



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

Lucas Puhl dos Santos

**SENSOR ELETROQUÍMICO IMPRESSO EM 3D PARA A DETECÇÃO
DE COBRE (II) EM PIGMENTOS**

Florianópolis

2024

Lucas Puhl dos Santos

**SENSOR ELETROQUÍMICO IMPRESSO EM 3D PARA A DETECÇÃO
DE COBRE (II) EM PIGMENTOS**

Relatório de Estágio Supervisionado submetido ao Departamento de Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Iolanda da Cruz Vieira

Supervisor: Dr. Thiago Guimarães Costa

Florianópolis

2024

Santos, Lucas Puhl dos

Sensor eletroquímico impresso em 3D para a detecção de Cobre (II) em pigmentos / Lucas Puhl dos Santos ; supervisora, Iolanda da Cruz Vieira, coorientador, Thiago Guimarães Costa, 2024.

46 p.

Relatório de Estágio - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2024.

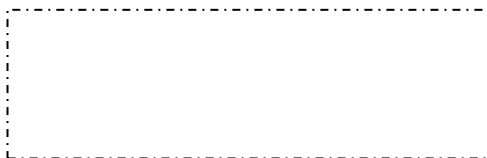
Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Química Analítica. 3. Eletroanalítica. 4. Sensores eletroquímicos impressos em 3D. 5. Arqueometria. I. Vieira, Iolanda da Cruz. II. Costa, Thiago Guimarães . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Lucas Puhl dos Santos

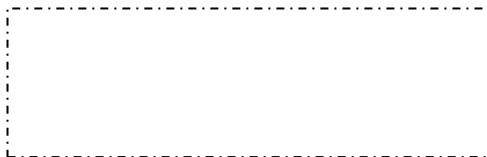
Sensor eletroquímico impresso em 3D para a detecção de Cobre (II) em pigmentos

Este Relatório de estágio supervisionado foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e aprovado em sua forma final pelo Curso de Química



Prof. Miguel Soriano Balparda Caro, Dr.
Coordenador do Programa de Graduação em Química

Banca examinadora



Prof.ª Iolanda da Cruz Vieira, Dr.ª.
Orientadora



Prof.ª Daniela Zambelli Mezalira, Dr.ª
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.ª Mariele Paludetto Sanches, Dr.ª
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 24 de junho de 2024.

AGRADECIMENTOS

A minha mais profunda e eterna gratidão à minha família, em especial à minha mãe, Luciana, e aos meus avós, Aparecida e Armindo. O suporte e confiança de vocês foi essencial em todos os âmbitos para que fosse possível chegar até aqui.

Ao meu pai, Claudiomir, meu muito obrigado também pela confiança e suporte durante essa jornada.

À professora Dr^a. Iolanda Cruz Vieira, pela orientação, confiança e oportunidade de integrar o grupo de pesquisa durante não só esse trabalho, mas também em outros períodos da graduação.

Ao supervisor de estágio Dr. Thiago Guimarães Costa, pela confiança e apoio na realização desse trabalho e por me mostrar um mundo totalmente novo na Química.

Aos pós-doutorandos do Laboratório de Biossensores, Edson e João, por serem meus guias nessa jornada acadêmica, por todo conhecimento repassado, pelo apoio e confiança e pela amizade.

A todos os meus colegas do Laboratório de Biossensores: Bruno, Diogo, Guinther, Larissa, Nathalia, Thomaz, Eduardo, Marie, Luan e Pãmyla, por toda ajuda e carinho recebidos, e por tornarem a rotina de pesquisa mais leve e divertida.

Aos meus amigos e irmãos de outra vida Paulo Luciano e Kamille, por me acompanharem desde sempre e seguirem torcendo por mim assim como torço por vocês.

Aos meus grandes amigos que fiz durante a graduação e certamente me tornaram uma pessoa mais completa e feliz: Ana Beatriz, Carolina, Guilherme, Matheus, Cinthia, Kaliany, Thiago, Renata e Helena. Sem vocês isso seria uma missão impossível.

À Dr^a Juliana Priscila Dreyer e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pela ajuda na realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Programa de Graduação em Química e ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de receber um Ensino público, gratuito e de qualidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro recebido durante a graduação e neste trabalho de conclusão.

"Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam como se fossem um conto de fadas."

(Marie Curie)

RESUMO

Sensores eletroquímicos miniaturizados impressos em 3D foram desenvolvidos para a detecção de cobre (II) nos pigmentos azurita, malaquita e verdigris/acetato de cobre (II). O sensor foi construído a partir da tecnologia de impressão 3D. Para o arranjo contendo os eletrodos de trabalho, pseudo-referência e auxiliar foi utilizado um filamento condutor de ácido polilático e *carbon black*, sendo estes depositados sobre uma plataforma de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Após a impressão, os sensores foram submetidos a um tratamento eletroquímico em meio básico (NaOH 1,0 mol L⁻¹), através da aplicação de um potencial fixo de +1,2 V durante 30 minutos. As análises morfológicas de microscopia eletrônica de varredura demonstraram a efetividade do tratamento na degradação do ácido polilático e exposição do *carbon black*. Parâmetros experimentais como o pH do eletrólito de suporte, potencial e tempo de deposição foram otimizados, bem como a velocidade de varredura da voltametria de redissolução anódica no modo varredura linear, com o objetivo de aumentar a intensidade das correntes da oxidação do cobre (II). Com esses parâmetros otimizados foi construída uma curva de calibração para o cobre (II), sendo obtido o valor de limite de detecção de 0,78 µmol L⁻¹. Corpos de prova de tintas a óleo e alquídicas contendo pigmentos de cobre foram submetidas a envelhecimento acelerado equivalente a 161 anos a 25 °C, para aplicação dos sensores 3D através da técnica de voltametria de imobilização de micropartículas na detecção de cobre (II). Trata-se assim de um método analítico inédito e de baixo custo para a análise de pigmentos em pinturas envelhecidas que pode ser aplicado para caracterização de materiais em bens culturais.

