seu interior ou incorporam vazios/occos.</p>	

Empolamentos ou pústulas e produtos de corrosão volumosos

Camadas de corrosão volumosas e disformes, que por vezes apresentam vazios/occos no seu interior.

Os empolamentos e as pústulas surgem de forma pontual e dispersa nas superfícies das peças.



Fraturas

Podem ocorrer devido ao desenvolvimento de fissuras ou secagem rápida e fragilidade mecânica.

Ocorrem de forma pontual.




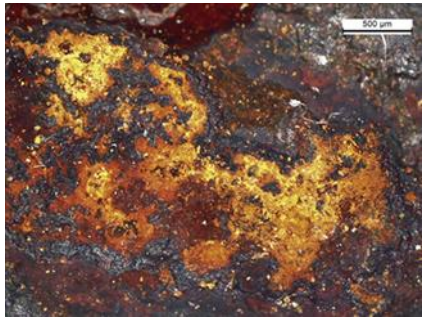
As observações à LB e as análises de DRX mostraram-se relevantes na comparação dos compostos identificados com os dados da literatura, na complementaridade do diagnóstico e na confirmação da necessidade do procedimento de dessalinização, pela presença de compostos com cloretos.

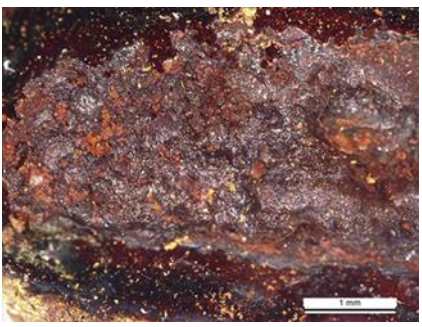
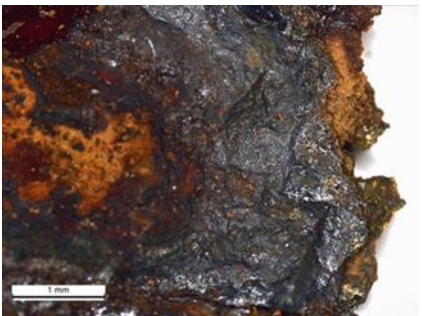
As observações das camadas de corrosão à LB dos objetos do Moinho do Castelinho, seguem de um modo geral o espectável para uma corrosão típica de ferros arqueológicos, nomeadamente uma matriz de corrosão comum, com diferentes camadas coloridas (Neff et al., 2005; Turgoose, 1982; Selwyn et al., 1999; Selwyn, 2004).

As análises de DRX efetuadas aos produtos de corrosão do conjunto de pregos e à zona interna de uma área de destacamento do pico, confirmaram a presença de diferentes produtos de corrosão típicos deste tipo de objetos. À semelhança de estudos anteriores, a “dense product layer” (DPL) parece ser constituída por magnetite (Fe_3O_4) e goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), ambas identificadas na área adjacente à área central dos destacamentos, mais densa e coesa, de tonalidade castanho-escuro ou cinza (Figura A.3); na área interior dos destacamentos do conjunto de pregos e na amostra retirada do pico, os produtos de corrosão castanho avermelhado e cor de laranja vivo ou amarelo, respetivamente, e de consistência mais friável, foi identificada akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) (Figura A.4Figura A.5). No meio transformado (MT), atribuível à camada externa dos pregos, de cor amarela ou laranja acastanhado, foram detetados goethite, lepidocrocite e um cloreto de ferro hidratado ($\text{Cl}_3\text{FeH}_{18}\text{O}_{21}$) (Figura A.6) (Tabela 3.2).

Apesar de no presente trabalho, apenas terem sido efetuadas análises de DRX e de se ter utilizado um pequeno número de amostras, podemos ainda assim observar paralelos com uma investigação anterior, em que foram estudados um conjunto de 40 artefactos, provenientes de cinco sítios diferentes (Neff et al., 2005). Nesse estudo, é descrito um sistema de corrosão comum, em camadas, para a totalidade dos sítios, com um DPL caracterizado por uma matriz de goethite, onde se incorporam veios de magnetite; é referido ainda que, dependendo do teor de iões Cl^- na água do solo, foi identificado na interface M/DPL, a akaganeite ou um hidroxicloreto ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), que podem, em alguns casos, ser as principais fases observadas; no MT foram detetadas apenas fases de ferro (III), com destaque para a goethite.

Tabela 3.2 – Resumo das camadas de corrosão identificadas nas peças (segue-se uma ordem das camadas mais externas para as mais internas) com anotação dos compostos de alteração identificados por DRX.

Alteração	Descrição	Imagem de pormenor
Camada de alteração amarelo acastanhado ou laranja (MT)	<p>Camada superficial fina e pouco densa, que cobre a superfície externa dos objetos.</p> <p>As análises de DRX revelaram a presença de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), de lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) e de um cloreto de ferro hidratado ($\text{Cl}_3\text{FeH}_{18}\text{O}_{21}$).</p>	
Produto de corrosão laranja vivo ou amarelo (DPL)	<p>Produto de corrosão de consistência pulverulenta que surge na área interna dos destacamentos.</p> <p>As análises de DRX identificaram a presença de akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$).</p>	

<p>Produto de corrosão castanho avermelhado (DPL)</p>	<p>Produto de corrosão de consistência intermédia presente na área interna dos destacamentos.</p> <p>As análises de DRX identificaram a presença de akaganeite (β-FeOOH).</p>	
<p>Camada de alteração castanho-escura / cinza (DPL)</p>	<p>Camada de alteração relativamente densa situada entre a camada interna cinza-escura (M) e os compostos laranja vivo ou castanho avermelhado, presentes na área interna dos destacamentos.</p> <p>As análises de DRX identificaram a presença de magnetite (Fe_3O_4) e goethite (α-FeOOH).</p>	

Com base nos resultados das análises de DRX temos como possível estratigrafia (do mais interno para externo) o núcleo composto pelo metal remanescente ou metal mineralizado (M), um “Dense product layer” (DPL) composto essencialmente por magnetite (Fe_3O_4) e goethite (α -FeOOH), que contém, no interior dos destacamentos, que ocorrem na interface DPL/MT, akaganeite (β -FeOOH), e um meio transformado (MT) composto por goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) e um cloreto de ferro hidratado ($\text{Cl}_3\text{FeH}_{18}\text{O}_{21}$) (Figura 3.1).

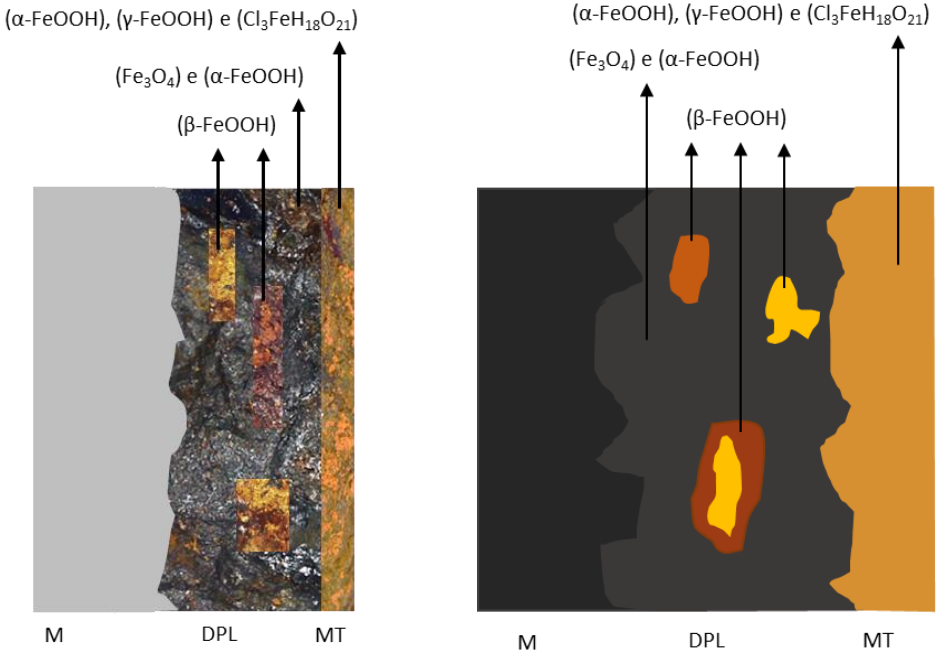


Figura 3.1 – Esquemas da estratigrafia possível baseados nas observações à LB e análises de DRX: tendo por base pormenores das imagens capturadas à LB (à esquerda) e; com cores sólidas (à direita).

