

Porque escurecem os artefactos em prata? Considerações sobre o fenómeno para seu melhor entendimento e potencial prevenção.

Why do silver artefacts tarnish? Considerations on the phenomenon for its better understanding and potential prevention.

Paula Menino Homem*

Resumo: A prata, pela sua coloração branca e brilho intenso, é um metal universalmente considerado belo. Essa particularidade de carácter estético advém-lhe de propriedades físicas, químicas e mecânicas tais que lhe têm, milenarmente, conferido um grande valor e ecletismo em termos de aplicação. É desejada por múltiplos setores da sociedade, cada vez mais pelo da eletrónica. Todos eles sabendo que, quando exposta ao ar, tende a alterar-se, escurecendo e conduzindo a múltiplos problemas de diversa índole. Quando acolhida no setor cultural, em ambientes museológicos de interior com obrigações de preservação, espera-se que a sua alteração não ocorra. No entanto, embora tendencialmente mais lento, mas nem sempre, e menor em escala, mesmo aí o processo de escurecimento continua a ocorrer, enquadrando-se no universo, complexo e abrangente, da corrosão atmosférica. No sentido de partilhar informação que permita um melhor entendimento quanto ao modo como o processo ocorre, conduzindo ao escurecimento de artefactos quer em contexto de reserva quer de exposição, apresenta-se e discute-se o problema, retro prospectando-o, apresentando formas de manifestação e discutindo a categorização do tipo de corrosão. Introduzem-se noções da química da corrosão atmosférica, relacionando-a com a presença e propriedades da água. Apresentam-se, de forma muito sumária e selecionada, resultados de extensa revisão bibliográfica relativa aos contributos de especialistas de vários quadrantes disciplinares para o esclarecimento do fenómeno, abrangendo aspetos, tanto do ponto de vista fundamental como aplicado, relacionados com diferentes agentes, suas interações com a prata e respetivas consequências, de modo a proporcionar aos profissionais do setor informação útil e agilizadora da tarefa de gerir, de forma integrada, o risco de dano e de conservar preventivamente.

Palavras-chave: Património. Museus. Artefactos em prata. Processos e produtos de corrosão da prata. Escurecimento.

Abstract: Silver, because of its white coloration and intense brightness, is a metal universally considered beautiful. This particularity of aesthetic character is due to physical, chemical and mechanical properties that have, millennially, conferred it a great value and eclecticism in terms of application. It is desired by multiple sectors of society, increasingly by electronics. All of them knowing that, when exposed to the air, it tends to alter, tarnishing and leading to multiple problems of various kinds. When within the cultural sector, in museological indoor environments with preservation obligations, it is expected that its alteration will not occur. However, although it tends to be slower and smaller in scale, but not always, the tarnishing process continues to occur even there, fitting into the complex and comprehensive universe of atmospheric corrosion. In the sense of sharing information that may allow a better understanding on how the process occurs, leading to the tarnishing of artefacts both in storage and exhibition context, the problem is presented and discussed, retro prospecting it, presenting forms of manifestation and discussing the categorization of the type of corrosion. Notions of the chemistry of atmospheric corrosion are introduced, relating them to the presence and properties of water. The results of an extensive bibliographical review of the contributions of specialists from various disciplinary areas are presented in a very summarised and selected way to clarify the phenomenon,

* DCTP/ FLUP/ CITCEM. E-mail: phomem@letras.up.pt

covering both the fundamental and applied points of view related to different agents, their interactions with silver and its consequences, so as to provide heritage/museum professionals useful and expeditious information on the task of managing, in an integrated way, the risk of damage and preventive conservation.

Key-words: Heritage. Museums. Silver artefacts. Silver corrosion processes and products. Tarnishing.

Introdução

Apesar da referência genérica a artefactos em prata, na realidade, raramente a natureza do material que lhes dá suporte é em prata pura, mas sim em ligas de prata, tipicamente com o ouro e com o cobre, constituindo os principais sistemas de ligas binárias históricas. Os metais envolvidos nestas ligas históricas são considerados nobres, oferecendo boa resistência à corrosão, o que suporta a histórica e extensa aplicação das suas ligas, bem como o seu valor e importância nos campos da arte e cultura, ciência e economia mundiais. Não obstante, não deixam de ter as suas vulnerabilidades.

A vulnerabilidade da prata ao enxofre e a alguns dos seus compostos tem sido apontada como responsável por uma forma de corrosão que resulta na alteração das suas características de cor e brilho. Por não ter resultados tão sérios quanto os implícitos no termo corrosão, tem sido designada por escurecimento ou, internacionalmente, por *tarnishing*. Apesar disso, provoca sérios problemas de ordem estética aos bens culturais, conduzindo à manutenção amiúde e consequente perda significativa de material, para além da necessidade de recursos avultados.

A ideia internacionalmente assumida é de que os filmes escuros da corrosão da prata são provocados por compostos de enxofre e constituídos por sulfureto de prata (Ag_2S). No entanto, tal ideia tem gerado controvérsia, suportada pelo desenvolvimento de técnicas analíticas de elevada resolução espacial e por investigação dedicada, o que deverá suscitar reflexão quanto a medidas a acautelar para gestão do risco de ocorrência.

As ligas dos sistemas binários referidos oferecem uma resistência diferenciada ao escurecimento. No sistema prata-ouro, a adição de ouro aumenta a resistência ao escurecimento, sendo esta tanto maior quanto maior a sua quantidade. Os estudos de Larsen e Imes (1982, p.378) indicam a necessidade de uma concentração de ouro superior a 70% para que a liga se torne eficientemente resistente, os de (Thompson

1973, p.91) baixam o limite da concentração mínima para os 60%, enquanto os de Abbot e os de Antler (ambos em GRAEDEL, 1992) concordam nos 50%. Assim sendo, como a quantidade de ouro das ligas de prata-ouro não atinge tal percentagem, não podem ser consideradas imunes ao escurecimento.

No sistema prata-cobre, o cobre, devido à sua própria vulnerabilidade, aumenta a vulnerabilidade da liga ao escurecimento. Considerando que este é o sistema binário mais importante e a base das ligas de prata históricas, este comportamento constitui um sério problema que não pode deixar de ser equacionado nas estratégias integradas e sustentadas de gestão de risco para os artefactos, a assumir pelos museus e todas as instituições culturais. Essas estratégias serão tão mais eficazes e eficientes quanto melhor o entendimento do(s) modo(s) como as ligas evoluem para esse estado.

1 – Processos de alteração da prata conducentes ao seu escurecimento

1.1 – A consciência e aproveitamento artístico do fenómeno. Nótulas.

O conhecimento da reação de escurecimento associada à prata será tão antigo quanto a sua utilização. No campo da arte e da tecnologia, apesar de não se conhecerem evidências que comprovem tal antiguidade, pelo menos elas existem para o século XIV, quando, cerca de 1390, Cennino D'Andrea Cennini conclui o seu *Il Libro dell'Arte*, o tratado de pintura mais conhecido e divulgado, e nele alerta para o facto de a prata ficar preta (THOMPSON JR., 1933, p.LXXXXV).

As referências ao escurecimento estendem-se ao campo da medicina e são até mais antigas. Wadhera e Fung (2005) informam que, em 980, o polímata persa Avicena recomenda a ingestão de limalhas de prata para purificação do sangue, palpitações cardíacas e problemas respiratórios e relata um escurecimento azulado dos olhos e da pele do paciente, como efeito secundário. Os autores consideram a referência como o, provável, primeiro registo de argiria, embora o termo só tenha sido usado pela primeira vez por Fuchs, em 1840 (WADHERA e FUNG, 2005).

Com base em décadas de estudos dedicados ao entendimento do fenómeno, sem pleno sucesso, a Agência para Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças (ATSDR, 1990, p.19) lança o alerta para o facto de, apesar de não ser tóxica para os

humanos, a ingestão crónica ou inalação de preparações de prata poder conduzir à deposição de partículas de prata metálica ou de sulfureto de prata nos olhos (argirose) e na pele (argiria), que adquirem uma coloração de amarela acastanhada a cinzenta e azul muito escura, dependendo da dose de exposição. Esta condição não ameaça a vida humana, mas é irreversível. Danscher (ATSDR, 1990, p.30) afirma que pode ser potenciada pela exposição à radiação ultravioleta, explicando-a com a fotoredução do cloreto de prata a prata metálica e com a subsequente oxidação desta pelos tecidos e sua ligação como sulfureto de prata; composto de cor preta.

Curiosidades médicas à parte, mas latentes, verifica-se que, embora o escurecimento dos artefactos em prata esteja conotado com a cor preta, a verdade é que o filme produzido pode, de facto, apresentar diferentes colorações: da amarela à castanha esverdeada, vermelha, azul e preta (SELWYN, 2004, p.137; HOMEM, 2006, p.125; HOMEM, FONSECA e CAVALHEIRO, 2008), o que se relaciona com a sua crescente espessura, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Características de coloração da prata de acordo com a espessura dos filmes formados à sua superfície.

Espessura dos filmes		Coloração
(nm)	(Å)	
< 10	< 100	Incolor
10 -100	100 -1000	Amarela, vermelha, azul
> 100	> 1000	Preta

Fonte: A partir de Selwyn (2004, p.137).

Geralmente, as alterações de brilho e cor da prata não são apreciadas nem desejadas. Não obstante, existem exceções que conduziram à sua imitação através de patinação artificial. É o caso:

- Do processo designado por tonificação (*toning*) que reproduz de forma diferenciada o fenómeno de refração da luz, produzindo um efeito de irisação com colorações vivas muito apreciadas e valorizadas por alguns colecionadores de moedas. No universo da numismática, é o modo de dizer escurecimento (WHITE, 1993; GOLDSBOROUGH, 2010);

- Do processo designado por oxidação que resulta na prata de tom cinzento-escuro a preto azulado, conhecido por *French gray* e *argent noir*, que se tornou moda em França nos anos 1840 e se usou na Europa até à I Guerra Mundial. A expressão “prata oxidada” refere-se à prata escurecida artificialmente (RUDOE, 1993, p.161; SELWYN, 2004, p.136).

Trata-se de acabamentos obtidos através de uma corrosão provocada com compostos de enxofre e controlada em termos de efeitos visuais finais dos filmes produzidos, cuja coloração é condicionada pela sua espessura. Por serem intencionais, há que garantir o seu reconhecimento e identificação, para que não sejam confundidos com o fenómeno de alteração natural e venham a ser removidos por quaisquer procedimentos de limpeza.