Palavras-chave: Sensor descartável; Impressão 3D; voltametria de redissolução anódica; Patrimônio Cultural; Pinturas Envelhecidas.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS - Acrilonitrilo-butadieno-estireno;

ATECOR - Ateliê de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis;

CB - *carbon black*;

CIC - Centro Integrado de Cultura;

XRD - Difração de raios X;

DPAC - Diretoria de Patrimônio Cultural;

EBA - UFMG - Escola de Belas Artes da Universidade Federal de Minas Gerais;

EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*);

FCC - Fundação Catarinense de Cultura;

FRX - Fluorescência de raios X;

FTIR - Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier;

IPHAN - Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional;

LOD - Limite de detecção (do inglês, *limit of detection*);

LSASV - Voltametria de redissolução anódica no modo varredura linear (do inglês, *linear sweep anodic stripping voltammetry*);

MASC - Museu de Arte de Santa Catarina;

SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês, SEM - *scanning electron microscopy*);

SEM - EDX - Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um analisador de energia dispersiva de raios X;

PEO - Polióxido de etileno;

PLA - Ácido polilático;

PLA-CB - Filamento formado por Ácido Polilático e *carbon black*;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotografias das instalações do ATECOR: (A) Partição voltada a arquivo de documentações e aos computadores; (B) Ateliê de conservação-restauração e (C) Laboratório de Materiais.	12
Figura 2 - Estrutura base de pigmentos inorgânicos como: (A) As antraquinonas e (B) Compostos Azo.	16
Figura 3 - Representação dos pigmentos azurita, malaquita e verdigris	17
Figura 4 - Estruturas do ácido oléico e linoleico.	18
Figura 5 - Representação de uma reação para obtenção de resina alquídica.	19
Figura 6 - (A) Representação do eletrodo impresso em 3D, com a demarcação do arranjo de três eletrodos; (B) Potenciostato portátil Sensit Smart (Palm Instruments BV, Holanda) acoplado a um aparelho celular.	21
Figura 7 - Corpos de prova com as dispersões de: (A) Acetato de Cobre (II) em óleo de linhaça; (B) Acetato de Cobre (II) em resina alquídica; (C) Malaquita em óleo de linhaça; (D) Malaquita em resina alquídica; (E) Azurita em óleo de linhaça; (F) Azurita em resina alquídica; (G) Azurita em cola de coelho; (H) Azurita em resina acrílica; (I) Malaquita em cola de coelho; (J) Malaquita em resina acrílica; (K) Acetato de Cobre (II) em cola de coelho e (L) Acetato de Cobre (II) em resina acrílica.	26
Figura 8 - Mecanismos da reação de degradação do PLA seguindo por via intra-cadeia ou pelas extremidades da cadeia.	28
Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para: (A) Eletrodo antes do tratamento eletroquímico; (B) Eletrodo depois do tratamento eletroquímico.	28
Figura 10 - (A) Voltamogramas cíclicos para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em pH's de 1 a 4; (B) Gráfico de barras da relação entre corrente de pico para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em pH's de 1 a 4.	29
Figura 11 - Gráfico de distribuição de espécies de cobre em função do pH.	30
Figura 12 - (A) Voltamogramas cíclicos para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100, (f) 150 e (g) 200 mV s^{-1} ; (B) Gráficos de: (a) logaritmo da velocidade vs. logaritmo da corrente de pico e (b) logaritmo da velocidade vs. potencial.	31
Figura 13 - (A) Voltamogramas de redissolução anódica no modo de varredura linear para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ após aplicação de potenciais de deposição de $-1,0 \text{ V}$ a $-0,6 \text{ V}$ durante o tempo fixo de 60 s; (B) Gráfico de barras correlacionando corrente de pico e potencial de deposição.	32
Figura 14 - (A) Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial fixo de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempos de deposição: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 e (e) 50 s; (B) Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear com tempos de deposição: (f) 75, (g) 120, (h) 170 e (i) 200 s; (C) Gráfico de barras correlacionando a corrente de pico com o tempo de deposição.	33
Figura 15 - (A) Sensor antes de passar pelo processo de deposição; (B) Sensor que passou pelo processo de deposição com a solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de cobre (II) em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição de 120 s, sendo possível observar a superfície do eletrodo de trabalho avermelhada, indicando a deposição de Cu^0 .	34
Figura 16 - Voltamogramas de redissolução anódica no modo de varredura linear para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição de 120 s para diferentes velocidades de varredura: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50, (f) 75, (g) 100, (h) 125 e (i) 150 mV s^{-1}	35
Figura 17 - (A) Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear para diferentes concentrações de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição de 120 s: (a) $6,67 \times 10^{-7}$, (b) $1,67 \times 10^{-6}$, (c) $3,33 \times 10^{-6}$, (d) $5,00 \times 10^{-6}$, (e) $8,33 \times 10^{-6}$ e (f) $1,33 \times 10^{-5}$; (B) Correlação linear entre as correntes de pico observadas e a concentração de Cu^{2+} .	36

Figura 18 - Correlação entre o tempo de tratamento térmico e o tempo de envelhecimento em temperatura ambiente correspondente.

37

Figura 19 - Corpos de prova envelhecidos: (A) Acetato de Cobre (II) em óleo de linhaça; (B) Acetato de Cobre (II) em resina alquídica; (C) Malaquita em óleo de linhaça; (D) Malaquita em resina alquídica; (E) Azurita em óleo de linhaça; (F) Azurita em resina alquídica; (G) Azurita em cola de coelho; (H) Azurita em resina acrílica; (I) Malaquita em cola de coelho; (J) Malaquita em resina acrílica; (K) Acetato de Cobre (II) em cola de coelho e (L) Acetato de Cobre (II) em resina acrílica. 38

Figura 20 - Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear para as amostras em 0,01 mol L⁻¹ de H₂SO₄ com potencial de deposição de -0,9 V e tempo de deposição de 120 s: (A) Acetato de Cobre (II) em óleo de linhaça; (B) Acetato de Cobre (II) em resina alquídica; (C) Malaquita em óleo de linhaça; (D) Malaquita em resina alquídica; (E) Azurita em óleo de linhaça; (F) Azurita em resina alquídica; (G) Azurita em cola de coelho; (H) Azurita em resina acrílica; (I) Malaquita em cola de coelho; (J) Malaquita em resina acrílica; (K) Acetato de Cobre (II) em cola de coelho e (L) Acetato de Cobre (II) em resina acrílica. 39

SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA.....	11
2. APRESENTAÇÃO DO LOCAL DE ESTÁGIO	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. BREVE HISTÓRICO SOBRE PATRIMÔNIO CULTURAL E SUA CONSERVAÇÃO.....	14
3.2. PRINCIPAIS MATERIAIS ENCONTRADOS EM OBRAS DE ARTE	15
3.2.1. Pigmentos orgânicos e inorgânicos	15
3.2.1.1. Pigmentos à base de cobre	17
3.2.2. Aglutinantes	18
3.3. QUÍMICA ANALÍTICA NO RAMO DA CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO DO PATRIMÔNIO	20
3.3.1. Métodos eletroquímicos na Arqueometria	20
3.3.1.1. Sensores impressos em 3D	21
4. OBJETIVOS	23
4.1. OBJETIVO GERAL	23
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
5.1. REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS	24
5.2. IMPRESSÃO E ATIVAÇÃO DOS ELETRODOS 3D.....	24
5.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	25
5.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA AMOSTRAGEM.....	25
5.5. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	26
5.6. SEGURANÇA NO LABORATÓRIO E DESCARTE DE RESÍDUOS QUÍMICOS	27
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
6.1. ATIVAÇÃO DOS ELETRODOS IMPRESSOS EM 3D.....	28
6.2. EFEITO DO pH DO ELETRÓLITO DE SUPORTE.....	29
6.3. ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA	30
6.4. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA NO MODO VARREDURA LINEAR	33
6.5. CURVA DE CALIBRAÇÃO	36
6.6. APLICAÇÃO DOS SENSORES NOS CORPOS DE PROVA ENVELHECIDOS	37
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	41
8. CONTRIBUIÇÃO DO ESTÁGIO À FORMAÇÃO PROFISSIONAL	42
9. ANEXOS	45

1. JUSTIFICATIVA

As sociedades, desde as mais antigas, deixaram legados históricos através da linguagem, ideologias, conflitos, relações interpessoais e desenvolvimento técnico-científico. Esses legados estão registrados em diversas formas, como livros, fotografias, mapas, pinturas, arquitetura e materiais utilizados em obras, categorizados como "patrimônio material".

A ciência acerca da preservação e restauração do patrimônio material são cruciais no contexto social, sendo responsabilidade do Estado fornecer apoio financeiro e legal para evitar a perda negligente da história e memória. Essa ciência é interdisciplinar, envolvendo historiadores, antropólogos, artistas, museólogos e arquitetos. Neste sentido, os químicos desempenham um papel vital, desenvolvendo materiais que auxiliam na restauração e conservação, além de analisar peças para identificar falsificações e determinar a época dos materiais.

Pigmentos contendo cobre, fornecem uma ampla gama de colorações como verdes, roxos e azuis, podendo ser de fontes naturais, como a malaquita e a azurita, explorados principalmente a partir da Idade Média (476 d.C. a 1453 d.C.) para essa finalidade, ou ainda de fontes sintéticas usadas desde o Antigo Egito como no caso do azul e verde egípcios. Outros metais também podem fornecer pigmentos com tonalidades semelhantes aos pigmentos com cobre, como os pigmentos à base de cobalto. O cobalto era empregado desde a Antiguidade (4000 a.C. a 476 d.C.) para a pigmentação de vidraças, entretanto, os pigmentos sintéticos à base de cobalto, como o azul e verde de cobalto, somente foram produzidos a partir do século XVIII.

Dessa forma, se faz necessária a utilização de métodos de caracterização capazes de detectar em obras de arte a presença desses metais de maneira seletiva, para que se compreenda o tipo de pigmento usado na obra analisada e assim selecionar a melhor estratégia de restauração além de auxiliar os profissionais na datação da obra e na identificação de possíveis fraudes na peça em questão.

A esse respeito, os métodos eletroanalíticos são métodos capazes de realizar essa detecção de maneira seletiva, contando ainda com a possibilidade de utilização de eletrodos miniaturizados impressos em 3D de baixo-custo e portáteis. Pode-se aqui aplicar também a técnica de voltametria de micropartículas imobilizadas que permite a análise de amostras sólidas sem etapas laboriosas de abertura de amostra.

2. APRESENTAÇÃO DO LOCAL DE ESTÁGIO

2

3 Localizado na capital de Santa Catarina, Florianópolis, anexo ao Centro Integrado de
4 Cultura (CIC), compartilhando o ambiente com diversos espaços fundamentais da cultura
5 catarinense como o Museu de Arte de Santa Catarina (MASC), o Ateliê de Conservação e
6 Restauração de Bens Culturais Móveis (ATECOR) é um órgão subordinado à Diretoria de
7 Patrimônio Cultural (DPAC) que desempenha papel fundamental na manutenção direta e
8 indireta da arte e da história no estado.

9 Fundado em 1982, pelo especialista em conservação e restauração de bens culturais
10 móveis, consagrado pela Escola de Belas Artes da Universidade Federal de Minas Gerais (EBA
11 - UFMG) professor Aldo João Nunes, o ATECOR opera na conservação e restauração do
12 patrimônio cultural móvel do estado de Santa Catarina com especialidade em obras do tipo
13 pintura de cavalete e esculturas policromadas. O Ateliê presta essa modalidade de serviço a
14 instituições culturais como o MASC. Para além do processo de restauração e conservação
15 propriamente dito, o ATECOR atua também realizando assessorias que contribuem na
16 manutenção de bens culturais móveis e imóveis de outras diversas instituições como igrejas e
17 até mesmo propriedades particulares, atuando também na produção e divulgação científica no
18 eixo de conhecimento em que presta serviços.

