

A coleção científica do Museu do ISEP: as Pilhas de Grenet e Leclanché

The scientific collection of ISEP Museum: Grenet and Leclanché cells

GUILHERMINA CADECO^{1,2a}
PATRÍCIA COSTA¹
BRUNO B. CAMPOS^{3,4}
MANUEL ALGARRA⁵
**MARIA VALLE MARTÍNEZ
DE YUSO**^{5,6}
PATRÍCIA R. MOREIRA^{3,4}
PAULO SILVA⁷
EDUARDA VIEIRA³

1. Museu do Instituto Superior de Engenharia do Porto – Instituto Politécnico do Porto, Portugal
2. Escola das Artes da Universidade Católica Portuguesa, Portugal
3. Centro de Investigação em Ciência e Tecnologia das Artes (CITAR), Escola das Artes, Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal
4. Centro de Biotecnologia e Química Fina (CBQF), Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal
5. Departamento de Química Inorgânica, Faculdade de Ciências, Universidade de Málaga, Espanha
6. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Lab. Service to Support Research Building (SCAI), Universidade de Málaga, Espanha
7. Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial do Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Portugal

* rios.cadeco@gmail.com

Resumo

O Museu do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), criado em 1999, guarda a memória do ensino industrial da segunda metade do século XIX. Um ensino muito direcionado para a prática do conhecimento que recorria a modelos e instrumentos como metodologia. O acervo museológico é constituído por três grandes coleções: objetos, estampas/desenhos e fotografias, num total de 10000 peças, aproximadamente. A complexidade desta coleção devido à sua variedade tipológica, gera desafios vários de gestão e conservação. De momento, a principal preocupação centra-se nos objetos porque, para além de serem o maior núcleo da coleção, representam a parcela que ainda não sofreu intervenção especializada, como aconteceu com o Arquivo Histórico. A exemplo disto, as pilhas de Grenet e de Leclanché são dois casos de estudo que demonstram a necessidade proeminente de serem intervencionadas. Este artigo apresenta uma contextualização histórica das pilhas, a sua composição e o estado de conservação dos seus materiais constituintes. Os resultados obtidos servirão para determinar as futuras abordagens de conservação e restauro.

Abstract

ISEP Museum was founded in 1999. It stores the memory of industrial school dated from the second half of 19th century. The education, at that time, was very practical and the methodology was based on models and tools. The collections are formed by three main typological groups: objects, prints/drawings and photos, a total of about 10.000 pieces. The complexity of this collection causes multiple challenges concerning to conservation and management subjects. Recently, the main concern focus on the objects, because the lack of technical interventions by specialists. For instance, the Grenet and Leclanché cells are two case studies that show the prominent need of a technical intervention. This article presents a historical contextualization of cells, their composition and the conservation state of their constituent materials. The obtained results will attend to clarify further conservation and restoration approaches.

PALAVRAS-CHAVE

Coleções científicas
Museu do ISEP
Eletroquímica
Pilha de Grenet
Pilha de Leclanché
Conservação

KEYWORDS

Scientific collections
ISEP Museum
Electrochemistry
Grenet cell
Leclanché cell
Conservation

Enquadramento histórico

O século XIX foi determinante para a consolidação e crescimento da evolução tecnológica. A industrialização iniciou-se em Inglaterra e nos países do Norte da Europa e a sua repercussão refletiu-se nos restantes países num processo que foi heterogéneo e com diferentes ritmos de adaptação a uma nova realidade. Portugal passava uma fase de declínio após as guerras napoleónicas e a perda da grande colónia, o Brasil. Precisava urgentemente duma renovação a nível económico e existiram algumas iniciativas do Estado neste sentido. Tiveram, no entanto, um carácter intermitente, pouco consolidadas e aplicadas apenas a algumas áreas da indústria [1]. Associada a esta questão, era necessário atrair especialistas do exterior para implementar e ensinar novos ofícios, mas rapidamente se concluiu que mesmo tendo especialistas nos cargos de poder e com vontade de modernizar a indústria, se não houvesse mão de obra especializada e disponível para aceitar a modernização, não se conseguiria implementar a industrialização com sucesso. Assim, e partindo desta perspetiva, que tem por base a instrução da mão de obra especializada, há uma instituição de cariz privado, a Associação Industrial Portuense, que toma a dianteira desta iniciativa de forma mais convicta em novembro de 1852. Era imperativo tornar a indústria nacional mais competitiva [2].

Assim, o ensino de mão de obra qualificado era direcionado para as necessidades específicas de Portugal, de forma a corresponder às exigências da nossa indústria nacional, dos operários e adaptá-la à realidade portuguesa em concreto [3]. O impacto e a adesão desta iniciativa foram de tal forma notórias que se tornou evidente a necessidade de se transferir uma iniciativa privada, para uma gestão estatal. O ensino precisava de passar a ser algo mais prático e técnico do que teórico. Assim, em dezembro de 1852 foi fundada a “(...) Escola Industrial do Porto – uma das duas escolas que integram a primeira estrutura de ensino industrial criada pelo Decreto de 30 de Dezembro daquele ano, assinado pelo então Ministro do Trabalho Fontes Pereira de Melo (...)” [4]. Esta escola partilhou inicialmente as instalações da Academia Polytechnica, de carácter proeminentemente academicista e que deu origem à atual Universidade do Porto. Em 1864 alterou o nome para Instituto Industrial do Porto e em 1886 acumulou o ensino comercial passando a designar-se Instituto Industrial e Comercial do Porto até 1933, ano em que foi instalado em instalações próprias (na Rua do Breiner), passando novamente a Instituto Industrial do Porto. Em 1968 muda-se para as atuais instalações na Rua de S. Tomé e passa a Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) em 1974 [5-6].