1.2 – O entendimento do fenómeno

Ao contrário da ampla e histórica consciência do fenómeno de escurecimento da prata e suas ligas, o entendimento relativo ao modo como ocorre permanece incompleto e nem sempre é consensual. Sendo um fenómeno de corrosão atmosférica, ocorre por interação do metal com o ar ambiente, envolve processos químicos, eletroquímicos e físicos e, uma vez que esses processos ocorrem nas fases gasosa, líquida e sólida e nas suas interfaces, é de elevada complexidade, de grande interdisciplinaridade e de difícil interpretação. Tem sido alvo de intensa investigação, focada maioritariamente na reação da prata com compostos de enxofre, muito especialmente com o sulfureto de hidrogénio, com o objetivo de fazer face aos problemas industriais e económicos. De acordo com Lilienfeld e White (1930), Cabell (1884) terá sido um dos primeiros a investigar as condições da reação, em 1884, seguindo-se um pródigo período de estudos. As suas metodologias e resultados têm constituído um precioso auxílio para o universo do património cultural, cuja investigação aplicada a coleções e instituições museológicas é muito mais recente, com marcado desenvolvimento a partir da década de 1980.

Com base nas características visuais da morfologia dos filmes formados e na classificação teórica de Fontana e Greene (1986), o escurecimento da prata tem sido considerado um tipo de corrosão uniforme ou pelo menos maioritariamente, em que todas as áreas do metal corroem a uma taxa igual ou similar. No entanto, os autores

reconhecem e alertam para a arbitrariedade da sua classificação e para o facto de muitas das oito formas de corrosão definidas (uniforme, galvânica, em fenda, pontual ou localizada, intergranular, lixiviação seletiva, erosão-corrosão e corrosão sob tensão) se interrelacionarem e dificilmente se distinguirem.

Efetivamente, estudos desenvolvidos, quer em filmes produzidos artificialmente em laboratório quer em filmes formados em contextos reais, permitem detetar tipos de corrosão da prata que não se enquadram na corrosão uniforme: em forma de agulhas (SEASE, 1994; WEISSER, 1995), picos e dendrites (JÁRÓ e TÓTH, 1997, p.202), filamentos (DROTT, 1960; PADFIELD, ERHARDT e HOPWOOD, 1982, p.25; SEASE *et al.*, 1997; CHUDNOVSKY, 2002; SELWYN, 2004, p.138; MYERS, 2009), nódulos (SINCLAIR, 1982) e destacamento lamelar (JÁRÓ e TÓTH, 1997, p.205). Perante a inexistência de uma definição universalmente aceite sobre o que constitui uma corrosão uniforme, uma vez que a uniformidade parece depender da técnica de observação, Feser (2003, p.67) propõe que se considere uniforme a corrosão cuja variação de espessura por toda a superfície não seja superior a $\pm 5\%$. Assim sendo, a prata nem sempre forma filmes uniformes quando corrói.

Para além disso, há relatos de uma adesão diferenciada à superfície dos artefactos em prata por parte dos filmes de alteração: uns de muito difícil remoção (GRAEDEL, 1992), outros que são removidos com acetona (HALLETT *et al.*, 2003) e outros, ainda, facilmente removidos com a simples passagem de um dedo (HOMEM, 2006, p.82). No caso de artefactos em prata com revestimentos em ouro, Selwyn (2000, p.30; 2004, p.79) reporta a tendência dos filmes escuros para se alastrarem para as superfícies de ouro e se desenvolverem preferencialmente sobre elas, em sintonia com os resultados dos estudos de Egan e Mendizza (1960), que acrescentam que os filmes escuros aderem mais fortemente ao ouro do que à prata.

Estas diferentes características de adesão às superfícies condicionam os procedimentos de limpeza, mais difíceis de implementar nos casos em que a prata constitui elemento de decoração de artefactos noutro suporte material, como vidro, cerâmica, marfim, cabedal ou têxtil, bem como os seus efeitos em termos de dano; serão tão mais acentuados quanto maior a adesão dos filmes, mais abrasivo o processo de remoção e mais amiúdes as rotinas de limpeza. São conhecidos os efeitos de erosão e depleção e a maior reatividade subsequente das superfícies (JÁRÓ, 1990, p.95), o que constitui um sério problema pela perda de material

associada aos ciclos de limpeza-escurecimento-limpeza. Schmidt-Ott (1993) estima que, num período de 200-300 anos, a perda corresponda a cerca de 1-3% do seu peso.

1.2.1 – Alguns processos de interação da prata

Sendo o escurecimento da prata um processo de corrosão atmosférica, como pode ocorrer?

A química da corrosão atmosférica é indissociável da presença e das propriedades da água e Graedel (1996) desenvolveu um modelo para a explicar, designado GILDES, no qual enquadra seis regimes distintos a ser considerados e entre os quais podem ocorrer reações: G (gasoso), I (de interface), L (líquido), D (de deposição), E (eletródico) e S (sólido). Trata-se de um modelo que reflete e obriga a uma abordagem interdisciplinar e integrada, uma vez que o estudo dos diferentes regimes requer conhecimentos de diferentes áreas científicas: (i) o gasoso, da química da atmosfera; (ii) o de interface, da ciência de interfaces e da engenharia de transporte de massa; (iii) o líquido, da química da água doce e da água salgada; (iv) o de deposição, da química dos colóides, ciência das superfícies e mineralogia; (v) o eletródico, da eletroquímica; e (vi) o sólido, da química do estado sólido. Leygraf e Graedel (2000, p.25; LEYGRAF, 2003, p.191) enquadram esses regimes em diferentes estádios, a que será importante atender para o estudo e esclarecimento dos mecanismos associados a fenómenos de corrosão atmosférica:

- Os iniciais, que ocorrem em segundos, como a hidroxilação da superfície e sorção de água;
- Os intermédios, como: (i) a deposição de gases e partículas; (ii) as alterações na química da camada aquosa; (iii) a dissolução do metal; (iv) o emparelhamento de iões; (v) a fotossensibilidade; e (vi) a nucleação de produtos de corrosão;
- Os finais, como a coalescência dos produtos de corrosão e o seu crescimento, após anos de exposição.

A prata interage distintamente com diferentes constituintes da atmosfera a que está sujeita e estes variam de acordo com o tipo de ambiente (exterior_rural, urbano,

marinho e industrial; interior_ventilado natural ou artificialmente), condicionando as suas taxas de corrosão.

Assim, à luz dos atuais conhecimentos, mas sem ilusórias pretensões a abarcar toda a investigação produzida ao longo de mais de um século, ensaia-se uma abordagem sumária e selecionada aos processos de interação mais significativos e respetivos intervenientes, que se sabe estarem envolvidos no fenómeno de escurecimento da prata, ocorrendo em diferentes estádios.

1.2.1.1 – Com o oxigénio

O acesso aos estádios iniciais do processo de corrosão da prata, que ocorrem em segundos, só foi possível graças ao desenvolvimento das técnicas de análise de superfícies, que possibilitaram estudos relativos à adsorção do oxigénio.

Ao contrário da maioria dos metais, mas em coerência com a sua nobreza termodinâmica, quando em ambientes secos e em condições de pressão e temperatura ambientes, a prata não forma à sua superfície uma camada significativa de óxido. Czanderna (1964) afirma que forma apenas uma monocamada. Os seus estudos confirmam a coexistência, à superfície, de moléculas e de átomos de oxigénio e indicam que a adsorção de oxigénio pode ocorrer por adsorção molecular seguida de imediata dissociação em átomos carregados, que são imóveis. O processo possui uma energia de ativação negligenciável: 3kcal/mol. Forma-se, portanto, uma camada de óxido de prata (Ag_2O), ainda que muito fina (Figura 1) e invisível macroscopicamente, pois a prata participa no composto como ião monopositivo e, neste estado, é incolor (STAMBOLOV, 1985, p.182).

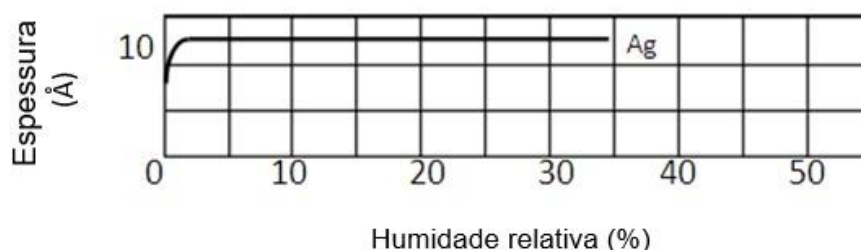


Figura 1 - Espessura do filme de Ag_2O à pressão e temperatura ambientes, em função da humidade relativa (conforme Kubaschewski e Hopkins, em CHATTERJEE, BOSE e ROY, 2001, p.227).

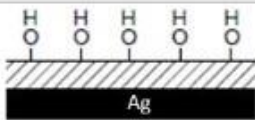
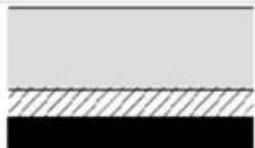
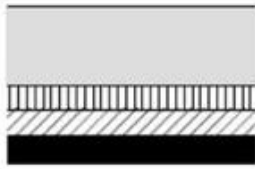
De acordo com a relação de Pilling e Bedworth¹ (FONTANA e GREENE, 1986), a relação de volume da prata é de 1.59, o que enquadra o Ag₂O na categoria teórica de óxido protetor, nas condições descritas.

1.2.1.2 – Com a água

A superfície oxidada da prata interage muito rapidamente com o vapor de água da atmosfera, o que resulta na sua hidroxilação, de acordo com as observações de Leygraf e Graedel (2000, p.9). A molécula de água pode ligar-se à superfície, quer na forma molecular quer dissociada, e o que promove esta dissociação é o estabelecimento de ligações óxido-oxigénio ou óxido-hidroxilo.

Com a exposição à atmosfera, dependendo da humidade relativa (HR) ambiente e do tempo de exposição, os grupos hidroxilo formados à superfície vão atuar como contextos para posterior adsorção de água na forma molecular, dando origem a uma fina camada de água, isto é, um eletrólito onde ocorrem posteriormente diferentes reações eletroquímicas. Estes processos encontram-se representados esquematicamente na Tabela 2.