AVALIAÇÃO DA T_g DO PARALOID B-44 APÓS DIFERENTES ENSAIOS

De forma a melhor avaliar o comportamento do PB-44 foram realizados vários ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), uma das principais técnicas de análise térmica, que permite detetar transições endotérmicas e exotérmicas associadas a mudanças físicas e químicas, utilizada na caracterização e identificação de polímeros. Entre outras propriedades, a análise de DSC assume especial relevância na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g).

A realização dos ensaios ao PB-44 em diferentes condições teve como principal objetivo perceber como as várias etapas e diferentes concentrações de dissolução poderiam afetar o comportamento da resina, nomeadamente o impacto na T_g, permitindo uma comparação com o valor da T_g de referência do polímero em estado puro. Estudos anteriores (Vinçotte et al., 2019; Bruhin, et al., 2017) envolveram o polímero no estado puro em *pellet* ou em filme (em misturas do polímero com solvente), tendo o presente ensaio pertinência no que se refere aos procedimentos envolvidos em colagens e consolidações de peças sujeitas a banhos de dessalinização por sulfito alcalino. Os resultados obtidos podem assim contribuir para uma decisão mais consciente na escolha do material de adesão e dos seus limites, e caso necessário, possibilitar a adaptação dos procedimentos ou, em último caso, levar à ponderação pela escolha de outro material de adesão.

Durante a preparação das amostras para os ensaios de DSC observou-se uma alteração de cor/transparência da resina após imersão na solução de sulfito alcalino, com a manutenção da temperatura a 50 °C em estufa, que adquire cor branca opaca, quer no caso do polímero puro em *pellet*, quer nas amostras dissolvidas em acetona (Figura 4.1). As alterações da transparência são minimizadas após secagem em estufa a 50 °C durante um dia (Figura 4.2).

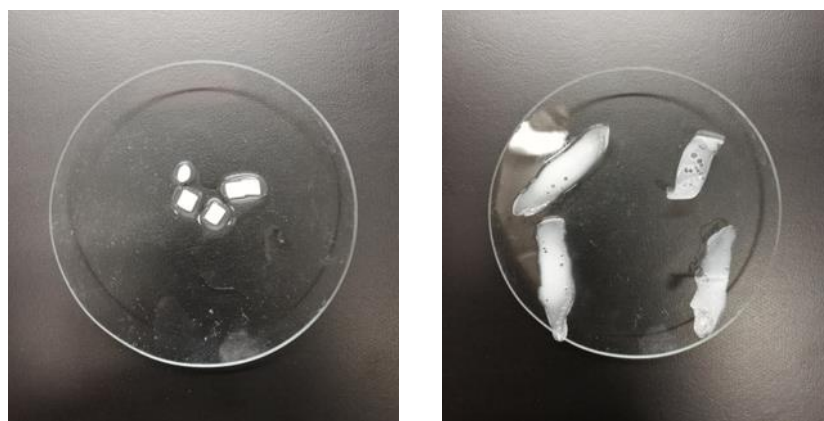


Figura 4.1 – Amostras de PB-44 em *pellet* (à esquerda) e dissolvidas em acetona (à direita), após imersão em sulfito alcalino.



Figura 4.2 – Amostras de PB-44 em *pellet* e dissolvidas em acetona, após imersão em sulfito alcalino (à esquerda) e após secagem em estufa a 50 °C, durante 1 dia.

Os resultados dos ensaios de DSC para determinação da Tg das várias amostras encontram-se resumidos na [Tabela 4.1](#), que apresenta o resultado de Tg obtido para cada amostra, e na [Figura 4.3](#), onde se encontra esquematizada a variação da Tg tendo como ponto de partida 5 amostras principais de PB-44: *pellet* puro (A1); dissolvido a 40% com secagem a 7 dias (A4) e a 14 dias (A5), dissolvido a 70% (A10) com secagem a 7 dias (A10) e a 14 dias (A11), sendo que cada uma destas amostras é depois colocada em imersão na solução de dessalinização.

Ao observar o valor de Tg obtido diretamente da *pellet* de PB-44, podemos verificar que o valor da Tg medida (58,5 °C) fica um pouco abaixo do valor de referência (60 °C) indicado na ficha técnica (Kremer-Pigmente, s.d.b), mas encontra-se de acordo com a medição experimental de 58 °C publicada num artigo recente (Vinçotte et al., 2019). A ação do banho aquecido a 50 °C em solução alcalina de sulfito parece contribuir para o decréscimo do valor da Tg, com a diminuição em cerca de 6 °C, face ao valor da Tg medido a partir da *pellet* pura de PB-44, obtendo-se valores de Tg de 52,7 e 52,9 °C após a imersão por um período de 7 e 14 dias, respetivamente.

Quando o PB-44 é dissolvido a 40% ou a 70% em acetona, mesmo após a secagem em estufa, a Tg pode baixar significativamente, cerca de 20 °C, o que pressupõe a evaporação incompleta do solvente, até pelo menos 14 dias de secagem a 50 °C.

As descidas do valor da Tg são mais acentuadas no caso do PB-44 a 70%, com diferenças de cerca de 6 a 14 °C relativamente ao PB-44 a uma concentração de 40%. Estes dados são consistentes com todas as amostras, considerando os tempos de secagem e de imersão na solução de dessalinização, ou seja, para todas as condições, o PB-44 a uma concentração de 40% revelou sempre uma Tg superior (com um intervalo de valores entre 48,1 °C e os 56,9) à do PB-44 a 70% (com um intervalo de valores entre os 38,4 e os 51,0 °C).

Quando as amostras são imersas nas soluções aquecidas de dessalinização verifica-se um aumento do valor da Tg (quando comparado com as amostras dissolvidas e secas), exceto num dos ensaios (A9), sendo esse aumento contínuo, com a permanência das amostras no banho aquecido. Em nenhum dos casos testados a Tg voltou para os valores originais medidos da *pellet*, de 58,5°C (PB-44 puro em *pellet* (A1)). Os valores mais próximos foram atingidos para a amostra A8 (PB-44 - 40% em acetona, secagem 14d + 7d em sulfito alcalino) de 56,3 °C e para a amostra A7 (PB-44 - 40% em acetona, secagem 7d + 14d em sulfito alcalino) de 56,9 °C.

Os ensaios de DSC mostram que a utilização do PB-44 é exequível para a adesão de destacamentos e consolidação pontual de fissuras e que poderá ser utilizada previamente ao procedimento de dessalinização, com a manutenção de uma temperatura dos banhos que, considerando os dados de Tg obtidos, não deverá ultrapassar os 50 °C. Caso haja necessidade de proceder à adesão de fragmentos mais pesados e de maiores dimensões, os objetos poderão ser previamente envolvidos numa rede ou filme de polietileno (PE) perfurado, como forma de sustentação dos fragmentos e prevenção da sua separação durante períodos em que a Tg do polímero seja alterada de forma mais significativa (Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b).

Tabela 4.1 – Resumo com os valores de Tg medidos nos ensaios de DSC das amostras e indicação da massa das amostras e dos respectivos cadinhos usados nos ensaios.