O Museu do ISEP

Para que o ensino pudesse ter um carácter mais prático e técnico, sob o lema “*saber fazer*”, houve um investimento

considerável para a época de forma a equipar e manter atualizados os gabinetes e laboratórios auxiliares de ensino. O espólio (adquirido na maioria durante o século XIX e princípios do século XX) é proveniente destes estabelecimentos auxiliares de ensino. O ensino nesta instituição tinha por base as engenharias tradicionais (física, química, mecânica, construção civil, mineralogia e eletrotécnica) [6]. O Museu do ISEP, cujo primeiro nome foi Museu Parada Leitão em homenagem ao primeiro diretor interino da Escola, é herdeiro destes equipamentos e instrumentos que acompanharam as diferentes mudanças de espaço físico e cuja maioria se mantém reunida.

A origem do museu está ligada à exposição “Memórias da Physica”, inaugurada a 2 de novembro de 1998 que contou com cerca de 170 peças. Esta exposição foi criada devido à necessidade de se preservar e divulgar instrumentos e equipamentos que constituem atualmente o acervo do museu. Para esta exposição houve uma intervenção nas peças efetuada pelos professores João Neves Pinto e Alexandra Agra Amorim, com um objetivo meramente estético [4].

O museu tem como objetivo dar continuidade à função das peças, ou seja, educar e instruir. Como museu associado a uma instituição de ensino superior, tem como mais valia pedagógica “(...) a observação directa dos objectivos, mesmo tratando-se de réplicas dos originais, e o seu próprio manuseamento.” (...) “Os visitantes têm a oportunidade de constatar que, afinal, aprender ciência não é forçosamente aplicar fórmulas e elaborar equações, mas sim experimentar conceitos.” [6].

Associado ao museu, está o Arquivo Histórico, que possui toda a documentação administrativa relativa ao funcionamento do Instituto desde a sua origem. Deste arquivo fazem parte documentos como cartas, atas, matrículas, folhas de presença e pagamento de funcionários e lentes, tal como os meios de avaliação dos alunos, por exemplo, relatórios de estágio, provas de avaliação, desenhos dos órgãos de máquinas entre muitos outros.

Existe ainda todo um conjunto de material de apoio ao ensino impresso como manuais, publicações e catálogos da época, que estão relacionados com o ensino das aulas em concreto ou com os equipamentos e instrumentos.

A coleção

O acervo museológico é constituído por três grandes coleções: 1) objetos, 2) estampas e desenhos e 3) fotografias, num total de aproximadamente 10000 peças [7].

Os objetos da coleção reúnem em si mesmos várias outras coleções, diretamente relacionadas com as áreas das engenharias Civil, Minas, Metalurgia, Mecânica, Eletrotécnica, Desenho, Mineralogia, Geologia e Paleontologia bem como Química, Física, Matemática e Topografia.

Embora o acervo no seu conjunto tenha vindo a aumentar, apenas engloba artigos que tenham uma relação direta com

o ISEP ou com o antigo Instituto Industrial e Comercial, como por exemplo, instrumentos que foram utilizados nos estabelecimentos de ensino prático (laboratórios e gabinetes), ou que foram usados por professores ou alunos em contexto de sala de aula.

Estudos de Caso

Dentro de toda a coleção, optou-se por escolher algumas peças que se destacavam tanto pelo avançado estado de degradação que apresentavam, como pelo questionamento que levantavam em relação ao potencial impacto negativo que poderiam ter, ou não, no ambiente em que se situam.

Os dois casos apresentados foram escolhidos pelo seu avançado estado de degradação e pelo potencial nocivo que sugeriam ter através da possível libertação de agentes químicos, que poderiam interferir com as restantes peças acondicionadas na reserva.

Os casos de estudo escolhidos são:

- Pilha de Grenet (**Figura 1**): a pilha de Grenet foi inventada em 1850 por um operário francês e patenteada em 1859 [4]. É composta por um frasco de vidro (V) em forma de balão, pé redondo, cujo colo alto e largo possui um disco isolante em ebonite (E) onde estão fixas duas lâminas de carvão (C). Entre as duas lâminas, existe uma placa constituída por uma amálgama de zinco (Z). A encimar o disco há ainda dois ligadores que fazem passar a corrente e o ligador do centro (T), que está preso à placa de zinco, serve apenas para a mergulhar ou retirar do eletrólito quando não em uso [8]. O interior contém uma solução (L) com 5 % (m/v) de dicromato de potássio e 10 % (v/v)

de ácido sulfúrico [4, 9-11]. Apresenta tamanho variável (desde ¼ de litro a 2 litros) e três ou cinco elementos (duas barras de carvão e uma de zinco ou três barras de carvão e duas de zinco) [12]. Esta pilha tinha a desvantagem de ir perdendo o eletrólito (evaporação), que levava a uma diminuição na produção de energia, mas era considerada muito eficiente e rápida.

“Ces couples se composent d’un vase extérieur en verre en forme de bouteille, de deux lames de charbon CC et d’un zinc mobile Z qu’on peut plonger plus ou moins dans le liquide ou retirer tout à fait à l’aide de la tige T.

Les couples au bichromate de potasse sont très-précieux pour toutes les expériences de peu de durée qui demandent de grandes quantités d’électricité; elles sont très-propres et ne donnent lieu à aucune émanation. Le liquide excitateur s’emploie pur ou étendu d’eau; il est formé de 1 litre d’eau saturée de bichromate de potasse auquel on a ajouté 200 grammes d’acide sulfurique. On peut aussi ajouter 4 ou 5 grammes de bisulfate de mercure par litre, afin d’entretenir les zincs bien amalgamés et d’éviter ainsi leur usure. (...)” [13].