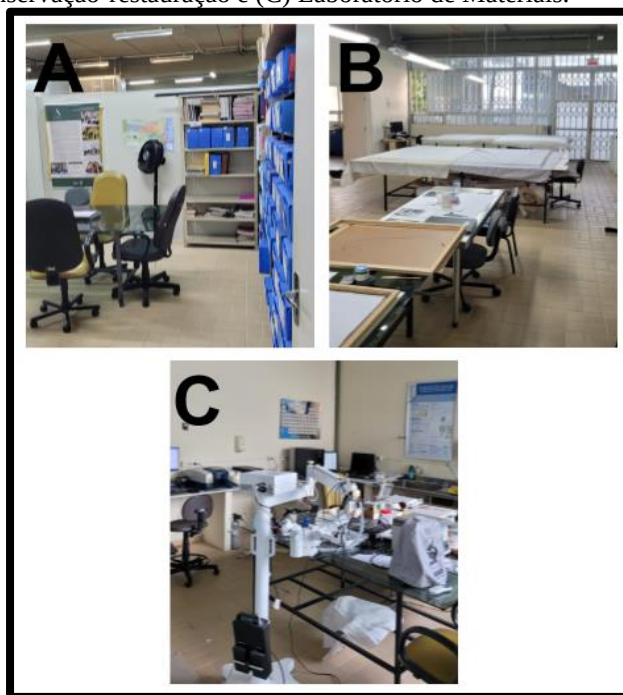
19 Todas as ações desse órgão e propósito de sua existência dentro da unidade federativa
20 voltam-se para a manutenção da memória e história de um povo. Para que essa finalidade e as
21 ações sejam cumpridas com excelência, o ATECOR conta com uma equipe interdisciplinar com
22 historiadores, conservadores-restauradores e artistas plásticos. Estes profissionais contam com
23 a estrutura de uma partição voltada ao arquivamento de documentos e aos computadores de
24 onde se realizam ações administrativas e de pesquisa (Figura 1A) e com o espaço do ateliê de
25 conservação-restauração (Figura 1B).

26 Em 2010, o Ateliê tornou-se pioneiro no Estado de Santa Catarina ao integrar à sua
27 equipe e estrutura um profissional de Química, o qual assumiu a responsabilidade do
28 Laboratório de Materiais do ATECOR (Figura 1C).

29 O Laboratório atua principalmente com análises químicas e físico-químicas das obras
30 de arte, fornecendo informações sobre sua composição e estado de degradação. Essas
31 informações ajudam a fundamentar os procedimentos de restauração e conservação
32 selecionados pelos outros profissionais, além de auxiliar os historiadores na datação das obras.
33 No Laboratório de Materiais também são produzidos insumos que auxiliam os serviços do ateliê
34 como vernizes. Além disso, há o compromisso com a criação de novas tecnologias e divulgação

científica, sendo feita através da publicação de artigos em jornais e em eventos da área, como também através de oficinas que explicam o papel da Química nesse campo.

Figura 1 - Fotografias das instalações do ATECOR: (A) Partição voltada a arquivo de documentações e aos computadores; (B) Ateliê de conservação-restauração e (C) Laboratório de Materiais.



Fonte: O Autor (2024).

Quanto a estrutura do Laboratório de Materiais do ATECOR, esse conta com diversos equipamentos, vidrarias e insumos químicos dedicados às atividades, sendo alguns desses equipamentos os seguintes:

- Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado a um analisador de energia dispersiva de raios X (SEM - EDX);
- Microscópio cirúrgico de alta resolução;
- Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Balança Analítica;
- Estufa;
- Centrífuga.

Dessa forma, o ATECOR conta com a estrutura adequada para que se realizem os propósitos destinados a este órgão, citados anteriormente.

1 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2

3 3.1. BREVE HISTÓRICO SOBRE PATRIMÔNIO CULTURAL E SUA CONSERVAÇÃO

4

5 As origens para o que se tem na contemporaneidade com relação a determinação e
6 conservação do chamado Patrimônio Cultural remonta a momentos históricos como o interesse
7 Renascentista na reconstrução e valoração de obras da Antiguidade Clássica ¹, bem como o
8 ímpeto gerado pela Revolução Francesa da destruição da memória do que se tinha do Antigo
9 Regime vivenciado até então. Com esse ímpeto sendo interpretado por alguns como um ato
10 bárbaro, cria-se um debate primário sobre a necessidade de classificar, entender e preservar
11 objetos e saberes que contam a história de determinados períodos, para que não se percam
12 memórias, exemplos, tradições, mas também na busca de que mazelas não se perpetuem ¹.

13 Com o avanço dos anos e o período pós-Primeira Guerra Mundial, o mundo,
14 principalmente a Europa, enfrentava as consequências da destruição de cidades, a dificuldade
15 na reconstrução devido à crise econômica e a expansão de regimes totalitários, fatores esses
16 que culminaram mais tarde na Segunda Guerra Mundial ². Dessa forma, surgiu a preocupação
17 com a reparação e preservação do que restava da história até então vivenciada. Com isso, em
18 1931, é publicada a primeira carta patrimonial internacional conhecida como a Carta de Atenas,
19 trazendo as primeiras referências sobre reconhecimento do Patrimônio Cultural, sendo o
20 conceito de patrimônio ainda muito voltado a obras arquitetônicas e também dotado de um viés
21 sobre o que seria considerado como “arte” e “não-arte” pela ótica eurocêntrica ².

22 Os desenrolares da Segunda Guerra Mundial e o próprio avanço do campo de estudo
23 sobre o patrimônio levaram a comunidade internacional a voltar cada vez mais sua atenção à
24 preservação, fazendo que outras convenções e cartas internacionais viessem a surgir, como a
25 Convenção para a Proteção do Patrimônio Mundial, Cultural e Natural de 1972. Essa
26 Convenção expandiu as definições de Patrimônio Cultural para além de monumentos
27 arquitetônicos, elencando também obras como pinturas, esculturas, inscrições, formações
28 geológicas, dentre outras ¹. Em 1999, houve a assinatura da Carta de Cartagena das Índias na
29 Colômbia, que trouxe a perspectiva de políticas capazes de garantir a manutenção do
30 patrimônio, visando principalmente a harmonia e respeito pela memória e tradições do povo
31 andino ¹.

32 No Brasil, a proteção do Patrimônio Cultural foi estabelecida pela Constituição Federal
33 de 1934, que segundo Motta (2023) ³, representou um grande marco para o país ao integrar em
34 seu texto a questão da função social das propriedades para o bem geral, o que gerou um grande

passo para o caminho da preservação de diversos bens. Logo após a institucionalização da Constituição, em 1937, fundou-se o Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), um órgão de suma importância na preservação, catalogação e recuperação da história e arte nacionais, atuando até os dias de hoje como principal responsável nesse campo ³.