Amostra	Condições da amostra	Massa da amostra (g)	Massa do cadinho (g)	Tg (°C)
PB-44 - Pellet				
A1	Pellet - puro	0,0113	0,0396	58,5
A2	Pellet - 7d em sulfito alcalino	0,0121	0,0392	52,7
A3	Pellet - 14d imersão em sulfito alcalino	0,0140	0,0395	52,9
PB-44 - 40% em acetona				
A4	Secagem 7d	0,0114	0,0399	48,1
A5	secagem 14d	0,0118	0,0392	52,3
A6	secagem 7d + 7d em sulfito alcalino	0,0110	0,0389	54,4
A7	secagem 7d + 14d em sulfito alcalino	0,0113	0,0394	56,9
A8	secagem 14d + 7d em sulfito alcalino	0,0114	0,0398	56,3
A9	secagem 14d + 14d em sulfito alcalino	0,0127	0,0400	51,8
PB-44 - 70% em acetona				
A10	secagem 7d	0,0117	0,0396	41,8
A11	secagem 14d	0,0114	0,0399	38,4
A12	secagem 7d + 7d em sulfito alcalino	0,0135	0,0396	46,0
A13	secagem 7d + 14d em sulfito alcalino	0,0118	0,0394	51,0
A14	secagem 14d + 7d em sulfito alcalino	0,0116	0,0399	44,3

d – dias, corresponde a dias úteis, entre as 9h e as 17h.

A secagem e a imersão em sulfito alcalino foram executadas em estufa a 50°C.

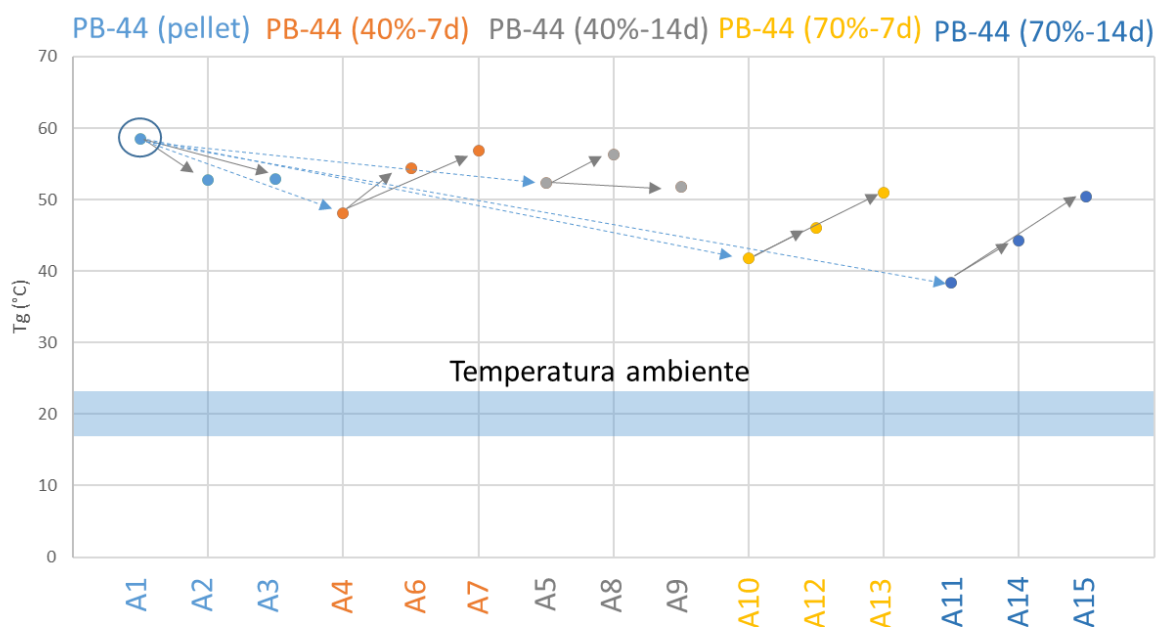


Figura 4.3 – Esquema com a variação dos valores de Tg obtidos nos ensaios de DSC das várias amostras.

ENSAIOS DE DESSALINIZAÇÃO

Procedimentos prévios à dessalinização

Após o registo fotográfico dos objetos (Figura A.1) e antes do procedimento de dessalinização é importante proceder à adesão dos fragmentos destacados e melhorar a estabilidade física das camadas de alteração (DPL), de forma a facilitar o manuseamento e evitar a perda de material. Também, é importante efetuar uma limpeza da camada superficial de alteração (MT), que irá facilitar a penetração e a ação da solução alcalina de sulfito de sódio em profundidade nas peças.

Colagem de destacamentos e consolidação pontual

Os fragmentos em destacamento foram colados com PB-44 a uma concentração de 40% em acetona, preparado e aplicado em tubo tendo por base o método descrito por Stephen Koob (Koob, 2009; Koob, 2018) (Anexo A.4). As zonas de união foram previamente limpas à lupa binocular com o auxílio de instrumentos metálicos como bisturi e agulha biselada, pinceis e caneta de fibra de vidro, de forma a remover produtos de corrosão mais friáveis e volumosos, que dificultam a adesão correta dos fragmentos. Os resíduos de pó deixados pela limpeza mecânica, das zonas de união, foram limpos com pincel e acetona ou etanol.

A consolidação de fissuras foi efetuada com PB-44 numa concentração de 5% a 10% em acetona (Anexo A.4), aplicado gota a gota, com o auxílio de um estilete metálico.

Limpeza

Após a consolidação e adesão de fragmentos, procedeu-se à limpeza da camada superficial, de tonalidade amarela acastanhada ou laranja, com equipamento micro abrasivo, com grãos de óxido de alumínio branco de granulometria fina (F150 e F180) (Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b). Os resíduos de abrasivo retidos nas superfícies das peças foram removidos com o auxílio de pistola de ar comprimido.

Dessalinização

Os banhos de dessalinização foram efetuados em contentores em aço inoxidável (fabricados para a indústria alimentar), com tampa e com peneiras em aço inox ou em polietileno, sobre as quais foram dispostos os objetos (Figura 5.1).

A proporção de solução utilizada por cada banho foi de cerca de 1 litro por cada 100 a 200g de peso dos objetos, de forma que os mesmos ficassem totalmente imersos.

Os banhos foram mantidos a uma temperatura de cerca de 45-50 °C, durante as horas normais de funcionamento do laboratório, de segunda a sexta-feira, num período mínimo de 8 horas diárias.

Na preparação do banho, a água desionizada foi vertida com cuidado, de forma a evitar a entrada de oxigénio atmosférico, adicionando-se de seguida o hidróxido de sódio e o sulfito de sódio (Schmutzler & Eggert, 2010). Usou-se uma concentração de 6,3 g/l (0,05 M) de sulfito de sódio para 4 g/l (0,1 M) de hidróxido de sódio (Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b). Optou-se pela preparação de soluções com concentrações reduzidas (0,05 M e 0,1 M) pois estas parecem ser tão eficazes quanto as concentrações de 0,5 M recomendadas nalguma literatura (Schmidt-ott & Oswald, 2006a; Schmidt-Ott & Oswald, 2006b; Guilminot, et al., 2012; Wang, 2008), permitindo simultaneamente a redução de custos e impacto para o meio ambiente. Antes da colocação dos objetos foi removida uma amostra de 10 ml de solução para medição de pH e da concentração de cloretos (para servir de referência base). Durante o procedimento de dessalinização, a troca de solução do banho foi realizada mediante o controlo da concentração de cloretos em solução, e a manutenção de valores estáveis da concentração de cloretos abaixo de 5 mg/L determinou a finalização do processo.

O conjunto de pregos, num total de 15, foi dividido em dois grupos, para o primeiro grupo o procedimento de dessalinização foi efetuado com aquecimento e agitação da solução, com o segundo o procedimento de dessalinização foi efetuado apenas com aquecimento do banho, sem agitação adicional da solução.