- Pilha de Leclanché (**Figura 2**): foi inventada pelo francês Georges Leclanché em 1868, onde a corrente elétrica é gerada por uma reação química [4]. É composta por um frasco de vidro quadrado, com um gargalo largo de forma circular. No interior existe uma amálgama de zinco em forma de barra cilíndrica e um vaso poroso que encerra uma barra de carvão das retortas encimado por um ligador metálico [4, 9-11]. Este formato é o mais antigo. Posteriormente, o vaso cerâmico vai sendo substituído por um de resina e foi este o modelo que deu origem às pilhas atuais. “Ce couple se compose d’un vase extérieur en verre, d’un

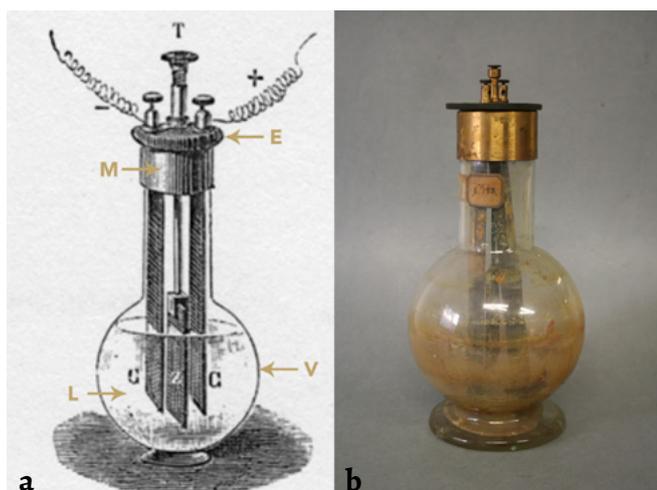


Figura 1. Pilha de Grenet: a) V – frasco de vidro, semelhante a uma garrafa, L – líquido no interior que corresponde a 1 litro de água saturada com dicromato de potássio e 200 gramas de ácido sulfúrico, C – 2 placas de carvão, Z – placa de zinco que está fixa a T – que corresponde a um terminal que permite mergulhar ou retirar a placa de zinco do contacto com o líquido, M – acabamento em metal (latão) encimada por um suporte de ebonite, E – que serve como isolante e por fim os ligadores metálicos em latão (gravura retirada de <http://campanelli.fulminati.org/pile-2/>); b) objeto do Museu do ISEP (MPL4060OBJ).

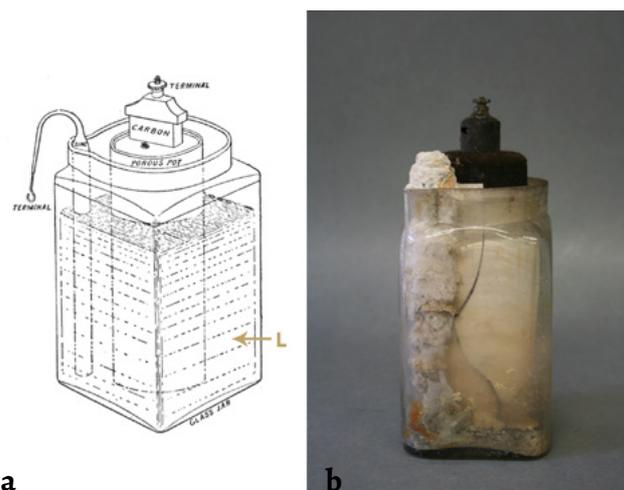


Figura 2. Pilha de Leclanché: a) **Glass jar**, frasco em vidro que no seu interior possui uma solução concentrada (L) de cloreto de amónio, uma barra de zinco (**zinc**) num dos extremos e no centro uma barra de carvão (**carbon**) envolta numa amálgama de dióxido de manganês comprimida no interior de um cilindro cerâmico (**porous pot**) encimada por um ligador em ebonite e um terminal em latão (gravura retirada de <http://campanelli.fulminati.org/pile-2/>); b) objeto do Museu do ISEP.

bâton ou d'une lame de zinc, d'un prisme de charbon entouré d'un mélange de peroxyde de manganèse et de coke concassé en grains de la grosseur d'un grain de blé. Ce mélange est enfermé dans un vase poreux, ou simplement comprimé et aggloméré autour du prisme de charbon à l'aide d'un ciment spécial. Les couples qui n'ont pas de vase poreux sont de beaucoup préférables aux autres; ils sont plus énergiques et plus constants sous un même volume. La pile se charge en versant dans le vase extérieur une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, jusqu'aux deux tiers de sa hauteur environ.

Au moment où l'on ferme le circuit, on obtient la réaction suivante: l'eau est décomposée, l'oxygène de l'eau et le chlore se portent au pôle négatif (zinc) pour former de l'oxychlorure de zinc; tandis qu'au pôle positif, il reste en présence du peroxyde de manganèse et de l'ammonium, corps instable et combustible qui réduit le peroxyde à l'état de sesquioxido en fournissant de l'eau et de l'ammoniaque libre. Cette ammoniaque est, à son tour, en partie dissoute, et vient avec l'oxychlorure de zinc, par une réaction secondaire, former des sels doubles. Nous n'avons pas ici à nous occuper de cette dernière action chimique, quoique intéressante.

Pour obtenir de bons résultats, certaines précautions sont à prendre: Il faut avoir soin de choisir un peroxyde de manganèse pur et bon conducteur de l'électricité; le meilleur est connu sous la dénomination de manganèse aiguillé; la dissolution de sel ammoniac doit toujours être employée concentrée. En mettant dans le vase un excès de sel, il entre en dissolution au fur et à mesure de l'usage." [13].

Ambas as pilhas são aperfeiçoamentos da pilha de Volta [4] e a sua função é a produção de energia elétrica. Este processo decorre de uma reação, irreversível, com um tempo de vida útil que se prolonga até ao consumo total de um dos elementos. A partir deste momento não é possível regenerar a pilha, a não ser que se faça a substituição do elemento consumido. Todos os exemplares escolhidos como objeto de estudo, encontram-se desativados e os materiais constituintes aparentam uma fase adiantada de degradação, provavelmente devido ao desgaste químico das pilhas e manuseamento/acondicionamento indevidos.