A fim de trazer um senso mais democrático em relação ao conceito de patrimônio, a Constituição Federal de 1988, em seu artigo 216, coloca a preservação do patrimônio como uma ferramenta para o desenvolvimento regional e nacional. Esse artigo descreveu uma perspectiva de classificação que não perpassou somente pelo simples “senso estético” que normalmente é definido por um grupo minoritário, mas buscou-se classificar patrimônios de acordo com a importância histórica e cultural dos diversos povos que integram a sociedade brasileira ³.

3.2. PRINCIPAIS MATERIAIS ENCONTRADOS EM OBRAS DE ARTE

Os materiais encontrados em uma peça artística, indubitavelmente, dependem diretamente da natureza dessa obra, seja ela uma escultura, uma pintura em cavalete, uma inscrição, dentre muitas outras apresentações, além também da matriz escolhida para a obra, podendo esculturas serem feitas a partir de argila, mármore e até mesmo metais.

A classe desses materiais é ampla, abrangendo desde proteínas encontradas em tecidos como a seda, carboidratos como a celulose, usada na fabricação de papel, até polímeros sintéticos como o polióxido de etileno (PEO), utilizado para proteger materiais como madeira e couro ⁴. Entretanto, o enfoque deste trabalho são os materiais utilizados em pinturas em cavalete, em específico os pigmentos que são responsáveis pela cor e seus aglutinantes ⁴.

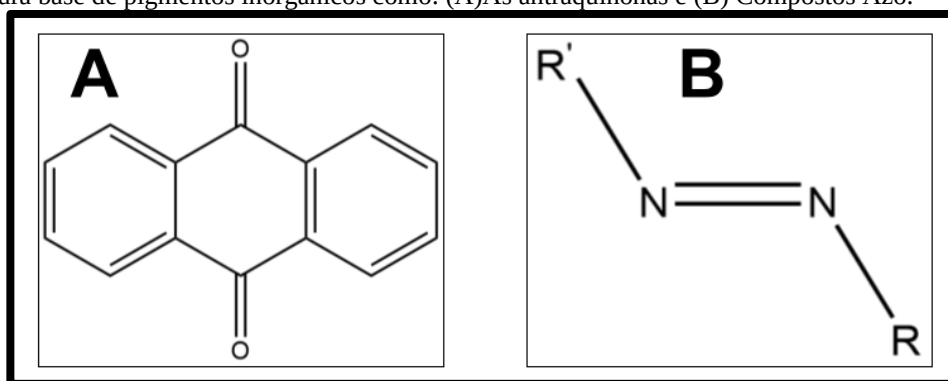
3.2.1. Pigmentos orgânicos e inorgânicos

Os pigmentos permitem ao artista trazer cor a suas obras, sendo empregados pela humanidade desde os primórdios, a partir da lama e de madeiras queimadas, por exemplo ⁵.

Pigmentos se diferem de corantes por serem comumente insolúveis em água, enquanto os corantes são solúveis. Logo, os pigmentos formam uma camada de cor sobre o objeto enquanto o corante se difunde no objeto a ser tingido. Corantes são amplamente utilizados, por exemplo, no tingimento de tecidos através da permeabilização das fibras, já os pigmentos são utilizados na pintura de maneira geral ⁵.

A classificação de pigmentos pode ser dividida entre os orgânicos baseados em compostos com longos sistemas de conjugação eletrônica, como no caso das antraquinonas (Figura 2A) e dos compostos que contém o grupo azo (Figura 2B). Já os inorgânicos são baseados em metais ligados a carbonatos, hidróxidos, óxidos, acetatos, sulfatos, dentre outros, sendo que cerca de 95% dos pigmentos de ocorrência natural são inorgânicos enquanto apenas 5% são orgânicos ⁵.

Figura 2 - Estrutura base de pigmentos inorgânicos como: (A) As antraquinonas e (B) Compostos Azo.



Fonte: O Autor (2024).

As fontes para esses pigmentos podem ser tanto a rota sintética, quanto a rota de extração e purificação a partir de materiais naturais ⁵. No caso dos pigmentos orgânicos de fontes naturais têm-se, por exemplo, um pigmento vermelho específico conhecido como *madder lake red* que é extraído da planta *Rubia tinctorum*, popularmente conhecida como ruiva-dos-tintureiros, e possui essa coloração devido a presença de alizarina e purpurina, ambas do grupo das antraquinonas, em suas raízes ⁶. Esse pigmento foi extraído e utilizado da sua forma natural desde cerca de 3000 a.C. até o século XIX, quando a alizarina pode então ser sintetizada em laboratório ⁴.

Segundo Yadav *et. al.* (2023) ⁵, cerca de 84% dos pigmentos inorgânicos utilizados são de fontes naturais, enquanto apenas 16% são de origem sintética, onde a fonte natural mais significativa são minerais. Um dos primeiros minerais explorados pelo homem a fim de obter pigmento foi a hematita, sendo constituída basicamente de óxido de ferro (III) - Fe_2O_3 . Ele pode ser encontrado com facilidade na natureza e oferece um pigmento vermelho-amarelado conhecido como vermelho ocre. Esse tipo de pigmento é observado até mesmo em inscrições rupestres ⁷.

O primeiro pigmento inorgânico de natureza sintética surgiu por volta do ano 3000 a.C. através da engenhosidade egípcia ⁷, ao obterem um vidro azulado pela mistura e aquecimento de um composto de cálcio, óxido de cobre e areia. Ao fim do processo, esse vidro

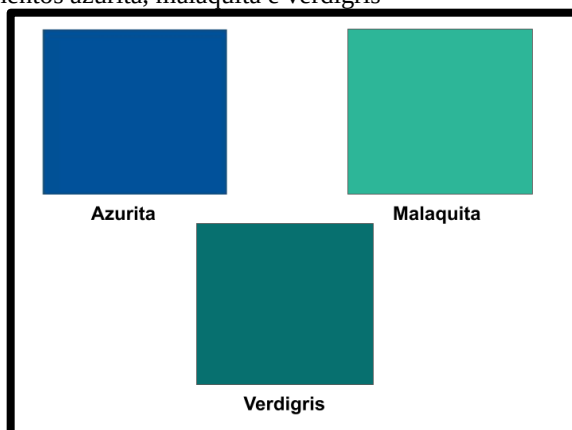
era moído e o pigmento conhecido hoje como azul egípcio (CaO.CuO.4SiO_2) era obtido. Este pigmento foi utilizado tanto em pinturas nas tumbas como, até mesmo, em artefatos de beleza para pigmentar as pálpebras ⁷.