Figura 5.1 – Conjunto de pregos (P1 a P8) em imersão em solução de sulfito aquecido, dispostos em grelha de PE e contentor inox, sobre uma placa de aquecimento, com agitação magnética.

A opção da realização do procedimento de dessalinização com e sem agitação teve como objetivo a percepção da importância ou não da agitação da solução, no processo de dessalinização. Apesar da amostra ser limitada em número para permitir tirar conclusões definitivas, o ensaio teve como vantagem o conjunto de pregos constituir um grupo de 15 elementos com formas e pesos aproximados entre si e que provêm do mesmo enterramento. Tal como referido na Introdução, segundo alguns autores, a agitação demonstrou não ser significativa na taxa de extração de cloretos (North & Pearson, 1978; Schmidt-ott & Oswald, 2006a), apesar desta ser uma questão omissa na maioria da literatura ou surgir apenas brevemente referida (Guilminot, et al., 2012).

Partindo de vários fatores como a dispensabilidade de placas de agitação, a duração prolongada do procedimento, a possibilidade de aplicar o procedimento em vários recipientes em simultâneo, e uma otimização do aquecimento dos banhos (quanto à distribuição de calor e quanto ao tempo, por períodos contínuos), contribuem para a preferência pelo aquecimento dos banhos em estufa.

Após a finalização dos ensaios de dessalinização, a opção do aquecimento dos banhos em estufa em detrimento por placas de aquecimento (com a obtenção de valores de medição de cloretos em solução ligeiramente superiores para os banhos efetuados em estufa), foi o método escolhido para implementação no Laboratório do Museu, pois tendo em conta os equipamentos existentes, permite que os banhos quentes ocorram sem interrupção diária, de forma mais segura e controlada. Descreve-se de seguida em maior detalhe os banhos efetuados.

Dessalinização com sistema de agitação – Pregos 1 a 8

O primeiro grupo, constituído pelos pregos numerados de 1 a 8, com um peso total de 125,41 g, foi dessalinizado recorrendo a placa de aquecimento com agitação magnética.

Foi preparada 1,5 L de solução, num contentor alimentar em inox, conforme descrito acima. Após a total dissolução, foi efetuada a recolha de 10 ml de amostra, com um valor de pH \approx 13 e teor de cloretos \leq 5 mg/L. De modo a otimizar o aquecimento e evitar a perda de calor, foram utilizadas placas de polietileno de baixa densidade (LDPE) para tapar as paredes e a tampa do recipiente.

O procedimento de dessalinização teve a duração de 9 semanas, com 3 banhos, com a medição do teor da concentração de cloretos em solução efetuada uma vez por semana.

A medição final do teor de cloretos antes da troca de solução do primeiro banho, ao fim de 20 dias, foi de 165 mg/L, no final do segundo banho foi de 25 mg/L e no terceiro banho \leq 5mg/L, ([Tabela 5.1](#)).

Dessalinização em estufa – Pregos 9 a 15

O segundo grupo composto pelos pregos numerados de 9 a 15, com um peso total de 117,08 g, foi dessalinizado com o aquecimento do banho em estufa.

Foi preparada 1,4 L de solução, num contentor alimentar em inox, conforme descrito acima. Após a total dissolução foi efetuada a recolha de 10 ml de amostra, com um valor de pH \approx 13 e teor de cloretos \leq 5 mg/L.

Tal como no grupo 1, o procedimento de dessalinização teve a duração de 9 semanas, com 3 soluções de banho, com a medição do teor da concentração de cloretos em solução efetuada uma vez por semana.

No final do primeiro banho, ao fim de 24 dias, o teor de cloretos medido em solução foi de 190 mg/L, no final do segundo banho 17 mg/L e no terceiro ≤ 5 mg/L, (Tabela 5.1).

Medição da concentração de cloretos

As medições da concentração de cloretos foram realizadas com o kit de titulação rápida da Merk, MQuant Chloride Test 1.11106.001 (Figura 5.2).

O teste de titulação rápida é apto para a medição de soluções aquosas com valores de pH entre 1 e 12, as instruções do teste referem ainda a possibilidade de interferência na medição por algumas substâncias como iões de ferro (III) (Fe^{3+}) e iões de sulfito (SO_3^{2-}), o que implica a preparação prévia das amostras.

O método baseia-se na titulação com solução de nitrato de mercúrio (II) e 1,5-difenilcarbazona que funciona como indicador. Os iões de mercúrio (II) reagem com os iões cloreto, formando-se cloreto de mercúrio (II), levemente dissociado. No final da titulação, os iões de mercúrio (II), em excesso, reagem com o indicador em solução de ácido nítrico, para formar um complexo azul-violeta. A concentração de cloreto é determinada a partir do consumo da solução de titulação.

A preparação das amostras e o procedimento de medição da concentração de cloretos em solução, encontra-se descrito no Anexo A.4. A realização do teste foi executada na placa de agitação magnética, de forma a manter a amostra em agitação constante. Após a passagem da solução da amostra para azul ou violeta, a leitura da concentração de cloretos em solução foi lida na pipeta de titulação graduada (Figura 5.2).



Figura 5.2 – Kit de titulação rápida da Merk, MQuant Chloride Test 1.11106.001, para medição da concentração de cloretos em solução (à esquerda); recipiente do reagente CI-3 e pipeta de titulação graduada com a medição obtida numa das medições (ao centro); resultado da medição de pH da amostra com tira de medição de pH (em cima à direita); amostra de teste após adição da solução de titulação (em baixo à direita).

Procedimentos após dessalinização

Após terminados os banhos de dessalinização foi necessário proceder à lavagem dos objetos, de forma a remover os produtos químicos. Os banhos de lavagem foram realizados por imersão dos objetos em água desionizada com agitação da solução em placa de agitação magnética, com a troca regular da água de lavagem várias vezes ao dia, durante certa de dois dias. Os banhos de lavagem foram realizados em caixas de polipropileno (PP), com a disposição dos objetos sobre peneiras de polietileno (PE). A evolução do processo de lavagem foi controlada pela medição dos valores de pH, neste caso com medidor de pH Eutech, terminando quando se atingiam valores neutros de pH, em medições consecutivas.

De forma a promover uma secagem lenta, que parece ser uma melhor opção para preservar a coesão dos produtos de corrosão do ferro (Guilminot, et al., 2012), os objetos foram deixados secar ao ar, efetuando-se de seguida a secagem em estufa a 30 °C durante cerca de seis horas. Eventuais destacamentos ocorridos durante a dessalinização foram colados com PB-44 a 40% em acetona, aplicado em tubo, após limpeza das áreas de fratura. Foi realizada a limpeza final com equipamento micro abrasivo, à semelhança da efetuada antes da dessalinização, com a utilização de óxido de alumínio branco, de granulometria mais fina (F180 e F220) (Figura 5.3).



Figura 5.3 – Conjunto de pregos (P9 a P15) após dessalinização e limpeza com equipamento micro abrasivo.

Removeram-se alguns excessos de PB-44 que ficaram visíveis em zonas onde se tinha efetuada a adesão prévia de alguns destacamentos (Figura 5.3) com o auxílio de bisturi, ficando praticamente impercetíveis após a aplicação das camadas de proteção. Como camada de proteção final, aplicaram-se duas camadas a pincel, de PB-44 em solução de cerca de 10% em acetona. A aplicação foi efetuada com cuidado de forma a não colocar em causa as adesões realizadas anteriormente.

As Figura 5.4, Figura 5.5 e Figura A.2 exibem o conjunto dos 15 pregos após a intervenção.



Figura 5.4 – Conjunto dos Pregos 1 a 8 após intervenção.



Figura 5.5 – Conjunto dos Pregos 9 a 15 após intervenção.