Identificação de materiais

Nos manuais técnicos [9-11] e nos catálogos [8, 12-13] fornecidos pelas empresas da época, é feita a descrição das pilhas, a sua constituição e diferentes tamanhos e formatos. No entanto, tornou-se imperativo confirmar estas informações e, conseqüentemente, averiguar o estado de degradação em que os materiais se encontram. Desta forma, recorreu-se a três técnicas de análise química, tais como Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF), Espectroscopia de

Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios X (XPS).

Métodos analíticos

A primeira técnica utilizada foi a XRF. É uma técnica elementar, semi-quantitativa, que nos permite analisar superfícies metálicas e não metálicas *in situ* e *ex situ*. Neste caso, utilizou-se o espectrómetro portátil Thermo Scientific NITON XL3t – 900 GOLDD (*Geometrically Optimized large Drift Detector*) equipado com um alvo de prata (Ag) e um detetor SDD (*Silicon Drift Detector*) de 25 mm² com uma resolução de 145 eV. As áreas de interesse foram localizadas com câmara de cor integrada CCD e um colimador integrado de 3 mm. Os pontos de amostragem foram analisados em triplicado, usando o modo de minas, durante um período total de 180 segundos. A informação obtida pelo XRF portátil é posteriormente descarregada através do *software* Standar Thermo Scientific Niton Data Transfer (NDT).

Para a análise, tal como foi referido anteriormente, utilizaram-se dois métodos: (1) *in situ*, direcionando o XRF portátil para a superfície a analisar (que deve ser o mais plana possível); e (2) *ex situ*, que implicou a recolha da amostra e posterior moagem com um almofariz para homogeneização do tamanho das partículas. Colocação da amostra homogeneizada num recipiente preenchido com algodão, papel-filtro e selado com um filme de polipropileno de 6,5 µm (1/4 mil).

Para as análises de FTIR utilizou-se um espectrofotómetro da marca Thermo Electron Corporation, Nicolet 6700, controlado através do *Software* Omnic 8.

As amostras foram trituradas e misturadas com brometo de potássio (1 mg de amostra com 200 mg de KBr) para produzir pastilhas, que foram analisadas diretamente. Os espectros foram recolhidos entre 4000 e 400 cm⁻¹ e para cada análise foram efetuados 16 varrimentos.

Por fim, para as análises por XPS, foi utilizado o espectrómetro Physical Electronics PHI 5701, com uma radiação Al K α não monocromática (300 W, 15 kV, $h\nu = 1486.6$ eV), como fonte de excitação. Os espectros foram registados por um analisador hemisférico concêntrico num ângulo de 45°, operando no modo de energia de passagem constante a 25,9 eV, utilizando uma área de análise de 720 mm de diâmetro. Nestas condições a linha Au 4f_{7/2} foi registada com 1,16 eV FWHM a uma energia de ligação de 84,0 eV. A escala de energia do espectrómetro foi calibrada utilizando as linhas de fotoeletrões Cu 2p_{3/2}, Ag 3d_{5/2} e Au 4f_{7/2} em 932,7, 368,3 e 84,0 eV, respetivamente. A referência de carga foi feita contra carbono adventício (C1s 284,8 eV). As amostras foram colocadas num porta-amostras sem fita adesiva e mantidas durante a noite em alto vácuo na câmara de preparação antes de serem transferidas para a câmara de análise do espectrómetro. Cada região foi analisada com vários varrimentos até que fosse observada uma boa relação sinal-ruído. A pressão da câmara de análise foi mantida abaixo de 10⁻⁹ Torr. A análise dos dados foi efetuada no *software*

PHI ACCESS ESCA-V6.0 F. Os espectros registados foram ajustados com curvas de Gauss-Lorentz para determinar com mais precisão a energia de ligação dos diferentes níveis do núcleo do elemento. A precisão dos valores de energia de ligação (BE's) estava dentro de $\pm 0,1$ eV.

Materiais constituintes das pilhas

A metodologia de análise química teve em consideração o atual estado de degradação dos materiais e a recolha de amostras foi efetuada de forma o menos invasivo possível. A XRF foi utilizada para analisar as superfícies lisas *in situ* (Figuras 3 e 4) e nos outros casos foram recolhidas amostras, de forma minuciosa, para posterior análise.

Os resultados obtidos por XRF estão discriminados nas Tabelas 1 e 2. Perante os resultados obtidos é possível comprovar a composição dos materiais listados em manuais técnicos e catálogos. No caso da pilha de Grenet (ver Tabela 1), observa-se que os sais formados no seu interior (Figura 3a) são constituídos por Cr (28,4 %) e K (23,1 %), ambos representativos do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), as percentagens obtidas foram inferiores às estequiométricas o que indica a presença de outros elementos para além dos que constituem o dicromato de potássio. Na análise da placa (ver Figura 3d), nas amostras Crv1 (3,3 % Cr; 2,4 % K) e Crv2 (2,6 % Cr; 1,1 % K) observa a presença dos elementos constituintes do dicromato de potássio e que ocorrem por evaporação do solvente aquoso

e cristalização de sais nas superfícies. Também se observa a presença de enxofre (2 % S) na amostra Crv1, podendo ser indicativo de vestígios residuais de ácido sulfúrico (H_2SO_4), constituinte típico neste tipo de pilhas. O mesmo ocorre no ponto de amostragem representado na Figura 3c, onde é possível identificar o Zn (32,8 %), característico da barra de zinco, conjuntamente com os elementos constituintes dos depósitos de dicromato de potássio (25,4 % Cr; 8,8 % K). Outra comprovação ocorreu na identificação da componente metálica da pilha (amostra Br1 ver Figura 3b) que é constituída por Zn (32,7 %) e Cu (49 %), ambos elementos identificativos do latão. Em relação à amostra Eb1 (ver Figura 3b) não é possível identificar os elementos característicos do que se pensa ser ebonite, tais como carbono e oxigénio, devido às limitações de deteção do equipamento de XRF.