3.2.1.1. Pigmentos à base de cobre

Conforme citado anteriormente, pigmentos à base de cobre são conhecidos e utilizados desde a antiguidade, como o exemplo do primeiro pigmento inorgânico sintético, o azul egípcio. Esse pigmento foi utilizado pela Quarta Dinastia Egípcia durante o período do Império Romano, sendo que os tons obtidos pelos pigmentos à base desse metal variam do azul ao verde ⁸.

Os pigmentos de cobre (Figura 3) perpassam por muitos grupos como os silicatos, no caso do azul e verde egípcios, e do roxo e verde chineses ⁸. Há também o grupo dos carbonatos de abundância mineral, como no caso da malaquita ($\text{CuCO}_3.\text{Cu(OH)}_2$) e da azurita ($2\text{CuCO}_3.\text{Cu(OH)}_2$) que mais tarde foram sintetizadas para suas formas conhecidas como azul e verde verditer. São conhecidos também os cloretos, sulfatos e compostos com arsênio e por fim, acetatos, como no caso do acetato de cobre (II) ($\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2$), que produz o popular pigmento verdigris ⁸.

Figura 3 - Representação dos pigmentos azurita, malaquita e verdigris



Fonte: O Autor (2024)

A grande variedade de pigmentos obtidos a partir do cobre sejam em suas formas naturais ou sintéticas, tem grande valia no processo de restauração, conservação e datação das obras, como por exemplo, sabe-se que a azurita e malaquita em suas formas naturais são usadas desde a idade medieval ⁸. Já o verdigris de grande qualidade foi produzido a partir do século

XII na região dos vinhos na França, ao expor placas de cobre a vapores de ácido acético e sendo relatada sua utilização primariamente em grandes painéis Góticos ⁸.

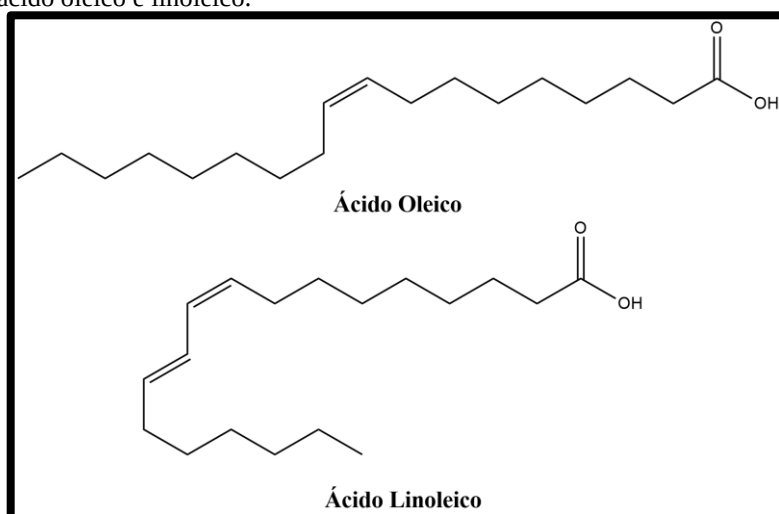
3.2.2. Aglutinantes

Para as pinturas em cavalete, a utilização de um aglutinante é de fundamental importância, uma vez que este componente é o responsável por transformar o pigmento em pó em uma tinta, deixando as partículas pulverosas coesas para que seja possível se realizar uma aplicação uniforme sobre a tela e garantir que essas partículas se mantenham aderidas sobre essa tela também.

A natureza desses componentes é ampla, podendo ser de natureza proteica, lipídica, ou ainda de natureza sintética através de resinas poliméricas ⁴. A escolha do tipo de aglutinante utilizado impacta diretamente na forma como a cor se comporta sobre a tela durante o tempo, seja pelo amarelamento causado pela oxidação de componentes lipídicos, ou pelo escurecimento notado em pinturas que utilizam de aglutinantes proteicos que possuem menor resistência a efeitos de temperatura ⁹.

Como exemplo de aglutinante de natureza lipídica, tem-se o óleo de linhaça, obtido a partir da semente do linho (*Linum usitatissimum*). Esse óleo é um triéster de ácido graxo que ao passar pelo processo de hidrólise converte-se a ácidos graxos como o ácido linoleico e o ácido oleico (Figura 4) ¹⁰.

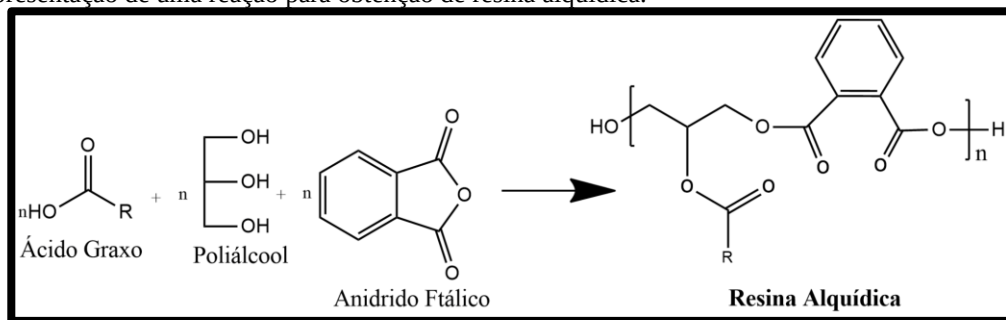
Figura 4 - Estruturas do ácido oléico e linoleico.



Fonte: O Autor (2024)

Outro exemplo derivado dos aglutinantes lipídicos são as resinas alquídicas, que são obtidas a partir da modificação da cadeia de ácidos graxos, condensando-os na presença de poliálcoois (Figura 5) ¹¹.