Após a intervenção ao conjunto de 15 pregos, e após uma avaliação positiva do procedimento, deu-se início ao tratamento do conjunto de ferramentas. À presente data, a dessalinização e proteção do colherim foi terminada, encontrando-se as outras 3 peças em diferentes estágios do tratamento.

Na [Figura 5.6](#) podemos observar duas fotografias do colherim, cuja intervenção já se encontra concluída. Os banhos de dessalinização tiveram a duração de 12 semanas, com três trocas de solução ([Tabela 5.1](#)).



Figura 5.6 – O colherim após procedimento de dessalinização (à esquerda) e após aplicação das camadas finais de proteção (à direita).

Tabela 5.1 – Concentração de cloretos em solução, medição efetuada com kit MQuant, da Merk.

Peças	Concentração de cloretos em solução mg/l			
	Banho 1	Banho 2	Banho 3	Banho 4
Pregos – P1 a P8	165	25	<5	-
Solução inicial	<5	<5	<5	-
Pregos – P9 a P15	190	17	<5	-
Solução inicial	<5	<5	<5	-
Colherim	115	93	12	<5
Solução inicial	<5	<5	<5	<5

Acondicionamento

Os objetos em ferro arqueológico, mesmo que estabilizados pelo procedimento de dessalinização, quando não estão expostos ao público, devem ser acondicionados em reserva, com condições ambientais controladas e mantidos em caixas herméticas, com sílica gel. No caso dos pregos, foi executado o negativo dos objetos em espuma Ethafoam (LDPE) ([Figura 5.7](#)). Os objetos devem ainda ser alvo de monitorizações regulares para avaliação do seu estado de conservação (Thunberg et al., 2020; Watkinson & Lewis, 2005; Wang, 2008).



Figura 5.7 – Conjunto dos Pregos 1 a 8 acondicionados em caixa hermética em PP, com sacos de fecho zip, previamente perfurados, contendo sílica gel.

CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como principal objetivo a implementação de um procedimento de dessalinização de objetos arqueológicos em ferro (um conjunto de 15 pregos e um conjunto de 4 ferramentas), no Laboratório de Conservação e Restauro do Museu da Amadora. Considerando as vantagens e limitações dos vários métodos, optou-se pela utilização de soluções alcalinas de sulfito de sódio, procedimento de dessalinização frequentemente denominado por método do sulfito alcalino.

Os cloretos, favorecidos por condições propícias do meio envolvente, são os principais contribuintes para a corrosão contínua do ferro, promovendo a formação de produtos finais de corrosão – os oxi-hidróxidos de ferro (FeOOH). Foram efetuadas análises de DRX a partir de amostras obtidas das camadas de corrosão, que em concordância com dados obtidos em estudos anteriores, confirmaram a presença de goethite (α -FeOOH) e magnetite (Fe_3O_4) na designada “dense product layer” (DPL), com a identificação de akaganeite (β -FeOOH), como principal composto presente na área central dos destacamentos. No meio transformado (MT) correspondente à camada externa, foi detetada goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) e um cloreto de ferro hidratado ($\text{Cl}_3\text{FeH}_{18}\text{O}_{21}$). A realização das análises de DRX a partir de destacamentos e produtos de corrosão permitiu obter informação acerca dos compostos de alteração dos objetos, de forma menos destrutiva, facto particularmente relevante para a continuação de pesquisas na área da conservação.

Os objetos arqueológicos em ferro, apresentam-se frequentemente fragilizados, com fissuras, fraca coesão ou destacamento das camadas exteriores de corrosão, o que torna particularmente importante a consolidação e adesão prévias aos procedimentos de limpeza e de dessalinização. Foi realizada uma revisão da literatura com o objetivo de identificar materiais de adesão adequados, considerando a particularidade dos banhos de dessalinização, com valores de pH de cerca de 13 e de manutenção de temperatura de 50 °C. Apesar deste tipo de alterações serem comuns aos objetos em ferro e frequentemente descritas por diversos autores, as referências a procedimentos de consolidação e adesão prévia à dessalinização, são pouco discutidos ou referidos, na literatura disponível. Das referências encontradas destacaram-se dois possíveis materiais: a resina bi-componente Technovit 5071 e o PB-44. Optou-se pela resina acrílica como ponto de partida mais viável para utilização. A escolha inicial foi reforçada pela avaliação do comportamento da resina e de ensaios de DSC para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) em amostras de resina PB-44, em diferentes condições,

nomeadamente, em *pellet* puro; dissolvidas em acetona em diferentes concentrações e; em contexto de banhos aquecidos de sulfito alcalino. Os resultados dos ensaios revelaram a descida significativa da Tg do PB-44 atribuível ao efeito da retenção do solvente, que pode atingir uma diminuição de cerca de 20 °C, comparativamente à Tg do polímero em estado puro, cuja medição foi de 58,5 °C. Contudo, tempos de secagem mais longos resultam em Tg's mais elevadas, verificando-se a continuidade do aumento da Tg após a imersão nas soluções aquecidas de sulfito alcalino. Apesar das amostras do polímero dissolvido em acetona não atingirem os 58,5 °C da amostra em *pellet* puro, várias amostras recuperaram valores de Tg acima de 50 °C, com as amostras com os valores mais altos a passarem os 56 °C (PB-44 - 40% em acetona, secagem 14d + 7d em sulfito alcalino e PB-44 - 40% em acetona, secagem 7d + 14d em sulfito alcalino).

Os resultados dos ensaios permitiram concluir que o PB-44 é uma opção viável para consolidação prévia aos banhos de dessalinização, tendo sido aplicado posteriormente nos banhos de dessalinização do conjunto de pregos e ao colherim, com resultados positivos.

A agitação dos banhos não revelou ser um fator determinante para a eficiência do procedimento de dessalinização, pelo menos em objetos de formas simples e em situações em que a livre circulação da solução não esteja em causa, tendo sido obtidos valores aproximados na medição da concentração do teor de cloretos em solução, em ambos os procedimentos, com e sem agitação.

De forma a evitar o desenvolvimento de oxi-hidróxidos e otimizar o processo de remoção dos iões cloreto, que no interior das estruturas cristalinas da akaganeite se tornam mais difíceis de remover, após as campanhas de escavação a conservação dos objetos em ferro deve ser priorizada e os procedimentos de dessalinização devem ser iniciados assim que possível.

Para trabalho futuro, estudos que analisem os produtos de corrosão de objetos arqueológicos em ferro antes e após os procedimentos de dessalinização, poderão fornecer mais evidências do efeito da dessalinização nos produtos de alteração do ferro.

O desenvolvimento dos procedimentos efetuados no presente trabalho, são particularmente vantajosos para o museu, não só na aplicação aos objetos aqui apresentados, mas também em várias peças existentes em reserva e em futuras peças que se esperam, provenientes de escavações realizadas periodicamente no município.