No que concerne à pilha de Leclanché (resultados obtidos por XRF na Tabela 2), é possível observar uma grande quantidade de sais (Figura 4b) no interior do involucro vítreo e à superfície de determinados materiais. Os resultados da amostra PLb1 comprovam a composição da solução eletrolítica através dos elementos Zn (42,0 %) e Cl (21,4 %), indicando a presença de cloreto de zinco e cloreto de amónio nas soluções iónicas originais. A amostra representada na Figura 4d (aparentemente uma resina) não foi possível identificar pela mesma razão da amostra Eb1 (Figura 3b).



Figura 3. Pontos de amostragem na pilha de Grenet para análise. A seta representada na figura (a) indica que a amostra recolhida no interior do involucro de vidro. Esta amostra foi analisada por FTIR. As figuras (b), (c) e (d) representam os pontos de amostragem utilizando o equipamento portátil de XRF e cujos resultados se encontram na Tabela 1.

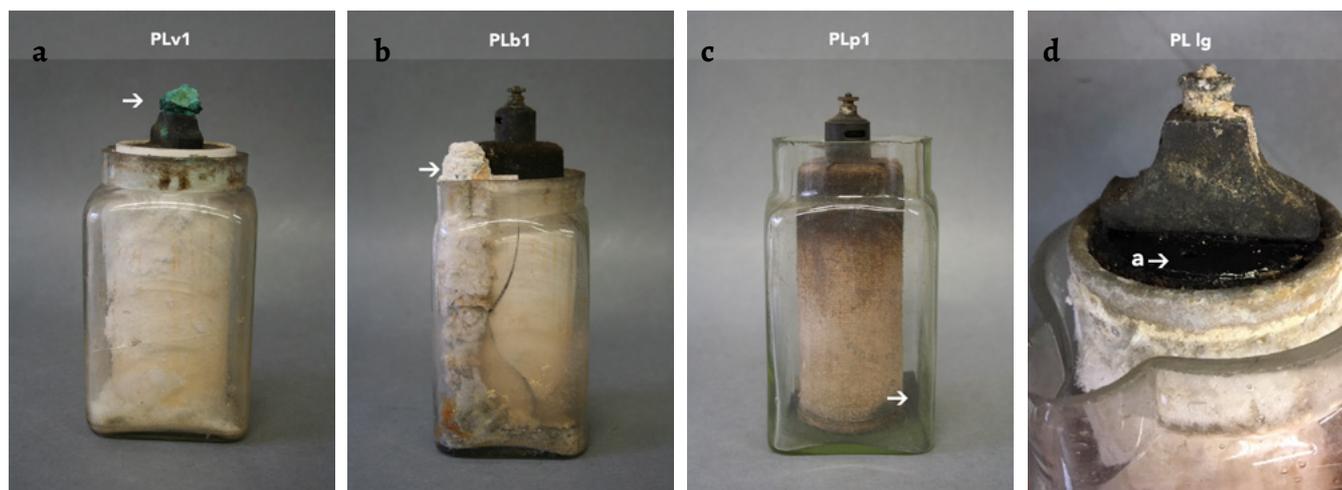


Figura 4. Pontos de amostragem em várias pilhas de Leclanché para análise. As figuras (a), (b) e (c) representam as recolhas de amostra que foram analisadas em XRF. O ponto de amostragem representado em (a) foi ainda analisado por FTIR e XPS e o ponto representado em (c) foi analisado por XPS. O ponto de amostragem representado em (d) foi analisado com o analisador portátil de XRF.

Tabela 1. Resultados de XRF (semi-quantificação) dos pontos de amostragem da Pilha de Grenet. Os valores encontram-se normalizados a 100 % (percentagem em peso). Apresentam-se os elementos cujas percentagens tenham valores superiores a 0,1 %.

Elementos	PG_c1	Eb1	Br1	Zn1	Crv1	Crv2
Bal*	45,6	95,9	14,5	23,8	91,2	93,5
Sn	-	-	0,1	-	-	-
Cd	-	-	-	0,1	-	-
Pb	-	0,1	0,5	4,1	-	-
W	-	-	-	3,3	-	-
Zn	1,4	0,4	32,7	32,8	0,1	-
Cu	-	-	49	-	-	-
Ni	-	-	0,3	-	-	-
Fe	-	0,4	0,2	0,2	0,5	0,2
Cr	28,4	0,3	-	25,4	3,3	2,6
Ca	-	0,3	0,2	-	0,4	-
K	23,1	-	0,2	8,8	2,4	1,1
Al	-	0,1	-	-	0,2	-
Si	-	1	0,5	0,2	0,7	0,3
Cl	-	0,1	0,8	0,1	-	-
S	1	1,1	0,8	0,7	1,1	2

(-) < LOD, abaixo do limite de deteção.

(*) Balanço, representa os elementos leves da amostra que não foram considerados para a semi-quantificação.

As amostras representadas nas Figuras 4a e 4c foram alvo de uma análise mais detalhada por FTIR e XPS porque a primeira ocorre como resultado da corrosão do cobre e a segunda surge como necessidade do estudo de preservação da grafite, apesar dos materiais gráficos terem uma elevada resistência à corrosão química.

Tabela 2. Resultados de XRF (semi-quantificação) dos pontos de amostragem da Pilha de Leclanché. Os valores encontram-se normalizados a 100 % (percentagem em peso). Apresentam-se os elementos cujas percentagens tenham valores superiores a 0,1 %.

Elementos	PLv1	PLb1	PLp1	PLlg
Bal*	32	34,3	65,3	92,5
Sn	0,4	0,7	-	-
Pb	0,9	0,1	-	-
Zn	16	42,0	2,4	0,2
Cu	33,1	-	-	-
Fe	0,5	-	0,8	-
Mn	-	-	25,4	-
Ca	0,2	-	-	0,1
K	-	-	-	5,1
Si	0,3	0,3	1	0,9
Cl	16	21,4	2,2	0,7
S	0,5	0,9	2,1	0,3
Ba	-	-	0,2	-

(-) < LOD, abaixo do limite de deteção.