Tabela 2 - Representação esquemática dos processos que, na prática, ocorrem à superfície da prata oxidada com a água, isenta de agentes complexantes.

Processo	Esquema	Resultado
Dissociação da água e adsorção à superfície da prata oxidada		Óxido de prata hidroxilado
Adsorção da água		Formação de camada aquosa
Reações eletroquímicas		Formação de óxidos e hidróxidos

Fonte: A partir de Stambolov (1985, p.182); Leygraf e Graedel (2000, p.10); Schweitzer (2010, p.95).

¹ $R_{PB} = V_{\text{óxido}}/V_{\text{metal}}$

A sorção do vapor de água depende das heterogeneidades da superfície e é função da temperatura. A espessura da camada aquosa depende das condições de HR. Porque o processo de corrosão da prata pode progredir mesmo com uma camada aquosa extremamente fina, quase sem humidade, é considerado um exemplo clássico de um processo de corrosão seca. Com efeito, considerando as temperaturas comuns de exposição/reserva de artefactos em prata, bastará uma HR de 2-5% para se formar uma monocamada de óxido e cerca de 15% para se formar uma monocamada de água sobre ele.

No entanto e em sintonia com Leygraf e Graedel (2000, p.10), dependendo da sua espessura e dos componentes da atmosfera, a camada aquosa adquire propriedades distintas, pelas quais deve ser enquadrada em diferentes tipos de corrosão e considerada: (i) corrosão húmida, quando estão presentes na superfície cerca de três monocamadas, o que acontece por volta dos 50% de HR; (ii) corrosão aquosa, quando se formam camadas espessas, com mais de três monocamadas, o que acontece a HR superior a 50%. Para além disso, há que considerar que a espessura da camada não é, normalmente, uniforme ao longo da superfície dos artefactos. As suas heterogeneidades conduzem a uma interação água-substrato também heterogénea e, em resultado, a variações de espessura por vezes muito significativas. Portanto, mais do que o resultado de um ataque químico direto, a corrosão atmosférica da prata é maioritariamente um processo eletroquímico, dependendo e ocorrendo na presença desta camada aquosa. A corrosão ocorre apenas durante o tempo de molhagem e, considerando unicamente os contextos de espaços de interior, resulta das condições de humidade dos ambientes atmosféricos de exposição/reserva. Se forem ambientes desprovidos de controlo e sujeitos a frequentes/elevadas amplitudes termohigrométricas, o processo sofrerá ritmos e intensidades diferentes, condicionados às espessuras das camadas aquosas formadas.

Na camada aquosa à superfície ocorrem diferentes reações eletroquímicas através das quais, teoricamente, a prata pode permanecer na sua forma metálica, tornar-se um composto ou advir uma espécie iónica. Na prática, verifica-se que, em condições de humidade elevada, o Ag_2O é instável, reduzindo-se a sua estabilidade apenas a uma estreita região de valores de pH elevados e na presença de agentes oxidantes (THOMPSON *et al.*, 2011, p.104). O valor de HR crítico para o Ag_2O parece ser 35% (Figura 1), abaixo do qual se mantém estável. Foi identificada a sua presença

nos estudos de: Whitney e Vivian (em GRAEDEL, 1992); Payer e Kim (2001, p.75); Dowsett *et al.* (2005); Kleber, Hilfrich e Schreiner (2007); Bastidas *et al.* (2008); Kleber *et al.* (2008); Wiesinger, Schreiner e Kleber (2010). Esta equipa reporta ainda a identificação de hidróxido de prata (AgOH).

Desde há muito que vários estudos (LILIENFELD e WHITE, 1930; SHARMA, 1978; FRANEY, KAMMLOTT e GRAEDEL, 1985; GRAEDEL *et al.*, 1985; VOLPE e PETERSON, 1989) observam que o aumento da HR promove o aumento da corrosão da prata pois, para além de atuar como eletrólito, a camada aquosa formada atua também como solvente para os constituintes atmosféricos, que nela se depositam, interagem com o Ag₂O e podem conduzir à dissolução da prata subjacente. As características dos constituintes atmosféricos são determinantes para as características da camada aquosa, em termos de agentes complexantes e, assim, para a taxa de corrosão.

A partir de Leygraf e Graedel (2000, p.17), pode deduzir-se que a dissolução da prata, embora seja um processo não completamente entendido a nível molecular, é induzida pelos iões que se encontram na camada aquosa: protões e ligandos, que entram em troca iónica com os grupos hidroxilo à superfície do Ag₂O e que, tal como foi já referido, se formam logo nas fases mais iniciais de exposição à atmosfera. Devido às suas excelentes propriedades de troca iónica, estes grupos hidroxilo podem facilmente ser substituídos pelos referidos iões e, à medida que esta substituição vai ocorrendo, as ligações entre os átomos da superfície da prata e os seus vizinhos imediatos podem enfraquecer, promovendo a sua dissolução.

Quando o ião de prata deixa a matriz da célula e entra na solução como ião de prata aquoso hidratado, pode comportar-se como um ácido de Lewis macio e coordenar-se com outros iões presentes, dependendo da sua natureza. Estes iões, ligandos, competem pela formação de complexos com o catião de prata(I). Este, coordena-se preferencialmente com bases de Lewis macias, concretamente com: (i) compostos de enxofre no estado reduzido; (ii) compostos de cloro; (iii) amónia; e (iv) ião sulfato (SAWYER, MCCARTY e PARKIN, 2003, p.165).

O conhecimento relativo à formação de complexos pode ajudar a compreender o comportamento da prata em sistemas aquosos, desde que se garanta o seu equilíbrio. O problema é que, na realidade e normalmente, as camadas aquosas são sistemas que sofrem alterações dinâmicas, em resultado das flutuações

termohigrométricas dos espaços. Estas, por via das alterações da temperatura, estão entre os principais fatores que impedem o equilíbrio químico entre a atmosfera e a camada aquosa sobre a superfície dos artefactos. Se a espessura da camada aquosa varia com base nessas flutuações, também a sua composição química sofre alterações, associadas a variações de força iónica de várias ordens de grandeza. Assim, o pH da camada aquosa pode variar de neutro, quando a espessura é elevada, a muito ácido, quando a espessura é muito reduzida. Atingindo-se a supersaturação de pares iónicos na camada aquosa, os pares precipitam numa fase sólida, processo classificado como complexo por Leygraf e Graedel (2000, p.20), que sugerem a passagem pelo estado coloidal antes de se atingir o sólido.

São as heterogeneidades das superfícies que, atuando como contextos de nucleação, facilitam a precipitação das espécies químicas. Com o tempo de exposição à atmosfera, ocorre o crescimento e a coalescência dos produtos de corrosão, que podem cobrir completamente a superfície. Nesta fase e de acordo com a sua espessura, as camadas de corrosão podem advir visíveis e com diferentes colorações, conforme a Tabela 1. Podem ainda sofrer alterações em termos de espessura, composição química, microestrutura e cristalinidade, consoante os ciclos de dissolução-coordenação-precipitação a que são sujeitas, em resultado das flutuações e ciclos ambientais.

Portanto, tanto quanto o regime termohigrométrico, também o tipo de atmosfera dos espaços é determinante para a taxa de corrosão, pois condiciona a natureza e a concentração dos seus constituintes, cuja deposição é controlada quer pelas propriedades específicas da superfície dos artefactos, como a espessura da camada aquosa, quer pelas propriedades aerodinâmicas do espaço, como a ventilação ou a turbulência do ar. Sinclair *et al.* (1990) demonstram que a distribuição do ar pelos espaços, de forma a minimizar a turbulência à superfície dos artefactos, pode reduzir a corrosão a, pelo menos, um fator de 2-5.

1.2.1.3 – Com o peróxido de hidrogénio

A adsorção de moléculas de água acompanhada pela adsorção simultânea de oxigénio dá origem à formação de peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Stambolov (1985, p.184) defende que este gera defeitos de célula na camada de Ag_2O , o que leva a um

modelo não-estequiométrico de óxido. As perfurações causadas constituem vias de passagem para os cátions Ag(I) que, orientados pelo potencial eletrostático estabelecido através da camada, se deslocam da fase metal para a interfase óxido/atmosfera, através da fase óxido, podendo interagir com os constituintes da atmosfera.

1.2.1.4 – Com os compostos de azoto

O composto de azoto mais abundante na atmosfera é o dióxido de azoto (NO_2). De acordo com Lee e Schwartz (1981), é muito insolúvel e não se perde por dissolução no vapor de água ou nas camadas aquosas das superfícies. Ainda na fase gasosa, reage com o radical hidroxilo e dá origem a ácido nítrico (HNO_3). Este sim, sendo extremamente solúvel em água, perde-se no vapor de água e nas camadas aquosas dos artefactos, para além de dar origem a amónia (NH_3).

Os estudos relativos à interação da prata com os compostos de azoto não são muitos e necessitam de mais investigação para seu esclarecimento. O NO_2 , isolado ou em sinergia com outros compostos, demonstra ter algum efeito na corrosão da prata. Os estudos laboratoriais conduzidos em 1980 por Rice *et al.* (em ARROYAVE e MORCILLO, 1995) permitiram aos autores concluir que o NO_2 não tem efeito na prata a concentrações entre 0 e $1316\mu\text{g}/\text{m}^3$. Payer *et al.* (1995) também acreditavam que o NO_2 isolado pouco ou nenhum efeito exercia na prata, argumentando com condições termodinâmicas desfavoráveis à formação de compostos. No entanto, os estudos de Payer e Kim (2001, p.75; KIM, 2003) possibilitaram a identificação de óxido de prata(I) (Ag_2O) e nitrato de prata (AgNO_3), após sujeição a atmosfera de ar com 1.2ppm de NO_2 , em condições de 15 e 75% de HR. Convertendo² as concentrações de exposição a uma mesma unidade, percebe-se que o que pode parecer contraditório é, na verdade, complementar, ou seja: entre 0 e $1316\mu\text{g}/\text{m}^3$, não se observa interação, mas já se observa a formação de Ag_2O e AgNO_3 a $2280\mu\text{g}/\text{m}^3$, isto é, a 1.2ppm. Estes dados mostram concordância com o valor apontado por Tétreault (2003, p.26) como nível de concentração de NO_2 mais baixo, ao qual se observa um efeito adverso na prata (Lowest Observed Adverse Effect Level - LOAEL): $2000\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{ano}$.