REFERÊNCIAS

- Beaudoin, A., Clerice, M., Francoise, J., Labbe, J., LoeperAttia, M. & Robbiola, L. (1997). Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloruration par la méthode au sulfite alcalin. Caractérisation physico-chimique et retraitement, électrochimique. In: I.D. MacLeod, S.L. Pennec & L. Robbiola, eds. *Metal 95, Proceedings of the ICOM-CC Metal Conference*, Semur en Auxois. London: James & James, pp. 170–77.
- Bertholon, R. (2000). *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques*. PhD Thesis, Université Paris I.
- Bruhin, S., Hildbrand, E., Sangouard, E., & Schram, J., (2017). Protection of organic remains in alkaline iron desalination. J. Bridgland (Ed.), *ICOM-CC 18th Triennial Conference 2017 Copenhagen*, Paris: International Council of Museums, Copenhagen.
- Dias, V., Encarnação, G. (2022). Necrópoles Romanas e da Antiguidade Tardia na Amadora. VIII volume da coleção Lisboa Romana | Felicitas Iulia Olisipo. *Caleidoscópio*, 37-38.
- Down, J. (2015). The evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives: A final research update. *Studies in Conservation*, 60(1), 33-54.
<https://doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000129>
- Encarnação, G., Dias, V. (2020a). Moinho do Castelinho. Relatório dos trabalhos arqueológicos efetuados entre 25 de junho e 25 de setembro de 2018 [Texto policopiado], Amadora: Câmara Municipal da Amadora.
- Encarnação, G., Dias, V. (2020b). Moinho do Castelinho. Relatório dos trabalhos arqueológicos efetuados entre 15 de julho e 02 de agosto de 2019 [Texto policopiado], Amadora: Câmara Municipal da Amadora.
- Encarnação, G., Dias, V., Sequeira, S. (2022). PERA – Povoamento em Época Romana na Amadora (2016/1(338)) - 2017 – 2021. Relatório Final. [Texto policopiado], Amadora: Câmara Municipal da Amadora.
- Gilberg, M., & Seeley, N. (1982). The Alkaline Sodium Sulphite Reduction Process for Archaeological Iron: A Closer Look. *Studies in Conservation*, 27(4), 180-184. Obtido de <http://www.jstor.com/stable/1506066>

- Guilminot, E., Neff, D., Rémazeilles, C., Reguer, S., Kergourlay, F., Pelé, C.,...Rebière, J. (2012). Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater. *Studies in Conservation*, 57(4), 227-236. doi:10.1179/2047058412Y.0000000011
- Hansen, E. (1995). The effects of solvent quality on some properties of thermoplastic amorphous polymers used in conservation. *Materials Research Society*, 352, pp. 807-812.
- Horie, C. (1990). *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. London: Butterworth & Co, Ltd.
- Keene, S. (1984). The performance of coatings and consolidants used for archaeological iron. *Studies in Conservation*, 29(1), 104-106. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1179/sic.1984.29.Supplement-1.104>
- Keene, S., & Orton, C. (1985). Stability of Treated Archaeological Iron: An Assessment. *Studies in Conservation*, 30(3), 136-142. doi: <https://doi.org/10.2307/1505929>
- Koob, S. (2009). Paraloid B-72: 25 Years of Use as a Consolidant and Adhesive for Ceramics and Glass. *Holding It All Together: Ancient and Modern Approaches to Joining, Repair and Consolidation*, pp. 113-119.
- Koob, S. (2018). *Manipulating Materials: Preparing and Using Paraloid B-72 Adhesive Mixtures*. Objects Specialty Group Postprints, 25, pp. 1-8.
- Kremer-Pigmente. (s.d. a). Paraloid™ B-44. Consultado em 01 de outubro de 2023, Kremer-Pigmente: <https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/67460e.pdf>
- kremer-pigmente. (s.d. b). Paraloid™ B-72. Consultado em 01 de out. de 2023, kremer-pigmente: <https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/67400e.pdf>
- Kulzer Technik. (s.d.). Technovit® 5071. Consultado em 14 de set. de 2023, de Kulzer Technik: <https://kulzer-technik.com/en-kt/en-kt/products/technovit-5071.html>
- Loeper-Attia, M. A. (2007). A proposal to describe active corrosion of archaeological iron objects. Em P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, & H. Matthiesen, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts* (pp. 190-202). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., & Beranger, G. (2005). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*, 47, 515-535.
- North, N., & Pearson, C. (1978). Washing Methods for Chloride Removal from Marine Iron Artifacts. *Studies in Conservation*, 23(4), 174-186.
- Podany, J., Garland, K., Freeman, W., & Rogers, J. (2001). Paraloid B-72 as a Structural Adhesive and as a Barrier within Structural Adhesive Bonds: Evaluations of Strength and Reversibility. *Journal of the American Institute for Conservation*, 40(1), 15-33. doi:10.1179/019713601806113120
- Pung, O. (2005). Methylmethacrylat (MMA)- Reaktionsharz für reversible Klebungen in der Steinrestaurierung. *Journal of Cultural Heritage*, 16(1), 72-78.
- Reguer, S., Mirambet, F., Dooryhee, E., Hodeau, J., Dillmann, P., & Lagarde, P. (2009). Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects,

- using synchrotron X-ray powder diffraction and absorption spectroscopy. Elsevier, 51(12), 2795-2802. doi: 10.1016/j.corsci.2009.07.012
- Rimmer, M., & Watkinson, D. (2010). Residues of alkaline sulphite treatment and their effects on the corrosion of archaeological iron objects. METAL 2010, International Conference on Metal Conservation (pp. 16-22). Charleston, South Carolina, USA: Clemson University.
- Rimmer, M., Watkinson, D., & Wang, Q. (2012). The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions. *Studies in Conservation*, 57(1), 29-41. doi:10.1179/2047058411Y.0000000005
- Rimmer, M., Watkinson, D., & Wang, Q. (2013). The impact of chloride desalination on the corrosion rate of archaeological iron. 58, 326-337.
- Russo, R., Zamponi, S., Conti, P., Piloni, R., Pierigè, M., Faustoferri, A., Berrettoni, M. (2023). Dechlorination of iron artefacts: A novel approach. Elsevier, 338. doi:10.1016/j.matlet.2023.133968.
- Schilling, M. (1989). The Glass Transition of Materials Used in Conservation. *Studies in Conservation*, 34(3), 110-116. Obtido de <http://www.jstor.org/stable/1506226> .
- Schmidt-ott, K., & Oswald, N. (2006a). Neues zur Eisenentsalzung im alkalischen Sulfit. VDR-Beitrage, 2, 126-134.
- Schmidt-Ott, K., & Oswald, N. (2006b). Alkaline Sulfite Desalination - Tips and Tricks. Apresentação Microsoft PowerPoint.
- Schmutzler, B., & Eggert, G. (2010). Chloride calamities: assessment of residual chloride analysis to compare iron desalination methods. METAL 2010 - International Conference on Metal Conservation, (pp. 8-14).
- Selwyn, L. (2004). Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge. Em J. Ashton, & D. Hallam (Ed.), *Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation* (pp. 294-306). National Museum of Australia.
- Selwyn, L., Sirois, P., & Argyropoulos, V. (1999). The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite. *Studies in Conservation*, 44(4), 217-232.
- Selwyn, L. (2017). Test for Chloride Ions in Iron Treatment Solutions Using Quantab Test Strips – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 4/4, 11 de set. de 2017. Disponível em <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/test-chloride-ions-iron-treatment.html> . Consultado em: 03 de fev. de 2023.
- Tabasso, M. (1995). Acrylic Polymers for the Conservation of Stone: Advantages and Drawbacks. *APT Bulletin*, 26(4), 17-21. Obtido de <http://www.jstor.org/stable/1504445>
- Thunberg, J. C., Watkinson, D. E., & Emmerson, N. J. (2021). Desiccated Microclimates for Heritage Metals: Creation and Management. *Studies in Conservation*, 66(3), 127-153. doi:10.1080/00393630.2020.1799599

- Turgoose, S. (1982). Post-excavation changes in iron antiquities. *Studies in Conservation* (27), 97-101.
- Vinçotte, A., Beauvoit, E., Boyard, N., & Guilminot, E. (2019). Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation. *Heritage Science*, 42(7). doi:<https://doi.org/10.1186/s40494-019-0283-9>
- Wang, Q. (2007). An Investigation of Deterioration of Archaeological Iron, *Studies in Conservation*, 52:2, 125-134. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.2.125>
- Wang, Q., Dove, S., Shearman, F., Smirniou, M. (2008). Evaluation of methods of chloride ion concentration determination and effectiveness of desalination treatments using sodium hydroxide and alkaline sulphite solutions, *The Conservator*, 31:1, 67-74, DOI: 10.1080/01410096.2008.9995233.
- Watkinson, D. (2010). Preservation of Metallic Cultural Heritage. Em R. A. Cottis, & L. Shreir, Shreir's corrosion (Vol. 4, pp. 3307-3340). London: Elsevier.
- Watkinson, D., & Lewis, M. (2005). Desiccated Storage of Chloride-Contaminated Archaeological Iron Objects. *Studies in Conservation*, 50(4), 241-252. doi:10.1179/sic.2005.50.4.241
- Watkinson, D., Rimmer, M., & Emmerson, N. (2019). The Influence of Relative Humidity and Intrinsic Chloride on Post-excavation Corrosion Rates of Archaeological Wrought Iron. *Studies in Conservation*, 64, 456-471.
- Watkinson, D., Rimmer, M., & Kergourlay, F. (2013). Alkaline desalination techniques for archaeological iron. Em *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts* (pp. 407-433). Elsevier.