Figura 5 - Representação de uma reação para obtenção de resina alquídica.



Fonte: Adaptado de Ifijen *et al.* (2022). Copyright, 2024. Springer-Nature.

Os aglutinantes proteicos têm origem animal, sendo os mais comuns a albumina obtida a partir do ovo de galinha ⁹, a cola fabricada a partir do colágeno extraído da pele de animais ⁹ ou ainda a caseína extraída do leite de vaca ⁹.

Mais recentemente, os aglutinantes poliméricos como os a base de polimetilmetacrilato (PMMA) vem sendo utilizados também, sendo interessantes pela sua maior resistência ao amarelamento em relação aos citados anteriormente ⁹.

183.3. QUÍMICA ANALÍTICA NO RAMO DA CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO DO PATRIMÔNIO

A interdisciplinaridade de uma equipe no trabalho de conservação e restauração do patrimônio cultural é um fator de suma importância para que o trabalho do conservador-restaurador seja feito de forma adequada, sendo destacada por Costa e Althoff (2013) ¹² a importância do papel do profissional da química na seguinte passagem:

Para um trabalho de conservação e restauro ser executado com êxito seguindo as proposições apresentadas nas cartas é imprescindível, um profundo conhecimento da natureza dos materiais e um domínio dos parâmetros ambientais como umidade, temperatura e iluminação. É importante ressaltar que a complexidade de todas as mudanças químicas e físicas que sofrem os materiais utilizados para produção das obras de arte, tanto móveis como imóveis, devem ser levadas em consideração para que as pessoas que estejam executando o processo de intervenção se mantenham estritamente dentro dos limites, regras e regulamentos aceitos que regem os métodos, procedimentos e escolha de materiais compatíveis com os utilizados pelo artista.

Dessa forma, uma área da Química com suma importância para o estudo da composição dos materiais e para conhecimento da composição de amostras é a Química Analítica. Neste campo, a Química Analítica assume o compromisso com a aplicação e aperfeiçoamento de métodos e técnicas já conhecidos, bem como o desenvolvimento de novas ferramentas, buscando sensibilidade para minimizar a quantidade necessária de amostra e evitar sua destruição, tendo em vista a fragilidade e necessidade de preservação das obras ⁴.

As técnicas já utilizadas nesse campo de estudo vão de técnicas de raio-X como a difração de raios X (XRD) e a fluorescência de raios X (FRX), métodos espectrométricos até métodos cromatográficos e eletroforéticos, dentre outros ⁴.

3.3.1. Métodos eletroquímicos na Arqueometria

Baseado nas premissas da utilização mínima de amostra, bem como na não destruição dessa mesma amostra, aliado ainda a vantagens de portabilidade e baixo custo dos equipamentos em relação às técnicas citadas na seção 3.3, os métodos eletroquímicos vêm crescendo no campo da Arqueometria como uma alternativa viável ¹³.

As técnicas empregadas nesse campo variam entre a espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy* - EIS), potenciometria, coulometria, amperometria e a voltametria, sendo esta última uma das mais estudadas para aplicação, tanto qualitativa quanto quantitativa ¹³.

A voltametria baseia-se em uma técnica onde se aplica uma varredura de potencial sobre uma célula eletroquímica ¹⁴, medindo-se a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (geralmente um fio de platina). A corrente é gerada pelas reações redox que ocorrem nas superfícies desses eletrodos em virtude das espécies em solução. O potencial aplicado é controlado pelo eletrodo de referência que pode ser, por exemplo, de Ag/AgCl em KCl saturado, eletrodo de calomelano (Hg₂Cl₂/Hg) em KCl saturado ou ainda um pseudo-referência ¹⁴. Os eletrodos de pseudo-referência, diferentemente dos citados anteriormente, não possuem um potencial padrão bem definido, podendo apresentar pequenas variações de acordo com as condições experimentais empregadas ou ainda da estabilidade desse ao longo do tempo de análise, podendo esses serem aplicados em casos onde esses pequenos desvios de potencial não tragam prejuízos à análise em questão ¹⁴.

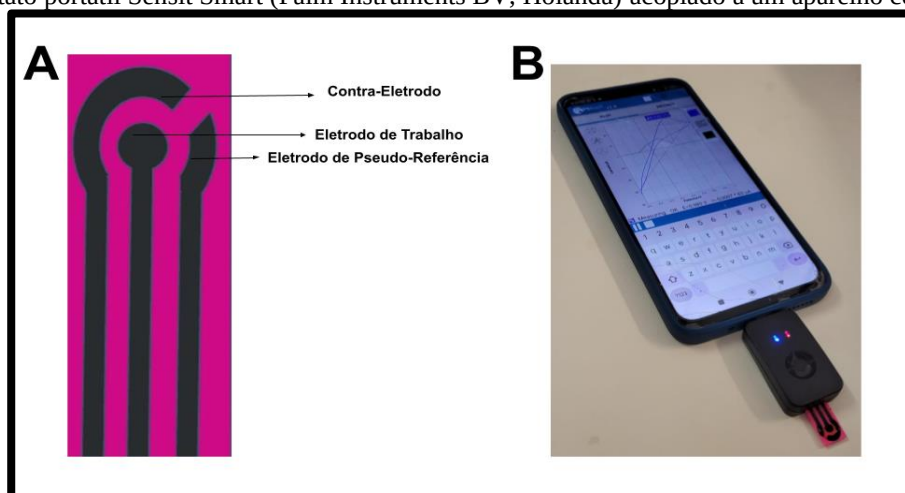
Os atrativos para o uso da voltametria no campo da Arqueometria vêm de todas as características já citadas no começo desta seção, além dessa técnica possibilitar a fácil identificação de metais característicos dos pigmentos utilizados em uma obra através do seu

perfil de oxidação e/ou redução¹³. A infinidade de possibilidades de modificação dos eletrodos de trabalho comerciais, como os eletrodos de carbono vítreo, também é um atrativo, e há ainda a possibilidade implementação de eletrodos impressos para esse tipo de aplicação.