² Conversão a partir de Colls (em BLADES *et al.*, 2000, p.7), em que 1ppb de NO_2 equivale a $1.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 1ppm corresponde a 1000ppb. Também possível em Ryhl-Svendsen (2001) e em Tétreault (2003, p.7).

A amónia é o único composto atmosférico comum que é alcalino, contribuindo para neutralizar a acidez dos outros. É extremamente solúvel e dissolve-se em grandes quantidades nas camadas aquosas de partículas de aerossóis e nas gotículas das nuvens, dando origem, após reação com o dióxido de enxofre oxidado, a sulfato de amónio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Assim, embora numa nova fase, grande parte da amónia mantém-se na atmosfera e pode depositar-se nas superfícies.

Em ambientes de interior, a elevada concentração de sais de amónio pode também resultar da presença de grande número de pessoas, em exposições/eventos, ou do recurso a produtos de limpeza amoniacais para as rotinas de manutenção dos espaços museológicos.

1.2.1.5 – Com os compostos de cloro

O cloro (Cl_2) é um gás que quase não existe na atmosfera. Das reações na estratosfera, destaca-se a que promove com o hidrogénio, dando origem a cloreto de hidrogénio (BRIMBLECOMBE, 2000, p.196), ou ácido clorídrico (HCl). No entanto e dada a sua elevada solubilidade, a sua maior parte tende a dissolver-se no vapor de água da atmosfera e/ou a depositar-se nas camadas aquosas sobre os artefactos. Em qualquer dos casos, dissocia-se e dá origem ao ião cloreto (Cl^-).

Nos ambientes dos museus, os iões Cl^- podem provir da combustão de combustíveis fósseis, da brisa marítima em forma de aerossol, da contaminação do suor humano através da manipulação dos artefactos com as mãos desprovidas de luvas (BAILEY e ZACCARDI, 1983; CHEEL *et al.*, 2011; STEVENS, 2011) ou dos produtos de limpeza usados na manutenção dos espaços (tipo lixívia - hipoclorito de sódio) e/ou das coleções (DURAN *et al.*, 2006; 2008), causando corrosão da prata. De facto, o ião Cl^- é bem conhecido como agente de corrosão ativa. Possui uma condutância equivalente muito elevada e uma mobilidade em solução muito grande, em relação à maioria dos iões mais comuns. Em contacto com o Ag_2O pode destruí-lo, embora se discutam ainda os mecanismos (SCHULTZE e HASSEL, 2003, p.264): (i) o de penetração/dissolução, em que o Cl^- migra ou difunde-se na camada de óxido, desestabilizando-o e causando dissolução da prata; (ii) ou o de rutura/adsorção, em que a camada de óxido fissa por *stress* mecânico, o Cl^- é adsorvido pelo metal desprotegido e promove a sua dissolução. Uma vez ambos em solução na camada

aquosa, os iões Cl^- e Ag^+ coordenam-se, formando complexos iónicos aquosos, que podem precipitar na forma de cloreto de prata sólido (AgCl).

As características de solubilidade do AgCl motivaram alertas de alguns investigadores: (i) muito solúvel em ácido clorídrico concentrado, corre o risco de vir a ser dissolvido, caso uma camada aquosa em evaporação sobre as superfícies dos artefactos se torne altamente concentrada (GRAEDEL, 1992); (ii) e pouco solúvel em água, tem-lhe sido atribuído um carácter de camada de proteção. No entanto, os catiões Ag^+ na sua malha cristalina são bastante móveis, causando-lhe defeitos que tornam o AgCl num condutor eletrolítico, alerta Stambolov (1985, p.185), não lhe reconhecendo tal carácter. Vários investigadores identificam, nas camadas de corrosão de artefactos, a presença do AgCl em conjunto com o Ag_2S (em 1966, Backlund e Fjellström e, em 1982, Rice *et al.*, em GRAEDEL, 1992; JÁRÓ, 1990, p.95; JÁRÓ e TÓTH, 1997, p.205; COSTA, 2003; DUBUS, AUCOUTURIER e MOIGNARD, 2003; HALLETT *et al.*, 2003; MYERS, 2009). Outros (HOMEM, 2006, p.113; HOMEM, FONSECA e CAVALHEIRO, 2008) reportam-no como o único composto de prata identificado, sem detetarem evidências da formação de Ag_2S .

1.2.1.6 – Com os compostos de enxofre

O enxofre (S) livre raramente se encontra na atmosfera. Está presente em muitos combustíveis fósseis, cuja combustão rapidamente o oxida para dióxido de enxofre (SO_2), considerado o mais abundante composto de S, um dos mais importantes gases corrosivos associado a atmosferas urbanas e industriais. De acordo com Leygraf e Graedel (2000, p.45), como é moderadamente solúvel, parte significativa da sua quantidade é absorvida nas camadas aquosas dos aerossóis, onde é oxidada e dá origem ao ião sulfato (SO_4^{2-}). Um processo idêntico pode ocorrer nas superfícies dos artefactos quando o SO_2 nelas se deposita, reage com o radical hidroxilo e conduz à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Muito solúvel, o H_2SO_4 dissolve-se prontamente na camada aquosa e o resultado da dissociação é o ião SO_4^{2-} , uma base de Lewis dura com a qual o Ag^+ manifesta dificuldades em se coordenar e em formar sulfato de prata (Ag_2SO_4).

Outro composto de enxofre, mas em estado reduzido, é o sulfureto de hidrogénio (H_2S), que resulta da decomposição de compostos orgânicos sulfurosos.

Levemente solúvel, quando presente nas camadas aquosas dos artefactos, dissocia-se para dar origem ao ião hidrogenossulfureto (HS^-), conforme propõem Leygraf e Graedel (2000, p.44). Bem conhecido como agente de corrosão ativa, o HS^- é uma base de Lewis macia e demonstra formar facilmente complexos com o Ag^+ . Assim, a prata é muito sensível à sua presença, interagindo e formando sulfureto de prata (Ag_2S).

Kuhn e Kelsall (1989) estudam o Ag_2S e o Ag_2SO_4 com recurso a valores termodinâmicos e concluem pela maior estabilidade do Ag_2SO_4 , o que se desvia da abundância de relatos da presença de Ag_2S na corrosão de artefactos. Kim e Payer (1999) justificam a situação em termos de energia de ativação, necessariamente muito maior para a formação de Ag_2SO_4 , o que vai ao encontro de Abbott (1968) na convicção de que a sua formação é possível e independente da HR, mas muito lenta. Também Franey, Kammlott e Graedel (1985) admitem que exposições longas podem dar origem, para além do Ag_2S , a um segundo componente que pode ser ou Ag_2O ou Ag_2SO_4 . Apesar de possível a formação de Ag_2SO_4 na presença de SO_2 em laboratório (ABBOTT, 1968; RICE *et al.*, 1981) e em ambiente de exterior (RICE *et al.*, 1980) apenas se encontrou um registo da sua presença (BASTIDAS *et al.*, 2008) em contexto de museus, formado após três anos em reserva.

Tradicionalmente o mais responsabilizado pela corrosão e escurecimento da prata, o H_2S tem sido o composto mais investigado. Logo nos inícios do séc. XX, Lilienfeld e White (1930) estudam a sua interação com a prata e fazem depender a formação de Ag_2S da rutura prévia da camada de Ag_2O , que ocorre por ação do H_2O_2 formado pela adsorção simultânea de moléculas de H_2O e de O_2 .

Na década de 1980, ensaiam-se estudos com vapores de flores de enxofre (S_8) (REAGOR e SINCLAIR, 1981) e descobre-se a sensibilidade da prata também aos compostos orgânicos, a partir dos estudos de Graedel, Kammlott e Franey (1981), que demonstram que o sulfureto de carbonilo (COS), um composto de enxofre no estado reduzido, escurece o cobre em ar húmido a 22°C . Porque é mais abundante que o H_2S na atmosfera, alertam para que possa ser agente de corrosão de relevo. Em sequência, Sinclair (1982) explora a interação da prata com o dimetilsulfureto (CH_3SCH_3), concluindo que escurece rapidamente à temperatura ambiente e que a taxa de corrosão aumenta com o comprimento da cadeia de enxofre, com a HR e com o fluxo de radiação UV superior a $2900\text{\AA}$. Em composição, o resultado é o mesmo:

Ag_2S . No entanto, a sua morfologia não é tão estruturada como a produzida por vapores de S_8 , aproximando-se mais da encontrada nos artefactos. Franey, Kammlott e Graedel (1985) desenvolvem então ensaios pioneiros de interação da prata com o COS e o dissulfureto de carbono (CS_2), outro composto orgânico, e comparam-na com a do SO_2 e do H_2S . Concluem que, às mesmas condições termohigrométricas e concentrações equivalentes, a taxa de reação da prata exposta quer ao SO_2 quer ao CS_2 é uma ordem de grandeza menor que a taxa de reação ao H_2S e ao COS (Figura 2). Verificam que, a uma humidade absoluta constante, a taxa de corrosão é alta à temperatura ambiente, diminui com o seu aumento (cerca de $35\text{-}45^\circ\text{C}$), para aumentar com o progressivo aumento da temperatura (Figura 3).

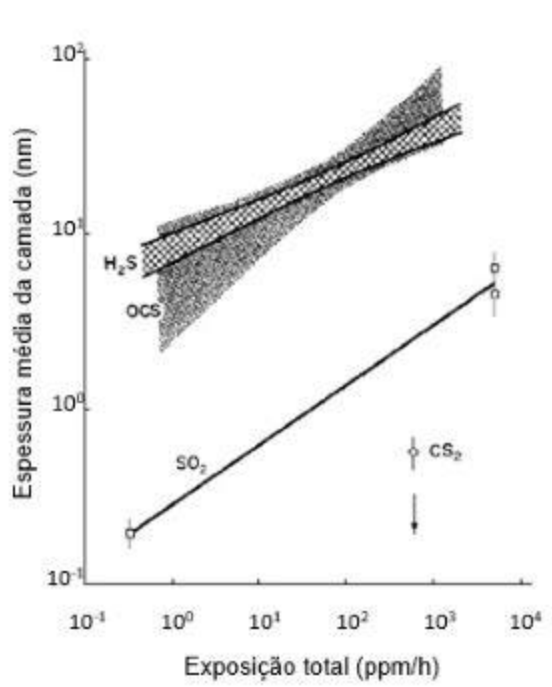


Figura 2 - Espessura da camada de Ag_2S em função da exposição total de H_2S , COS, SO_2 e CS_2 , a $92 \pm 4\%$ de HR e $T = 21^\circ\text{C}$ (a partir de FRANEY, KAMMLOTT e GRAEDEL, 1985).