(*) Balanço, representa os elementos leves da amostra que não foram considerados para a semi-quantificação.

Estado de oxidação dos materiais

Caracterização do produto de corrosão verde

As pilhas em estudo demonstram a necessidade de serem intervencionadas devido ao seu atual estado de conservação. Foram identificados numa das pilhas de Leclanché produtos de corrosão provenientes da degradação do latão (Figura 4a). De tonalidade esverdeada clara, com aspeto pulverulento, mas compacto. Deste modo, procedeu-se à minuciosa recolha do produto de corrosão esverdeado e efetuou-se uma análise da amostra por FTIR (Figura 5).

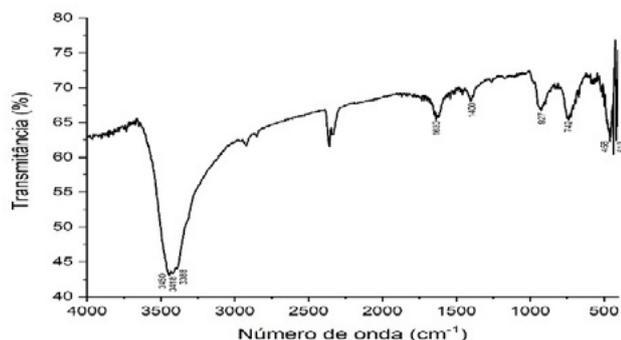


Figura 5. Espectro FTIR do produto de corrosão esverdeado (Figura 4a).

Para a mesma amostra foi também efetuada uma análise por XRF (Tabela 2) onde foram identificados três elementos com percentagens acima dos 10 %, entre eles o zinco (16 %), o cobre (33,1 %) e o cloro (16 %). Em relação ao espectro FTIR foi possível identificar o estiramento do grupo -OH entre os 3450-3388 cm^{-1} . Os números de onda 1630 cm^{-1} e 742 cm^{-1} indicam a presença moléculas de água com deformações angulares no plano (dobramento angular e balanço, respetivamente). As bandas de transmissão entre os 1660-1550 cm^{-1} , 1450-1400 cm^{-1} e 950-920 cm^{-1} podem indicar a presença de grupos $-\text{CO}_3$ (carbonato). Finalmente, os picos que surgem a números de onda de 458 cm^{-1} e 410 cm^{-1} podem ser o resultado de modos vibracionais correspondentes ao estiramento do Cu-O e Cu-Cl, respetivamente [15].

A esta amostra foi também efetuada a análise por XPS e na Figura 6a indicam-se todos os elementos detetados e sua

concentração: C 1s (42,01 %); O 1s (29,56 %); Cl 2p (13,19 %); Cu 2p_{3/2} (8,11 %) e Zn 2p_{3/2} (7,14 %). Depois da análise de alta resolução dos elementos encontrados, obteve-se o sinal do C1s que após deconvolução se divide em 4 componentes: o sinal a 284,71 eV (75,07 %) atribuída a ligações C-C/C-H; a 286,24 eV (15,67 %) atribuída às ligações éteres, álcoois (C-O); a 288,16 eV (5,55 %) aos grupos carbonilos C=O e ao sinal a 289,17 eV (3,71 %) correspondente aos grupos carboxilatos O-C=O (Figura 6b). Ao contrário do XRF, o XPS é uma técnica quantitativa de análise superficial (até 10 nm). O resultado obtido para a percentagem de C 1s, pode aparentar ser muito superior ao esperado. No entanto, a possível explicação deste resultado pode assentar na contaminação da amostra por se tratar de uma amostra recolhida em pilhas envelhecidas e acondicionadas sem nenhum tipo de cuidado especial. Na literatura, pode-se encontrar referências sobre a contaminação de amostras expostas ao ar, resultando em percentagens superiores ao esperado em relação ao carbono adventício [14]. O sinal correspondente ao Zn a 1022,23 eV é compatível com o sinal de um óxido de zinco (ZnO) (Figura 6c), como demonstra o sinal Auger a 985 eV (Figura 6d). Tratando-se de um produto de corrosão formado na superfície do latão, verificou-se que o Cu se encontra na forma oxidada Cu (II), como comprova a Figura 6e, a 935 eV que é atribuído ao sinal Cu 2p_{3/2}.

Perante os resultados obtidos pelo FTIR e XPS pode-se concluir que o produto de corrosão verde poderá ser constituído por uma complexidade de compostos de cobre oxidados tais como a malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) e/ou eriochalcite ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [15-18].