A.1 Registo Fotográfico Antes da Intervenção



P1



P2



P3



P4



P5



P6



P7



P8



P9



P10



P11



P12



P13



P14



P15

Figura A.1 – Conjunto de Pregos 1 a 15, antes da intervenção.

A.2 Registo Fotográfico Após Intervenção



P1



P2



P3



P4



P5



P6



P7



P8



P9



P10



P11



P12



P13



P14



P15

Figura A.2 - Conjunto de Pregos 1 a 15, após intervenção.

A.3 Resultados - DRX

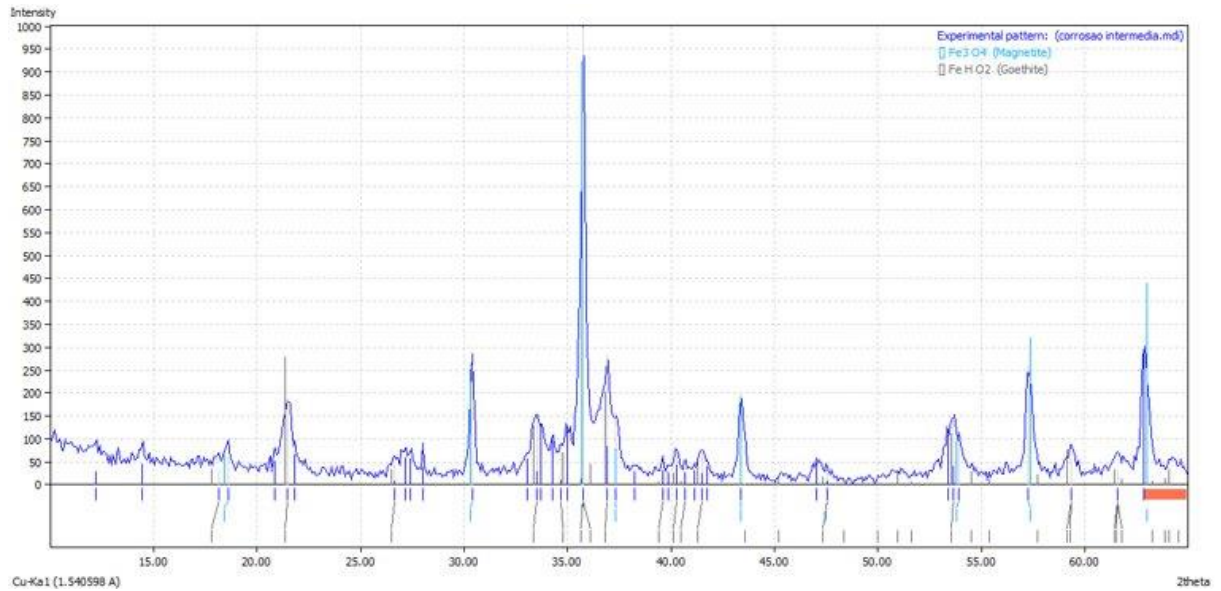


Figura A.3 – Difratoograma de DRX de amostra do produto de corrosão interna de cor castanho-escuro ou cinzento, com a identificação de magnetite (Fe_3O_4) (a azul-claro) e goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) (a cinzento).

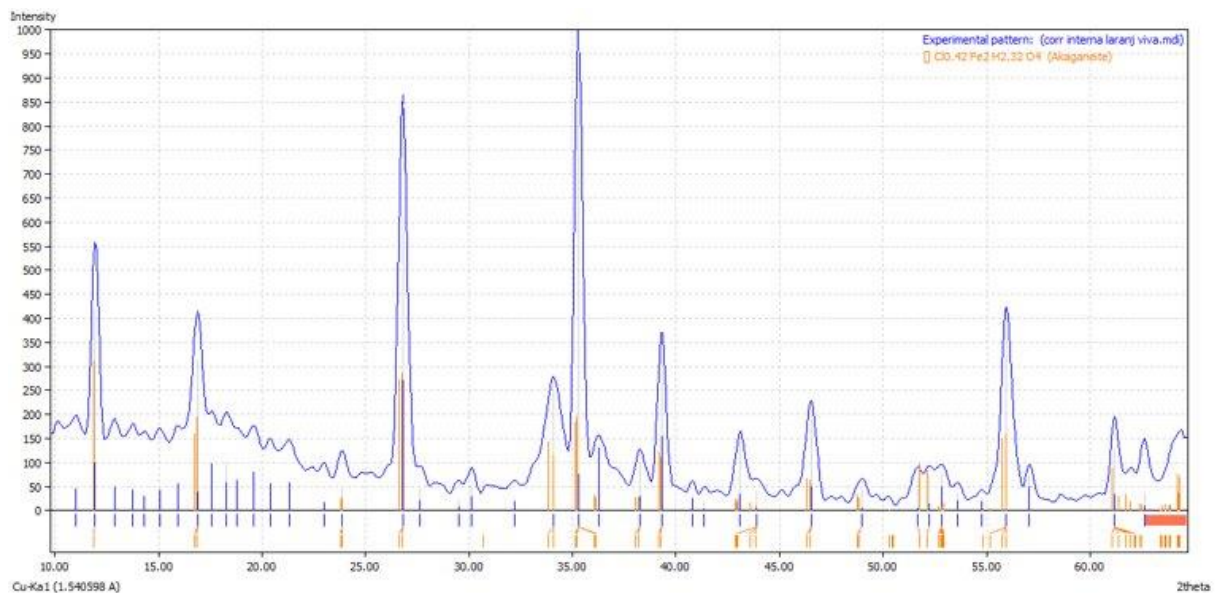


Figura A.4 – Difratoograma de DRX de amostra do produto de corrosão interna cor laranja vivo (área de destaque do pico), com a identificação de akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) (a amarelo).

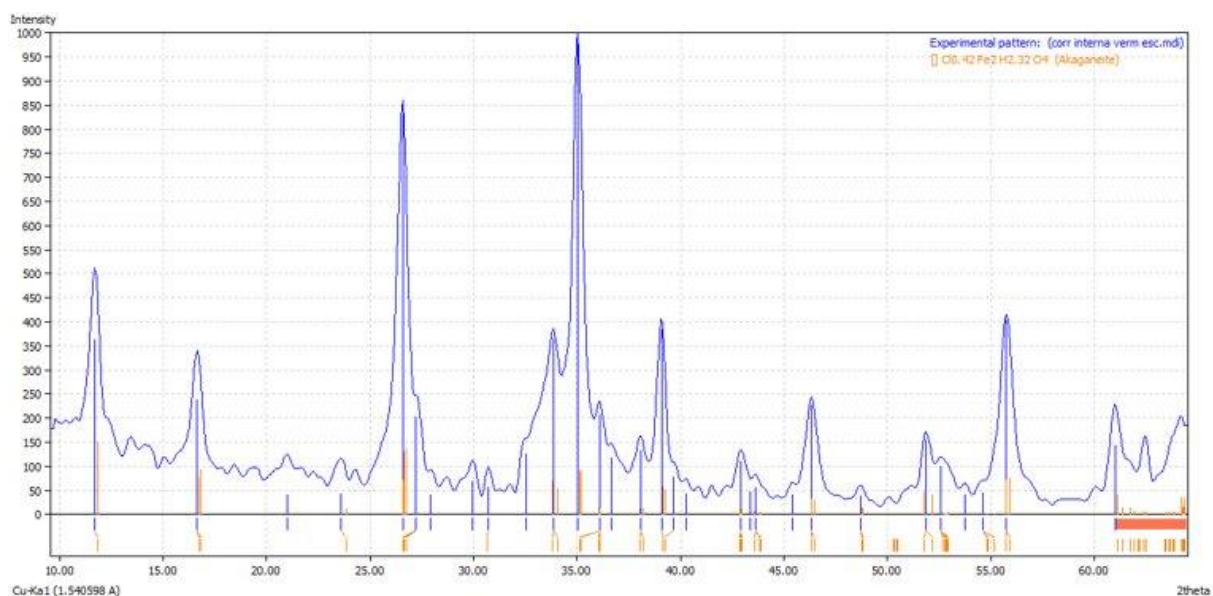


Figura A.5 – Difratoograma de DRX obtido de amostra do produto de corrosão interna de castanho avermelhado, com a identificação de akaganeite (β -FeOOH) (a amarelo).