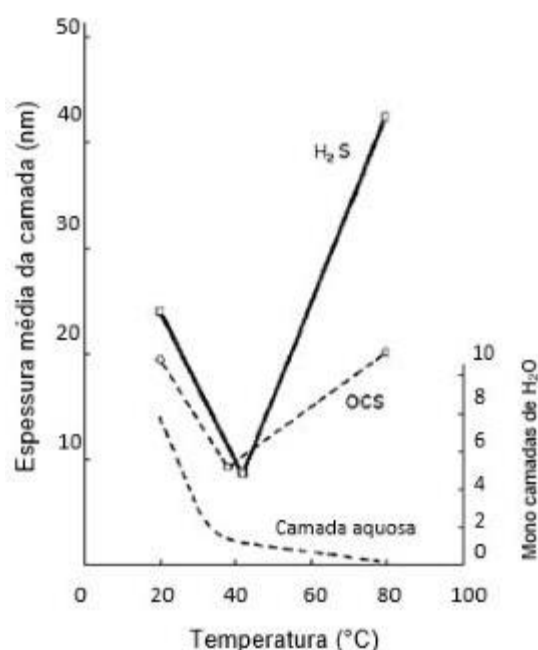


Figura 3 - Espessura da camada de Ag_2S a uma exposição total de 100ppm/h de H_2S ou COS , em função da temperatura (a partir de FRANEY, KAMMLOTT e GRAEDEL, 1985).

Ao contrário de Rice *et al.* (1980; 1981), que defendem apenas o ataque químico direto do H_2S à prata, a sua insensibilidade à HR e a sua corrosão frequentemente mais rápida em ambientes de interior do que no exterior, Franey, Kammlott e Graedel (1985) e Graedel *et al.* (1985) defendem uma reação da prata com o H_2S e com o COS dependente da HR (Figura 4). Demonstram que a HR parece ser o parâmetro de água crítico e não a humidade absoluta, defendida por Rice *et al.* (1982), e atualizam os resultados de Vernon (em HILLMAN *et al.*, 2007) que, em 1935, estabelecia a HR crítica para a reação com o H_2S no intervalo dos 70-80%. Em condições de HR baixa (cerca de 5%, a 20 $^{\circ}\text{C}$), domínio da corrosão seca, propõem a reação direta da prata com o H_2S e com o COS , embora com algumas diferenças de detalhe ao nível da fase inicial do processo: adsorção dissociativa do H_2S e quimisorção de moléculas de COS à rede cristalina da prata, especialmente em áreas de defeitos à superfície, onde o cristal possui ligações não satisfeitas. Em condições de HR elevada (> 90%), o processo envolve uma fase aquosa quase-solução sobre a rede cristalina, a dissolução e dissociação da molécula de H_2S e a interação dos iões HS^- e Ag^+ , numa reação eletroquímica global. Considerada mais complexa, a química do COS não foi ainda completamente esclarecida, mas os autores defendem que pode

assentar na sua hidrólise e na subsequente produção de H_2S , conforme a Figura 5, onde estão representados esquematicamente os processos que estabelecem como potencialmente envolvidos na reação da prata com compostos de enxofre.

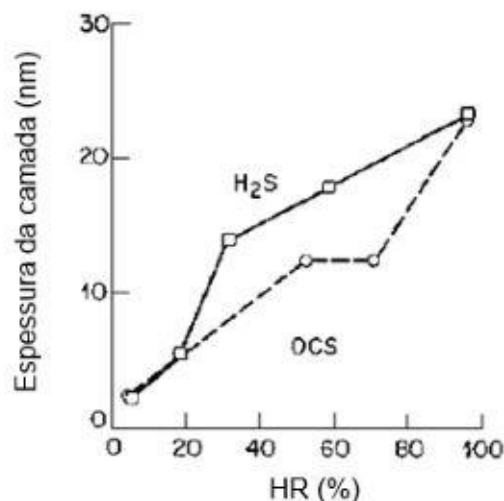


Figura 4 - Espessura da camada de Ag_2S a uma exposição total de 100ppm/h de H_2S ou COS , em função da HR (a partir de GRAEDEL *et al.*, 1985).

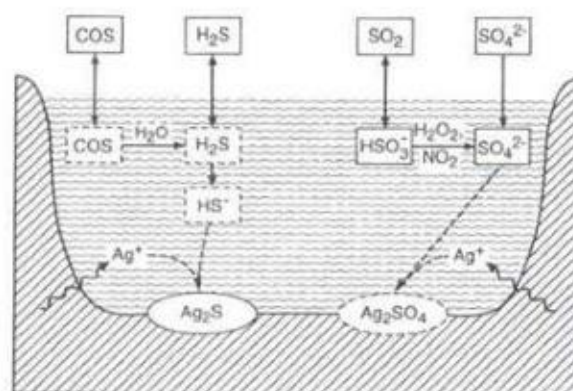


Figura 5 - Representação esquemática dos processos potencialmente envolvidos na corrosão atmosférica da prata por compostos de enxofre (GRAEDEL, 1992; LEYGRAF e GRAEDEL, 2000, p.322).

1.2.1.7 – Com o ozono e radiações eletromagnéticas

As concentrações de ozono (O_3) atmosférico estão diretamente relacionadas com a abundância de luz solar e com a emissão de óxidos de azoto (NO_x) e compostos orgânicos voláteis, resultantes da combustão de combustíveis fósseis.

Devido à sua fraca solubilidade em água, apenas uma pequena quantidade do O_3 tem capacidade para se dissolver no vapor de água e nas camadas aquosas formadas sobre as superfícies dos artefactos. Para além disso, é sensível à radiação UV, decompondo-se sob a sua ação e dando origem a oxigénio atómico, muito energético. É um poderoso oxidante e a sua interação com a prata foi estudada por Suzuki, Ogawa e Ono (1999) que relatam a sua capacidade de escurecer a prata oxidando-a para Ag_2O , lentamente e à temperatura ambiente, e poder ainda gerar Ag_2O_2 (também referido como AgO) e Ag_2O_3 . O processo de foto-dissociação do O_3 é reconhecido como crucial para a oxidação da prata e, na presença de UV, a corrosão torna-se mais severa (Figura 6).



Figura 6 - Amostras de prata após exposição a 40ppm de O_3 e 90% de HR, na escuridão durante 48h (a) e sob a radiação UV durante 22h (b) (CHEN *et al.*, 2010).

São, assim, claras as evidências de que o processo de corrosão da prata é fotossensível. No entanto, apesar da abundância de trabalhos experimentais envolvendo vários compostos, são poucos os estudos dedicados a esta sensibilidade, pelo que não é ainda completamente compreendida. Considera-se poder estar relacionada com a interação de fotões e as superfícies alteradas dos artefactos. Pioneiros, Mctigue e Young (1965) concluem que o processo resulta da absorção da radiação eletromagnética e que o mecanismo implica a difusão de eletrões ao longo da camada do composto de prata, em crescimento, acompanhada de difusão paralela de iões de prata, para manutenção da neutralidade elétrica. Os seus resultados apontam para uma reação apenas a comprimentos de onda inferiores a 400nm, no domínio dos UV, considerando assim que a radiação visível, luz, não é fotoquimicamente ativa.

Esta conclusão foi atualizada por alguns investigadores e, de acordo com Moser e Ahrenkiel (em GRAEDEL, 1992), no caso do $AgCl$, apesar da absorção mais forte só ocorrer cerca dos 380nm, comprovada por MacWilliam (1982, p.205) e por Horspool (1999, p.353), o facto é que se inicia cerca dos 440nm; portanto, enquadrada

nos limites visíveis do espectro (400-700nm, por aproximação). O AgCl pode sofrer escurecimento e dissociação. A absorção de UV por parte dos iões de prata, embora mais fraca na banda dos 240-300nm, é muito forte nos comprimentos de onda inferiores a 240nm e, de acordo com Fang e Cai (em INABA, 1996), pode induzir a redução dos iões de prata a prata elementar, tomando a forma de pequenas partículas, tal como Homem (2006, p.105) e Thickett (2011, p.2) reportam. A fotossensibilidade do AgCl está bem documentada, pelo menos desde inícios do séc. XIX, e foi um marco importante no desenvolvimento dos processos fotográficos e no consumo mundial de prata.

No caso do Ag₂S, o espectro de absorção tem limites mais alargados, englobando quer o regime externo quer o interno das radiações UV. Em contexto museológico, Thickett (2011, p.7) verificou que a taxa de corrosão de artefactos com pátina natural de Ag₂S aumentou significativamente quando iluminados a 350lux, por fonte de tungsténio-halogénio e através de cabos de fibras óticas. Conclui que, por ação da luz, radiação visível, e, pelo menos, àquela iluminância, a camada de corrosão terá sofrido rutura e perdido a sua capacidade protetora.

Parece, portanto, inequívoco que os fotões e o O₃ aumentam a reatividade da superfície e a capacidade de reação dos agentes corrosivos adsorvidos. A sua presença conjunta torna os processos de corrosão mais severos, conforme comprovam os estudos de Nieser *et al.* (2009), Chen *et al.* (2010), Liang *et al.* (2010), Wiesinger, Schreiner e Kleber (2010) e Lin *et al.* (2011).

1.2.1.8 – Com os compostos de cianeto

Os cianetos são, há longa data, usados na indústria da metalurgia da prata, pelo facto de ela formar com eles sais duplos e complexos solúveis (SENANAYAKE, 2006). Inspirados neste comportamento, muitos produtos de limpeza da prata integraram soluções com cianetos, especificamente de sódio (NaCN) ou de potássio (KCN), e foram muito usados, durante décadas, desde os inícios dos anos de 1960. Em consequência e apesar de bastante invulgar, há registo pontual da presença de cianeto de prata (AgCN) em coleções museológicas de ourivesaria, como resultado da interação da prata com resíduos desses produtos. Strahan (1983 e 1986) relata que o artefacto em questão se encontrava em reserva ao abrigo da luz e que, com uma

exposição em laboratório de cerca de um mês, os depósitos esbranquiçados que evidenciava se tornaram pretos como o carvão, tendo sido identificados por difração de raios-X como AgCN.