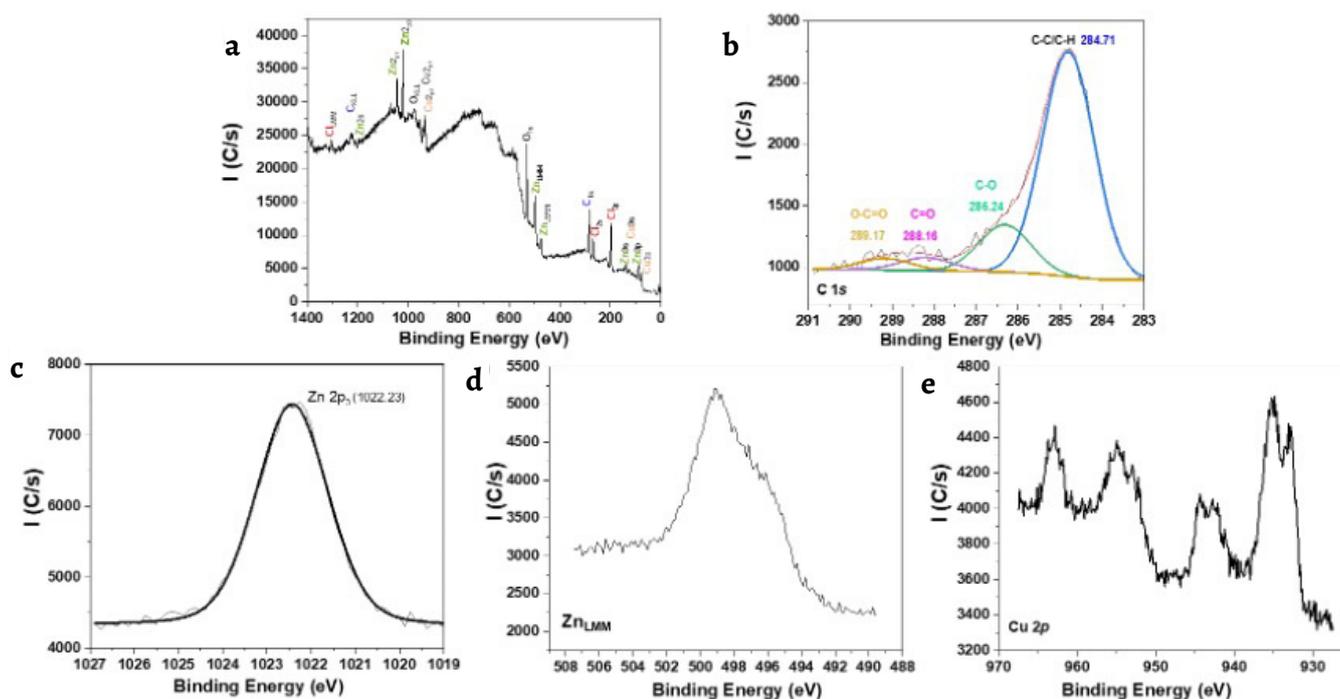


Figura 6. Espectro XPS geral da amostra PL_v1 (a); Espectro de elevada resolução do C 1s (b); Zn 2p (c); Espectro Auger ZnLMM do elemento Zn, (d); Espectro de elevada resolução do Cu 2p (e).

Análise do estado de oxidação da grafite

Na pilha de Leclanché foi analisado o estado de oxidação da grafite por XPS. Esta técnica serviu também para suprimir a limitação da análise feita por XRF, dado que o XRF não apresenta resultados qualitativos para elementos leves tais como carbono, azoto e oxigénio. O XPS trata-se de uma técnica orientada para a caracterização química de superfícies (até 10 nm). No entanto, a amostra analisada foi previamente homogeneizada, garantindo desta forma uma maior representatividade dos resultados obtidos. A Figura 7 representa o espectro geral, onde se observam todos os elementos detetados e a sua respetiva concentração: C 1s (60,79 %); N 1s (3,33 %); O 1s (29,56 %); Si 2p (2,71 %); Cl 2p (3,25 %); Mn 2p (1,56 %) e Zn 2p (4,49 %). Este resultado demonstra a presença de elementos químicos exógenos à génese da grafite tais como o cloro e o azoto provenientes da solução eletrolítica de cloreto de amónio. O manganês através do cátodo de dióxido de manganês e o zinco proveniente do involucro anódico de zinco. Depois da análise de alta resolução dos elementos encontrados, procedeu-se à deconvolução do sinal obtido para o C1s em 4 componentes: (i) o sinal a 284,69 eV (73,71 %) atribuída a ligações C-C/C-H; (ii) a 286,33 eV (15,98 %) relativa a grupos funcionais éteres, álcoois C-O; (iii) a 287,95 eV (6,36 %) correspondente aos carbonilos C=O; e (iv) o sinal a 289,50 eV (3,95 %) atribuída aos grupo carboxilato O-C=O (Figura 6a). Estes resultados corroboram com a composição química da grafite. Em comparação com grafite oxidada, pode-se encontrar na literatura [19] uma razão próxima de 1:1 em relação ao núcleo grafítico (C-C/C-H) e a soma dos carbonos oxidados (C-O, C=O e O-C=O). Neste caso observa-se que essa razão se situa próxima de 3:1, indicando uma boa preservação da grafite utilizada na pilha. O sinal correspondente ao Mn 2p_{3/2} a 642,1 eV é compatível com o estado de oxidação do MnO₂. O sinal correspondente ao Zn 2p_{3/2} a 1022,1 eV é compatível com um óxido (ZnO) e que pode ser comprovada pelo sinal de Auger a 987,5 eV (Zn_{LMM}). O sinal correspondente ao N1s a 400,4 eV é coerente com a solução eletrolítica de cloreto de amónio. O sinal do Si2p a 103,0 eV indica a presença de SiO₂ que pode ser entendido como um subproduto da síntese da grafite a partir da combustão de biomassa [19], visto que os produtos usados na época não seriam totalmente puros.

Conclusão

Apesar do trabalho ainda se encontrar numa fase inicial, considerou-se fundamental confirmar toda a informação bibliográfica com análises químicas, antes de dar continuidade ao processo de intervenção. Esta necessidade teve origem na dúvida sobre a estabilidade dos materiais. Era fundamental perceber a estabilidade química dos constituintes das pilhas permitindo, deste modo, o planeamento de intervenções futuras e o possível descarte de alguns materiais.

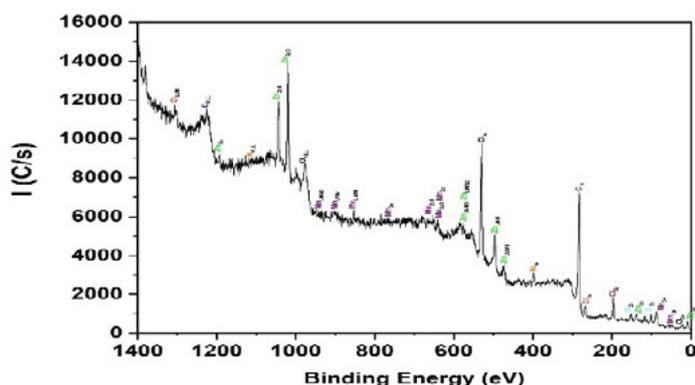


Figura 7. Espectro XPS geral da amostra PLp1.