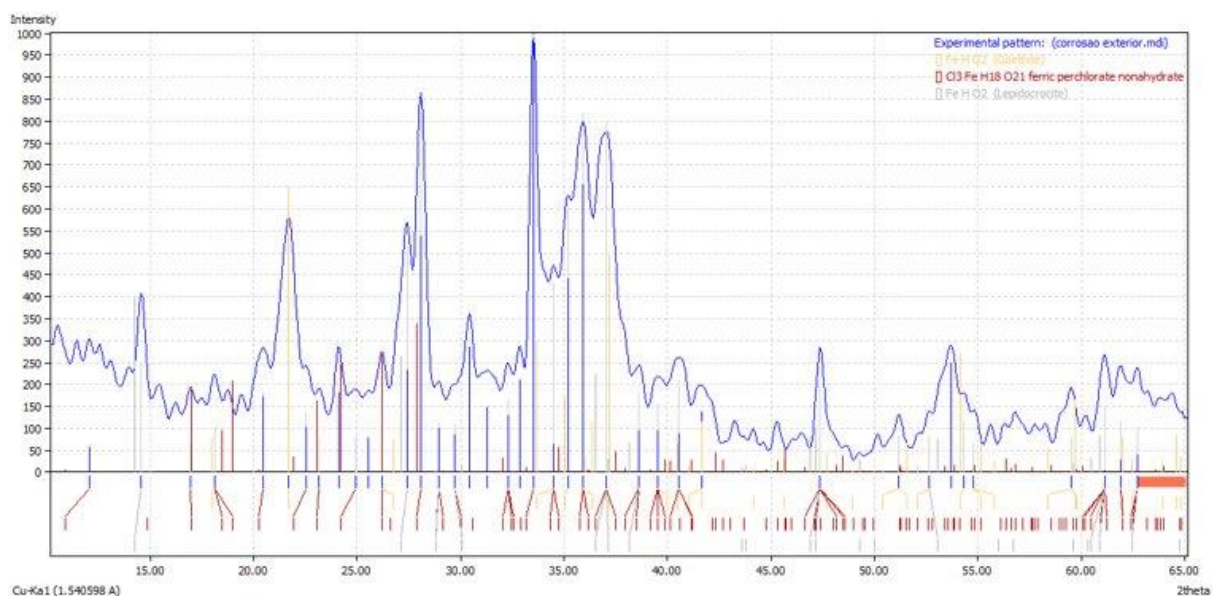


Figura A.6 – Difratoograma de DRX de amostra do produto de corrosão externa amarelado ou laranja, com a identificação de goethite (α -FeOOH) (a amarelo), cloreto de ferro hidratado ($\text{Cl}_3 \text{Fe H}_{18} \text{O}_{21}$) (a vermelho) e lepidocrocite (γ -FeOOH) (a cinzento).

A.4 Receitas e Preparação de soluções

Paraloid B-44

A resina PB-44 foi preparada em diferentes concentrações tendo por base as receitas de S. Koob (Koob, 2009; Koob, 2018). A concentração de 10% utilizada para consolidação pontual de fissuras ou como camada final de proteção, a 40 e a 70% para utilização nos ensaios de DSC e no caso da concentração a 40% utilizada também para a adesão dos destacamentos.

Paraloid B-44 a \approx 10% em acetona:

Pesar 81g (105ml) de acetona num frasco de vidro;

Pesar 12g de PB-44 numa gaze, fechar com um fio formando uma bola apertada;

Usar as pontas do fio, presas na rosca/tampa do frasco, de forma a submergir apenas a base da “boneca” de PB-44 na superfície da acetona ou no solvente utilizado;

Deixar o PB-44 dissolver totalmente, sem agitar;

Retirar a gaze após a dissolução da resina e mexer com uma vareta de vidro para homogeneizar.

Paraloid B-44 a \approx 40% e 70% em acetona:

Pesar 81g (105ml) de acetona num frasco de vidro;

Pesar 40g/70g de PB-44 numa gaze e fechar com um fio formando uma bola apertada;

Usar as pontas do fio, presas na rosca/tampa do frasco, de forma a submergir apenas a base da “boneca” de PB-44 na superfície da acetona ou no solvente utilizado;

Deixar o PB-44 dissolver totalmente, sem agitar;

Retirar a gaze após a dissolução da resina e mexer com uma vareta de vidro ou agitar o frasco cuidadosamente, em movimentos circulares, para homogeneizar;

Verter o adesivo para tubos / bisnagas de alumínio e fechar a extremidade, efetuando três dobras em harmónica, utilizando um alicate.

Ácido Nítrico

Preparação de solução de ácido nítrico a 30 % (v/v) (Selwyn, 2017):

Encher parcialmente o frasco volumétrico de 100 ml com água destilada;

Medir 43,48 ml de ácido nítrico concentrado (68-70% HNO_3) com uma proveta de 10 ml;

Transferir o ácido nítrico para o frasco volumétrico, **que já contém uma parte de água**;

Agitar para misturar;

Adicionar a restante água até perfazer 100 ml;

Armazenar a solução, de cerca de 0,8 M HNO_3 a 30 %, num frasco de vidro.

Preparação das amostras e medição da concentração de cloretos em solução

Kit de medição da concentração de cloretos Merk, MQuant Chloride Test 1.11106.001

Para cada medição foi recolhida uma amostra de 10 ml de solução, previamente preparada com a adição de 0,4 ml de peróxido de hidrogénio a 30%, de forma a anular a interferência de iões sulfito; 0,2 ml de ácido nítrico a 30% (previamente preparado, conforme descrito acima), para ajuste de pH; uma ponta de espátula de óxido de alumínio, de forma a garantir que todo o sulfito de sódio é oxidado; e 4 gotas de difosfato tetra sódico decahidratado a 5%, para eliminar a interferência de iões de Ferro (III).

Com a amostra já preparada e confirmado o valor de pH abaixo de 12, com tiras de medição de pH, eram transferidos de 5 ml de amostra, com pipeta graduada, para o recipiente do teste, previamente enxaguado com uma parte da amostra preparada.

Seguindo as indicações do procedimento do kit, eram adicionadas 2 gotas do reagente de teste Cl-1, seguido do número de gotas necessárias do reagente Cl-2, até que a solução passasse a amarelo, e por último adicionava-se lentamente o reagente Cl-3, correspondente à solução de titulação, através da pipeta de titulação, até que a solução passasse de amarelo para azul ou violeta.



2024

SALOMÉ SEQUEIRA

CONSERVAÇÃO DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS EM FERRO: CONTRIBUTOS PARA A ELABORAÇÃO DE
UM PROTOCOLO DE INTERVENÇÃO ADAPTADO AO MUSEU DA AMADORA