Pela sua fotossensibilidade e escurecimento, o AgCN pode ser confundido com o sulfureto de prata e não ser identificado macroscopicamente o que, pela sua extrema toxicidade, pode colocar em risco a saúde e mesmo a vida dos profissionais que lidam com os artefactos sujeitos ao mesmo tipo de limpeza, se não se acautelarem as devidas precauções. Considera-se que este tipo de situação pode ser mais comum e que a falta de registos pode dever-se à falta de investigação dedicada.

1.3. Pratas escuras e produtos de corrosão. Abundância, condições de formação, estabilidade e cinética de crescimento

Os estudos dedicados à alteração da prata apontam, portanto, para uma diversidade considerável de potenciais interações que conduzem ao seu escurecimento. No entanto, alguns resultados obtidos em contexto laboratorial parecem não se refletir na realidade das camadas escuras dos artefactos. Tal, prende-se com as condições ambientais em que são obtidos que, por motivos quer termohigrométricos quer de concentração dos intervenientes no processo de escurecimento, se desviam dramaticamente das condições ambientais normais dos museus/espços culturais.

O produto de corrosão mais abundantemente reportado tem sido o Ag₂S, identificado como o mineral acantite. Esta abundância de relatos foi gerando psicologicamente uma relação direta entre a coloração preta evidenciada pelos artefactos e a presença de Ag₂S.

Em contextos culturais e na ausência de meios analíticos para caracterização das camadas de corrosão, há estudos em que o diagnóstico se baseia na percepção visual da sua coloração e infere-se a presença de Ag₂S (por exemplo, MADURO e TISSOT, 2009, p.119). No entanto, recorrendo a técnicas de análise de superfícies, outros alertam para uma maior complexidade do fenómeno e para os perigos desta assunção, que pode direcionar estratégias de conservação preventiva para alvos que podem não ser os adequados: no setor das tapeçarias do *Pavillon de Flore* do Musée

du Louvre, Dubus, Aucouturier e Moignard (2003) detetam apenas AgCl, cloroargirite ou cerargirite; no *British Museum*, Hallett *et al.* (2003) referem-se ao Ag₂S como um componente minoritário relativamente ao AgCl e a partículas de sulfatos, em muito maior concentração; na Catedral do Porto, Homem (2006, p.117) e Homem, Fonseca e Cavalheiro (2008) confirmam a presença abundante de partículas sulfatadas e de AgCl, não tendo detetado Ag₂S em nenhuma das superfícies analisadas, com diferentes colorações e espessuras de corrosão: incolor, < a 10nm; amarela, 10-100nm; preta, > 100nm, estas com mais de um século de formação (Figura 7).



Figura 7 – Detalhes das superfícies analisadas do retábulo em prata da capela do Santíssimo Sacramento, da Catedral do Porto, Portugal: a – banqueta; b – sacrário; c – berloque do baldaquino (HOMEM, 2006, p.100)

Szekely (em GRAEDEL, 1992) calculou informaticamente o diagrama de equilíbrio para a prata, sob as condições ambientais que mais se aproximam das que se obtêm durante a sua corrosão atmosférica, e demonstrou a existência de vastos campos de estabilidade para as espécies Ag, Ag₂S e AgCl. Os estudos de Watanabe *et al.* (2006) corroboram a existência de ambas as espécies em simultâneo. Suportando-se nas indicações de Garrells, relativamente ao potencial redox da maioria da água exposta ao ar e ao pó (algumas décimas de V) e ao seu pH (2-6), Graedel (1992) antevê o Ag₂S como espécie predominante, defende que o Ag₂O, o Ag₂SO₄ ou o Ag₂CO₃, não possuem campos de estabilidade significativos e remete a formação do AgCl apenas para situações raras de condições oxidantes extremas, tal como Roberge (2011, p.567).

No entanto, considera-se que os resultados obtidos em contextos culturais reais são coerentes com os valores termodinâmicos padrão para os compostos em causa, sendo possível verificar a maior probabilidade de formação de AgCl

relativamente à de Ag_2S ($\Delta G^\circ_{\text{AgCl}} = -109,8\text{kJ/mol}$ e $\Delta G^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}} = -40,7\text{kJ/mol}$) (Dean, 1999, p.6.112). Mais se defende que o seu caráter não seria classificado de tão raro se fossem desenvolvidos mais estudos em contextos reais de museus/instituições culturais, na convicção de que seriam confirmados, tal como acontece com os de Homem (2013).

Embora aceite que em fase aquosa, por nucleação e precipitação, o Ag_2S se forma com mais dificuldade do que o AgCl , em virtude de conter dois átomos de prata, Graedel (1992) argumenta que, em alternativa, o composto se forma por sorção do anião à superfície, seguida de formação em estado sólido do produto de corrosão. Considerando que as partículas que precipitam são materiais amorfos e facilmente destacáveis, defende que o Ag_2S continua a ser o composto mais comum, dada a sua forte adesão às superfícies, e que, nestes contextos de formação por sorção inicial, o AgCl é encontrado muito mais raramente.

Sem dúvida, a localização e as características estruturais de permeabilidade e ambientais dos espaços são cruciais no processo de formação dos produtos de corrosão, bem como na sua permanência. Em condições de HR elevada, em contexto de corrosão húmida ou aquosa, a solubilidade do produto de corrosão formado pode afetar a taxa de corrosão. Se for solúvel, conduz ao seu aumento, na medida em que os iões dissolvidos aumentam a condutividade do eletrólito e, portanto, diminuem a resistência interna à passagem de corrente. Sob condições de alternância entre períodos húmidos e secos, a formação de um produto insolúvel pode, de acordo com Pohlman (1992, p.178), aumentar também a taxa de corrosão durante o período seco, ao reter humidade e molhar continuamente a superfície da prata.

O parâmetro solubilidade dos produtos de corrosão é, portanto, crucial para a taxa de corrosão e para a sua abundância, uma vez que, mesmo que se reúnam as condições termodinâmicas para a sua formação, podem vir a perder-se por dissolução nos ciclos de molhagem/secagem, caso sejam solúveis. Ao contrário, os menos solúveis tenderão a permanecer e a acumular, em sintonia com Graedel (1992). Pese embora as características do AgCl , é possível concluir pela menor solubilidade do Ag_2S (LIEBMAN, 2004), o que pode contribuir para a justificação da sua maior abundância relativamente a outros compostos.

Se a formação dos produtos de corrosão está envolta em alguma polémica, a cinética do seu comportamento não é diferente. Embora Sharma (1978) defenda um

crescimento linear quer do Ag_2S quer do AgCl , isto é, limitado pelo transporte dos agentes corrosivos da atmosfera para a superfície em corrosão, a reação de crescimento do Ag_2S é frequentemente citada como exemplo clássico de uma reação parabólica, em que as suas propriedades inibem o transporte de eletrões e a taxa de reação é controlada pela difusão das espécies através da camada. Os resultados de Thickett (2011, p.8) fazem-no partilhar desta ideia. Franey, Kammlott e Graedel (1985) consideram ser necessária a cobertura média da superfície por dez monocamadas de Ag_2S para que os montículos que se formam na fase inicial coalesçam e formem uma camada coesa, com capacidade de impedir a difusão de iões de prata e, portanto, retardar a progressão do crescimento da camada.

Kim e Payer (1999) fazem depender a cinética do Ag_2S da HR: a 15%, classificam-na de linear no início mas, depois, de parabólica; a 75%, consideram-na apenas parabólica, sem qualquer região linear inicial. No entanto, quando a reação de corrosão é promovida conjuntamente pelo H_2S e pelo NO_2 , Kim (2003) defende que o crescimento do Ag_2S é apenas linear. Também Dubus, Aucouturier e Moignard (2003) consideram que o comportamento do Ag_2S tem um potencial de crescimento não-limitado, isto é, linear. No entanto, no caso do AgCl , defendem uma corrosão parabólica, com a formação de uma camada protetora. Neste sentido, Rice *et al.* (1981) admitem que uma superfície de AgCl pode inibir a reação da prata com compostos de enxofre. Os resultados de (Homem, 2006, p.100) e de Homem, Fonseca e Cavalheiro (2008) parecem corroborar estas características do AgCl .

Considerações finais

Verifica-se que várias questões se encontram ainda por esclarecer no que diz respeito à corrosão atmosférica da prata e ao seu escurecimento, muito especialmente em contextos reais de museus/instituições culturais e sob os efeitos sinérgicos dos diferentes intervenientes. Mais ainda quando a esmagadora maioria dos artefactos é, na verdade, em ligas de prata.

Em ambientes museológicos, a presença de constituintes gasosos e sólidos importantes para a corrosão atmosférica das coleções em prata pode advir: (i) da permeabilidade dos espaços/edifício do museu ao ambiente exterior, por questões quer de construção quer de manutenção quer, ainda, de regimes de ventilação; (ii) de

atividades antropogénicas, como cafetaria e restauração, visitantes, preparação de exposições, ações de manutenção, conservação e restauro; (iii) dos próprios artefactos que constituem as coleções; e (iv) dos produtos/materiais usados nas rotinas de limpeza/manutenção e na construção/decoração de espaços de exposição, reserva ou transporte. Será importante atender às diversas vulnerabilidades da prata e das ligas em que entra, no sentido de melhor acautelar a sua preservação, por via da previsão e prevenção dos contextos de potencial interação. Igualmente importante será a definição e implementação de rotinas de inspeção, monitorização e registo, de forma a garantir a obtenção de dados sistemáticos e rigorosos, que permitam interpretações fundamentadas dos processos subjacentes à corrosão e escurecimento.

Referências

ABBOTT, W. H.. The influence of environment on tarnishing reactions. *In: Proceedings of the 4th International Conference on Electrical Contacts*, Swansea, 1968. p.35-39.

ARROYAVE, C.; MORCILLO, M.. The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals. *Corrosion Science*, n.37, 1995, p.293-305.

ATSDR. *Toxicological profile for silver*, Atlanta, GA, U.S.: Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1990.