Para ambas a pilhas, os resultados obtidos por XRF confirmaram os materiais descritos na bibliografia. De igual modo, os resultados obtidos pelo FTIR e XPS indicaram que a maioria dos elementos constituintes das pilhas se encontram no seu estado oxidado e que as partes metálicas de latão cuja superfície está coberta por sais esverdeados necessitam de uma intervenção de limpeza e estabilização a curto prazo. No entanto, apesar dos restantes elementos constituintes das pilhas demonstrarem uma relativa estabilidade, será necessário ter em atenção a toxicidade inerente a alguns compostos tais como dicromato de potássio e dióxido de manganês, sendo necessário um cuidado especial no manuseamento e limpeza destas peças. O descarte destes materiais tóxicos deverá ser efetuado com rigor, sendo necessário o seu acondicionamento em recipientes específicos para reagentes tóxicos. Veja-se, por exemplo, o caso do ácido sulfúrico que, como composto volátil, teve interferência no ambiente de acondicionamento devido ao processo de evaporação, confirmando a importância de medidas de acondicionamento particulares para este tipo de peças.

A investigação e conservação das pilhas terá continuidade, passando por uma fase de limpeza e recuperação dos elementos, em que seja possível, com o objetivo de preservar as peças, minimizando a sua degradação natural e, em simultâneo, prever a possibilidade de reposicionamento e acondicionamento de algumas peças, prevenindo, assim, algum tipo de interação entre materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção do ISEP na pessoa do Professor Doutor José Augusto Fernandes e à Engenheira Isilda Costa pelo apoio na utilização do XRF assim como à Engenheira Aurora Silva, também do ISEP, no apoio na utilização do FTIR. Manuel Algarra e María del Valle Martínez de Yuso agradecem ao projeto RTI2018-099668-BC22 (Ministério de Ciência, Inovação e Universidades-Espanha).

REFERÊNCIAS

- Alves, L. A. M., *O Porto no Arranque do Ensino Industrial (1851-1910)*, Edições Afrontamento, Porto (2003).

2. Santos, V. C. (coord.), *ISEP 150 anos: Memória e Identidade*, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto (2005).
3. Costa, P. C. R. M., *Os Museus e o Ensino Industrial: Percursos e Coleções*, Dissertação de Mestrado em Museologia, Faculdade de Letras, Universidade do Porto, Porto (2006).
4. Santos, V. C. (coord.), *Memórias da Physica*, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto (1998).
5. ISEP: Identidade de uma Escola com Raízes Oitocentistas, <http://sisifo.ie.u lisboa.pt/index.php/sisifo/article/view/39/0> (acesso em 2019-10-30).
6. Costa, P., 'Museu e Ensino Industrial: o saber fazer', in *Coleções de ciências físicas e tecnológicas em museus universitários: homenagem a Fernando Bragança Gil*, coord. A. C. F. Silva; A. Semedo, Faculdade de Letras da Universidade do Porto – Secção de Museologia do Departamento de Ciências e Técnicas do Património, Porto (2005) 169-182.
7. Costa, P. C.; Oliveira, J. C. B. 'O Museu do Instituto Superior de Engenharia do Porto: o ensino industrial e o saber fazer' in *Coleções Científicas Luso-Brasileiras: Património a Ser Descoberto*, org. M. Granato; M. C. Lourenço, Museu de Astronomia e Ciências Afins, Rio de Janeiro (2010) 245-256.
8. F. Ducretet & E. Roger Constructeurs. *Catalogue Raisonné des Instruments de Précision*, 6ª ed., Paris (s.d.) 51-52.
9. Sloane, A. M. T. O., *Practical Electricity*, The Norman W. Henley Publishing Co, New York (1917).
10. Ganot, A., *Traité Élémentaire de Physique Expérimentale et Appliquée et de Météorologie*, Chez L'Auteur – Éditeur, Paris (1876).
11. Pellat, H., *Cours D'Électricité*, Gauthier-Villars, Paris (1901).
12. Paul Rousseau & Cie. *Catalogue Général Illustré des Instruments de Chimie et Ustensiles de Laboratoire*, Paris (1888) 273-277.
13. Gaiffe, A. *Catálogo desconhecido* (s.d.) 95-102.
14. C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cphc.201700126> (acesso em 2020-09-30).
15. Frost, R. L.; Martens, W. N.; Rintoul, L.; Mahmutagic, E.; Klopogge, J. T., 'Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K', *Journal of Raman Spectroscopy* **33**(4) (2002) 252-259, <https://doi.org/10.1002/jrs.848>.
16. Frost, R. L., Martens, W.; Klopogge, T.; Williams, P. A. 'Raman spectroscopy of the basic copper chloride minerals atacamite and paratacamite: implications for the study of copper, brass and bronze objects of archaeological significance', *Journal of Raman Spectroscopy* **33**(10) (2002), 801-806, <https://doi.org/10.1002/jrs.921>.
17. Martens, W.; Frost, R. L.; Williams, P. A., 'Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals – implications for the study of the copper and brass corrosion and "bronze disease"', *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen* **178**(2) (2003) 197-215. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2003/0178-0197>.
18. Buse, J.; Otero, V.; Melo, M., 'New Insights into Synthetic Copper Greens: The Search for Specific Signatures by Raman and Infrared Spectroscopy for Their Characterization in Medieval Artworks', *Heritage* **2**(2) (2019) 1614-1629, <https://doi.org/10.3390/heritage2020099>.
19. Liang, G.; Li, Y.; Yang, C.; Zi, C.; Zhang, Y.; Hu, X. ; Zhao, W., 'Production of biosilica nanoparticles from biomass power plant fly ash', *Waste Management* **105** (2020) 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.033>

RECEBIDO: 2020.10.1

REVISTO: 2021.5.5

ACEITE: 2021.5.18

ONLINE: 2021.6.29



Licenciado sob uma Licença Creative Commons

Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

Para ver uma cópia desta licença, visite

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt>.