BAILEY, R. A.; ZACCARDI, Joseph A. Corrosion of copper and other metals by perspiration. *Journal of Electrochemical Society*, n.144, 1983, p.443-448.

BASTIDAS, D.M.; CANO, E.; GONZÁLEZ, A.G.; FAJARDO, S.; LLERAS-PÉREZ, R.; CAMPO-MONTERO, E.; BELZUNCE-VARELA, F.J.; BASTIDAS, J.M.. An XPS study of tarnishing of a gold mask from a pre-Columbian culture. *Corrosion Science*, n.50, 2008, p.1785-1788.

BLADES, Nigel; ORESZCZYN, Tadj; BORDASS, Bill; CASSAR, May. *Guidelines on pollution control in museum buildings*, London: Museums Association, 2000.

BRIMBLECOMBE, Peter. *Air composition & chemistry*, Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

CHATTERJEE, U. K.; BOSE, S. K.; ROY, S. K. *Environmental degradation of metals*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

CHEEL, Vanessa; NORTHOVER, Peter; SALTER, Chris.; STEVENS, Donna; GRIME, Geoff; JONES, Brian. The effects of fingerprints on silver. *In: MARDIKIAN, P.; CHEMELLO, C.; WATTERS, C.; HULL, P. (Eds.). Metal 2010. Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC metal working group*, 2010, Charleston. Clemson University, 2011. p.233-237.

CHEN, Z. Y.; LIANG, D.; MA, G.; FRANKEL, G. S.; ALLEN, H. C.; KELLY, R. G. Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric corrosion of bare silver. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, n.45, 2010, p.169-180.

CHUDNOVSKY, B. H. Degradation of power contacts in industrial atmosphere: silver corrosion and whiskers. In: Proceedings of the 48th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, 2002, Orlando: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2002. p.140-150.

COSTA, Virginia. Museum's air quality in a tropical climate: evaluation by using metallic coupons. *IAQ 2003. Indoor air quality in museums and archives*. 2003. [Em linha]. Disponível em: <http://iaq.dk/iap/iaq2003/2003_13.htm>. Acesso em: 13 jan. 2004.

CZANDERNA, A. W. The adsorption of oxygen on silver. *The Journal of Physical Chemistry*, n.68, 1964, p.2765-2771.

DEAN, John A. (Ed.) *Lange's handbook of chemistry*, New York: McGraw-Hill, 1999.

DOWSETT, M. G.; ADRIAENS, A.; SOARES, M.; WOUTERS, H.; PALITSIN, V.V.N.; GIBBONS, R.; MORRIS, R.J.H.. The use of ultra-low-energy dynamic SIMS in the study of tarnishing of silver. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n.239, 2005, p.51-64.

DROTT, J. Growth of silver sulphide whiskers. *Acta Metallurgica*, n.8, 1960, p.19-22.

DUBUS, Michel; AUCOUTURIER, Marc; MOIGNARD, Brice. Atmospheric corrosion monitoring on silver in museums. *IAQ 2003. Indoor air quality in museums and archives*, 2003. [Em linha]. Disponível em: <http://iaq.dk/iap/iaq2003/2003_15.htm>. Acesso em: 13 jan. 2004.

DURAN, A.; HERRERA, L. K.; BUENO, J.; JUSTO, A.; PEREZ-RODRÍGUEZ, J. L.. Analisis de las policromias barrocas del Retablo Mayor de la Iglesia de la Asunción de Huércal-Overa. In: Preprints of the Papers of the 16th International Meeting on Heritage Conservation, Valencia, 2006. p.1215-1228.

DURAN, A.; PEREZ-RODRÍGUEZ, J. L.; JIMENEZ DE HARO, M. C.; HERRERA, L. K.; JUSTO, A. Degradation of gold and false gold used as gildings in the cultural heritage of Andalusia, Spain. *Journal of Cultural Heritage*, n.9, 2008, p.184-188.

EGAN, T. F.; MENDIZZA, A. Creeping silver sulfide. *Journal of the Electrochemical Society*, n.107, 1960, p.353-354.

FESER, Ralf. Uniform corrosion of metals in acid, neutral and alkaline electrolytes. Fundamental aspects of uniform corrosion. In: BARD, Allen J.; STRATMANN, Martin; FRANKEL, Gerald S. (Eds.). *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 4, Corrosion and Oxide Films*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p.67-107.

FONTANA, Mars Guy; GREENE, Norbert D. *Corrosion engineering*, New York: McGraw-Hill, 1986.

FRANEY, J. P.; KAMMLOTT, G. W.; GRAEDEL, T. E. The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases. *Corrosion Science*, n.25, 1985, p.133-143.

GOLDSBOROUGH, Reid. *Coin toning: real, artificial, in between?* 2010. [Em linha]. Disponível em: <<http://rg.ancients.info/guide/toning.html>>. Acesso em: 10 dez. 2011.

GRAEDEL, T. E. Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society*, n.139, 1992, p.1963-1970.

GRAEDEL, T. E. Gildes model studies of aqueous chemistry. I. Formulation and potential applications of the multi-regime model. *Corrosion Science*, n.38, 1996, p.2153-2180.

GRAEDEL, T. E.; FRANEY, J. P.; GUALTIERI, G. J.; KAMMLOTT, G. W.; MALM, D. L. On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H₂S and OCS. *Corrosion Science*, n.25, 1985, p.1163-1180.

GRAEDEL, T. E.; KAMMLOTT, G. W.; FRANEY, J. P. Carbonyl sulfide: potential agent of atmospheric sulfur corrosion. *Science*, n.212, 1981, p.663-665.

HALLETT, K.; THICKETT, D.; MCPHAIL, D.S.; CHATER, R.J.. Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum. *Applied Surface Science*, n.203-204, 2003, p.789-792.

HILLMAN, Craig; ARNOLD, Joelle; BINFIELD, Seth; SEPPI, Jeremy. Silver and sulfur: case studies, physics, and possible solutions. *SMTA International Proceedings*. 2007. [Em linha]. Disponível em: <www.dfrsolutions.com/uploads/publications/2007_10_silver_and_sulfur.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2011.

HOMEM, Paula Cristina Menino Duarte. Corrosão atmosférica da prata: monitorização e perspetivas de conservação preventiva. *Tese* (Doutoramento em Museologia), Faculdade de Letras da Universidade do Porto, 2013.

HOMEM, Paula Menino. Contributo para a preservação do património cultural em ligas de prata: o caso do retábulo da Sé do Porto. *Dissertação* (Mestrado em Química Aplicada ao Património), Universidade de Lisboa, 2006.

HOMEM, Paula; FONSECA, Inês; CAVALHEIRO, José. O escurecimento do altar de prata da Sé do Porto: um caso de corrosão atmosférica. *Corrosão e Protecção de Materiais*, n.27, 2008, p.82-86.

HORSPOOL, William M. The organic photochemistry of silver and gold. In: PATAI, Saul; RAPPOPORT, Zvi (Eds.) *The chemistry of organic derivatives of gold and silver*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 1999. p.353-386.

INABA, Masamitsu. Tarnishing of silver: a short review. *V&A Conservation Journal*, n.18, 1996, p.9-10.

JÁRÓ, Márta. Re-corrosion of silver and gilt silver threads on museum textiles after treatment. In: JÁRÓ, Márta (Ed.), *Conservation of metals*. Proceedings of the 7th International Restorer Seminar, 1989, Veszprém. 1990. p.95-98.

JÁRÓ, M.; TÓTH, A.. Deterioration of metal threads and other metallic decorations made of gold, silver or gilt silver on museum textiles. Problems of their conservation. In: MACLEOD, Ian D.; PENNEC, Stéphane L.; ROBBIOLO, Luc. (Eds.) *Metal 95*:

Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Semour en Auxois: James & James. 1997. p.201-208.

KIM, H. Corrosion process of silver in environments containing 0.1 ppm H₂S and 1.2 ppm NO₂. *Materials and Corrosion*, n.54, 2003, p.243-250.

KIM, H.; PAYER, J. H. Tarnish process of silver in 100ppb H₂S containing environments. *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 1999. [Em linha]. Disponível em: <<http://www.icse.org/volume1/paper14/v1p14.php>>. Acesso em: 23 mar. 2007.

KLEBER, Ch.; HILFRICH, U.; SCHREINER, M. In situ QCM and TM-AFM investigations of the early stages of degradation of silver and copper surfaces. *Applied Surface Science*, n.253, 2007, p.3712-3721.

KLEBER, Ch.; WIESINGER, R.; SCHNOLLER, J.; HILFRICH, U.; HUTTER, H.; SCHREINER, M. Initial oxidation of silver surfaces by S²⁻ and S⁴⁺ species. *Corrosion Science*, n.50, 2008, p.1112-1121.

KUHN, A. T.; KELSALL, G. H.. Some aspects of the chemistry and mechanisms underlying tarnish reactions. In: Corrosion of electrical contacts - Progress in environmental gas testing, London: Institute of Metals, 1989. p.51-88.

LARSEN, E. I.; IMES, R. H.. Electrical contacts_applications. In: BUTTS, Allison; COXE, Charles D. (Eds.) *Silver economics, metallurgy, and use*. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1982. p.372-385.

LEE, Y. N.; SCHWARTZ, S. E. Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure. *The Journal of Physical Chemistry A*, n.85, 1981, p.840-848.

LEYGRAF, Christofer. Atmospheric corrosion. In: BARD, Allen J.; STRATMANN, Martin; FRANKEL, Gerald S. (Eds.). *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 4, Corrosion and Oxide Films*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p.191-215.

LEYGRAF, Christofer; GRAEDEL, Thomas. *Atmospheric corrosion*, New York: John Wiley & Sons, 2000.

LIANG, D.; ALLEN, H. C.; FRANKEL, G. S.; CHEN, Z. Y.; KELLY, R. G.; WU, Y.; WYSLOUZIL, B. E.. Effects of sodium chloride particles, ozone, UV, and relative humidity on atmospheric corrosion of silver. *Journal of The Electrochemical Society*, n.157, 2010, p.C146-C156.

LIEBMAN, Joel F.. Paradigms and paradoxes: The solubility of AgCl in water: Some thermochemical issues of aqueous Ag⁺ ion. *Structural Chemistry*, n.15, 2004, p.165-168.

LILIENFELD, S.; WHITE, C. E.. A study of the reaction between hydrogen sulfide and silver. *Journal of the American Chemical Society*, n. 52, 1930, p.885-892.

LIN, H.; FRANKEL, G. S.; LEMON, C. E.; ALLEN, H. C.. *Full factorial experiment of laboratory exposure of Ag with ozone and ultraviolet radiation*. 2011 DoDCorrosion Conference. 2011. [Em linha]. CorrDefense. Disponível em: <<https://www.corrdefense.org/default.aspx>>. Acesso em: 10 dez. 2011.

MACWILLIAM, E. A. Silver in photography. In: BUTTS, Allison; COXE, Charles D. (Eds.) *Silver economics, metallurgy, and use*. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 1982. p.200-217.

MADURO, Belmira; TISSOT, Isabel. Retábulo da Natividade - Um projecto interdisciplinar. À memória de Arménio Fontes. In: SILVA, Armando Coelho Ferreira; HOMEM, Paula Menino (Eds.) *Ligas metálicas: Investigação e conservação*. Porto: Faculdade de Letras da Universidade do Porto - Secção de Museologia/Laboratório de Conservação e Restauro do DCTP, 2009. p.107-125.

MCTIGUE, P. T.; YOUNG, D. J.. Phototarnishing of silver and copper. *Australian Journal of Chemistry*, n.18, 1965, p.1851-1853.

MYERS, Marjorie. Overview of the use of silver in connector applications. *Interconnection & Process Technology*, n.503, 2009, p.1-13.

NEISER, E. B.; KELLY, R. G.; LIANG, D.; FRANKEL, G.; ALLEN, H. C.. Atmospheric corrosion of silver and its relation to accelerated testing. 2009 *DoDCorrosion Conference*. 2009. [Em linha]. Disponível em: <www.corrdefense.org/Technical%20Papers/Atmospheric%20Corrosion%20of%20Silver%20and%20Its%20Relation%20to%20Accelerated%20Testing.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2010.

PADFIELD, Tim; ERHARDT, David; HOPWOOD, Walter. Trouble in store. In: BROMMELLE, N. S.; THOMSON, Garry (Eds.) *Science and Technology in the service of Conservation*. Washington D.C.: International Institute for Conservation, 1982. p.1 - 19.

PAYER, J. H.; BALL, G.; RICKETT, B. I.; KIM, H. S. Role of transport properties in corrosion product growth. *Materials Science and Engineering A*, n.198, 1995, p.91-102.

PAYER, Joe H.; KIM, Heesan. Tarnish film formation on silver in atmospheric environments containing hydrogen sulfide and nitrogen dioxide. In: BAER, D. R.; CLAYTON, C. R.; DAVIS, G. D.; HALADA, G. P. (Eds.) *State-of-the-art application of surface and interface analysis methods to environmental material interactions: in honor of James E. Castle's 65th year*. New Jersey: The Electrochemical Society, Inc., 2001. p.72-79.

POHLMAN, S. L. Atmospheric corrosion. *ASM handbook. Corrosion*. 9 ed. Ohio: ASM International, Metals Park, 1992.

REAGOR, B. T.; SINCLAIR, J. D. Tarnishing of silver by sulfur vapor: film characteristics and humidity effects. *Journal of the Electrochemical Society*, n.128, 1981, p.701-705.

RICE, D. W.; CAPPELL, R. J.; KINSOLVING, W.; LASKOWSKI, J. J. Indoor corrosion of metals. *Journal of the Electrochemical Society*, n.127, 1980, p.891-901.

RICE, D. W.; CAPPELL, R. J.; PHIPPS, P. B. P.; PETERSON, P. Indoor atmospheric corrosion of copper, silver, nickel, cobalt, and iron. In: AILOR, W.H. (Ed.) *Atmospheric Corrosion*, Hollywood, FL, Oct. 5-10, 1980, Proceedings, 1982, New York. John Wiley and Sons. Inc.. p.651-666.

RICE, D. W.; PETERSON, P. J.; RIGBY, E. B.; PHIPPS, P. B. P.; CAPPELL, R. J. & TREMOUREUX, R. Atmospheric corrosion of copper and silver. *Journal of the Electrochemical Society*, n.128, 1981, p.275-284.

ROBERGE, P. R. Atmospheric corrosion. In: REVIE, R. Windston. (Ed.) *Uhlig's corrosion handbook*. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p.299-326.

RUDOE, Judy. Oxidized silver in the 19th century: its documentary evidence. In: NIECE, Susan La; CRADDOCK, Paul T. (Eds.) *Metal plating and patination*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993. p.161-170.

RYHL-SVENDSEN, M. *An on-line calculator for conversion between the gas concentration units ppb and $\mu\text{g}/\text{m}^3$* , 2001. [Em linha]. Disponível em: <http://iaq.dk/papers/conc_calc.htm>. Acesso em: 06 dez. 2011.

SAWYER, Clair N.; MCCARTY, Perry L.; PARKIN, Gene F. *Chemistry for environmental engineering and science*, Boston: McGraw-Hill, 2003.

SCHMIDT-OTT, K. *The cleaning of silver surfaces*. Staatl: Akademie der Bildenden Künste, 1993.

SCHULTZE, Joachim Walter; HASSEL, Achim Walter. Corrosion of oxide covered metals. Passivity of metals, alloys, and semiconductors. In: BARD, Allen J.; STRATMANN, Martin; FRANKEL, Gerald S. (Eds.). *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 4, Corrosion and Oxide Films*. Weinheim: Wiley-VCH, Vol. 4, 2003. p.216-270.

SCHWEITZER, P. A. *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*, New York: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2010.

SEASE, C. The case of the black fuzzies. In: SAGE, Jo. (Ed.) *Exhibitions and conservation: Preprints of the Conference held at Royal College of Physicians, Edinburgh, 21st-22nd April, 1994*. Edinburgh: Scottish Society for Conservation and Restoration, 1994. p.125-130.

SEASE, Catherine; SELWYN, Lyndsie S.; ZUBIATE, Susana; BOWERS, David F.; ATKINS, David R. Problems with coated silver: whisker formation and possible filiform corrosion. *Studies in Conservation*, n.42, 1997, p.1-10.

SELWYN, Lyndsie Corrosion chemistry of gilded silver and copper. In: DRAYMAN-WEISSER, Terry. (Ed.), *Gilded metals. History, technology and conservation*. London: Archetype/The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2000. p.21-47.

SENANAYAKE, G. The cyanidation of silver metal: Review of kinetics and reaction mechanism. *Hydrometallurgy*, n.81, 2006, p.75-85.

SHARMA, S. P. Atmospheric corrosion of silver, copper, and nickel - Environmental test. *Journal of the Electrochemical Society*, n.125, 1978, p.2005-2011.

SINCLAIR, J. D. Tarnishing of silver by organic sulphur vapors: rates and film characteristics. *Journal of Electrochemical Society*, n.129, 1982, p.33-40.

SINCLAIR, J. D.; PSOTA-KELTY, L. A.; WESCHLER, C. J.; SHIELDS, H. C. Deposition of airborne sulfate, nitrate, and chloride salts as it relates to corrosion of electronics. *Journal of the Electrochemical Society*, n.137, 1990, p.1200-1206.

STAMBOLOV, T. *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art*, Amsterdam: Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, 1985.

STEVENS, Donna. The effects of fingerprints on silver. *V&A Conservation Journal*, n.59, 2011, p.12-13.

STRAHAN, Donna. A cautionary note on the presence of silver cyanide on museum objects. *Journal of the American Institute for Conservation*, n.23, 1983, p.63-64.

STRAHAN, Donna K. Treatment of a silver dragon for the removal of silver cyanide and chalconatronite. *Journal of the American Institute for Conservation*, n.25, 1986, p.73-81.

SUZUKI, Ryosuke O.; OGAWA, Takamichi; ONO, Katsutoshi. Use of ozone to prepare silver oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, n.82, 1999, p.2033-2038.

TÉTREAULT, Jean. *Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: risk assessment, control strategies, and preservation management*, Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2003.

THICKETT, David. 2011. Effects of light on silver tarnishing. In: ICOM-CC (ed.) *XVI ICOM-CC Triennial Conference Contributions*. Lisbon: ICOM-CC. p.1-9.

THOMPSON JR., Daniel V. *The craftsman's handbook. The Italian "Il Libro dell' Arte" of Cennino D' Andrea Cennini* [Em linha]. New York: Dover Publications, Inc., 1933. Disponível em: <<http://www.noteaccess.com/Texts/Cennini/>>. Acesso em: 06 dez. 2011.

THOMPSON, N. R. Silver. In: MASSEY, A. G.; THOMPSON, N. R.; JOHNSON, B. F. G.; DAVIS, R. (Eds.) *The chemistry of copper, silver and gold*. Oxford: Pergamon Press, 1973. p.79-128.

THOMPSON, W. T.; KAYE, M. H.; BALE, C. W.; PELTON, A. D. Pourbaix diagrams for multielement systems. In: REVIE, R. Winston. (Ed.) *Uhlig's corrosion handbook*. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p.103-110.

VOLPE, L.; PETERSON, P. J. The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor. *Corrosion Science*, n.29, 1989, p.1179-1196.

WADHERA, Akhil; FUNG, Max. Systemic argyria associated with ingestion of colloidal silver. *Dermatology Online Journal*, n.11, 2005. Disponível em: <http://dermatology.cdlib.org/111/case_reports/argyria/wadhera.html>. Acesso em: 17 nov. 2011.

WATANABE, Masamitsu; HOKAZONO, Akira; HANDA, Takao; ICHINO, Toshihiro; KUWAKI, Nobuo. Corrosion of copper and silver plates by volcanic gases. *Corrosion Science*, n.48, 2006, p.3759-3766.

WEISSER, T. D. Some practical considerations and solutions for preservation in the museum environment. *In: Cultural property and its environment*, 1990, Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1995. p.81-96.

WHITE, W. W. Silver coinage and the toning process. *The Numismatist*, n.40, 1993, p.792-795.

WIESINGER, R.; SCHREINER, M.; KLEBER, Ch.. Investigations of the interactions of CO₂, O₃ and UV light with silver surfaces by *in situ* IRRAS/QCM and *ex situ* TOF-SIMS. *Applied Surface Science*, n.256, 2010, p.2735-2741.

Data de recebimento: 02.07.2018

Data de aceite: 23.07.2018