3.3.1.1. Sensores impressos em 3D

Os sensores impressos pela tecnologia de impressão 3D surgem como mais um caminho no emprego das técnicas eletroanalíticas e trazem consigo inúmeras vantagens pela sua capacidade de miniaturização. O modelo desses sensores dispensa a utilização de três eletrodos separadamente, uma vez que sua superfície já conta com o sistema de trabalho, contra e pseudo-referência, como representa a Figura 6A. Justamente pela sua miniaturização é possível utilizá-los em diversos tipos de potenciostatos, incluindo potenciostatos que podem ser conectados até mesmo em *smartphones*, como demonstrado na Figura 6B¹⁷.

Figura 6 - (A) Representação do eletrodo impresso em 3D, com a demarcação do arranjo de três eletrodos; (B) Potenciostato portátil Sensit Smart (Palm Instruments BV, Holanda) acoplado a um aparelho celular.



Fonte: O Autor (2024)

Além disso, a tecnologia de impressão 3D permite também a utilização de diferentes filamentos para a produção dos eletrodos, podendo ser utilizados materiais com ótimo custo-benefício, como o filamento de ácido polilático (PLA) combinado com *carbon black* como filamento condutor e usar o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) como plataforma do eletrodo. Silveira *et al.* (2021)¹⁶ destaca que esse tipo de sensor teria um custo aproximado de US\$ 2,0 dólares para sua produção. Outra vantagem associada seria de que o PLA é um polímero biodegradável e o ABS pode ser reaproveitado para a produção de mais filamento de impressão, por exemplo¹⁶.

1 Esse tipo de sensor impresso permite a utilização de um volume de solução menor em
2 comparação à uma cela eletroquímica comum onde se utiliza normalmente 10 mL de eletrólito
3 de suporte, enquanto que com esse sensor a análise pode ser realizada gotejando cerca de 80
4 μL sobre a sua superfície ¹⁶.

5 Todas essas características unidas ao caráter *user-friendly* ¹⁸ dos métodos empregados
6 na utilização dos sensores eletroquímicos impressos em 3D trazem eles como uma alternativa
7 interessante para análises arqueométricas. A portabilidade e miniaturização desse tipo de sensor
8 garantem a possibilidade de análises *in-loco* de patrimônios imóveis como afrescos. A pequena
9 quantidade de amostra garante uma agressão mínima às obras durante a coleta, além do caráter
10 *user-friendly* permitir que em uma equipe diversamente interdisciplinar vários outros
11 profissionais além do químico consigam observar e obter respostas rápidas sobre a composição
12 de uma obra com mínimo treinamento.

13

4.OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um sensor eletroquímico miniaturizado e de baixo custo à base de ácido polilático e *carbon black* a partir da tecnologia de impressão 3D para detecção de cobre (II) em pigmentos constituintes de tintas para uso em pinturas em cavalete.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Imprimir sensores eletroquímicos a partir de filamentos condutores de PLA-CB;
- Caracterizar morfológicamente a superfície dos sensores impressos por microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar o comportamento eletroquímico do cobre (II) sobre o sensor impresso em 3D por voltametria cíclica;
- Otimizar os parâmetros experimentais (pH do eletrólito de suporte, potencial e tempo de deposição, velocidade de varredura) de modo a se obter as maiores respostas de corrente para o analito;
- Construir a curva de calibração para o cobre (II) e obter os parâmetros analíticos como sensibilidade e limite de detecção;
- Construir corpos de prova envelhecidos por tratamento térmico simulando diferentes tipos de pintura contendo pigmentos à base de cobre para posterior análise com os eletrodos impressos em 3D;
- Aplicar os sensores impressos na detecção de cobre (II) em pigmentos de maneira qualitativa buscando um caráter *user-friendly* do método;
- Acompanhar a rotina do Ateliê de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS

Os reagentes utilizados de grau analítico foram adquiridos da Sigma–Aldrich/Merck (EUA). As soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em diferentes concentrações - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=1,0$), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=2,0$), $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=3,0$) e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=4,0$) - foram preparadas utilizando água ultrapura purificada a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, EUA). A partir das soluções de ácido sulfúrico foram preparadas soluções estoque de um padrão de acetato de cobre (II) na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Para a ativação dos eletrodos, foi preparada uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando também água ultrapura.

5.2. IMPRESSÃO E ATIVAÇÃO DOS ELETRODOS 3D

Os eletrodos foram impressos utilizando uma impressora 3D (Sethi3D, Brasil) a partir da técnica de deposição fundida. Os eletrodos foram constituídos de uma base retangular produzida a partir de um filamento de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) (ProtoPasta, EUA), sendo as condições de temperatura para essa etapa $235 \text{ }^\circ\text{C}$ na extrusora e $65 \text{ }^\circ\text{C}$ na mesa. Sobre essa base retangular de ABS são impressos os eletrodos de pseudo-referência, trabalho e contra-eleto, todos a partir de um filamento de ácido polilático contendo *carbon black* (PLA-CB) adquirido também da ProtoPasta. A impressão dos eletrodos segue o padrão de temperatura de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ na extrusora e $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a fixação da base dos eletrodos sobre a mesa da impressora, foi aplicado previamente um spray adesivo adquirido diretamente da Sethi3D também. O projeto dos eletrodos foi realizado no *software* Tinkercad (Autodesk, EUA).

Os eletrodos foram então retirados da impressora e passaram por lavagem com água destilada e banho ultrassônico por cerca de 3 minutos para retirar resquícios de possíveis impurezas.

A ativação dos eletrodos, que visa a degradação do PLA para a exposição do material condutor (*carbon black*). Essa etapa foi realizada seguindo o método descrita por Santos *et al.* (2019)¹⁹ que consistiu em submeter os eletrodos ao meio alcalino de uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e aplicar um potencial de $+1,2 \text{ V}$ vs. *carbon black* durante 30 minutos, causando dessa forma a degradação do PLA.

5.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

A ativação dos eletrodos e as medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato portátil modelo PalmSens4 (Palm Instruments BV, Holanda), sendo os dados obtidos a partir do *software* PSTrace (versão 5.8).

Os estudos foram realizados com 80 μL de uma solução padrão $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de cobre (II) em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, gotejados sobre a superfície do sensor recobrindo os três eletrodos. Para as amostras atritou-se a superfície do sensor contra os corpos de prova por 5 segundos e então sobre a superfície gotejava-se 80 μL da solução de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

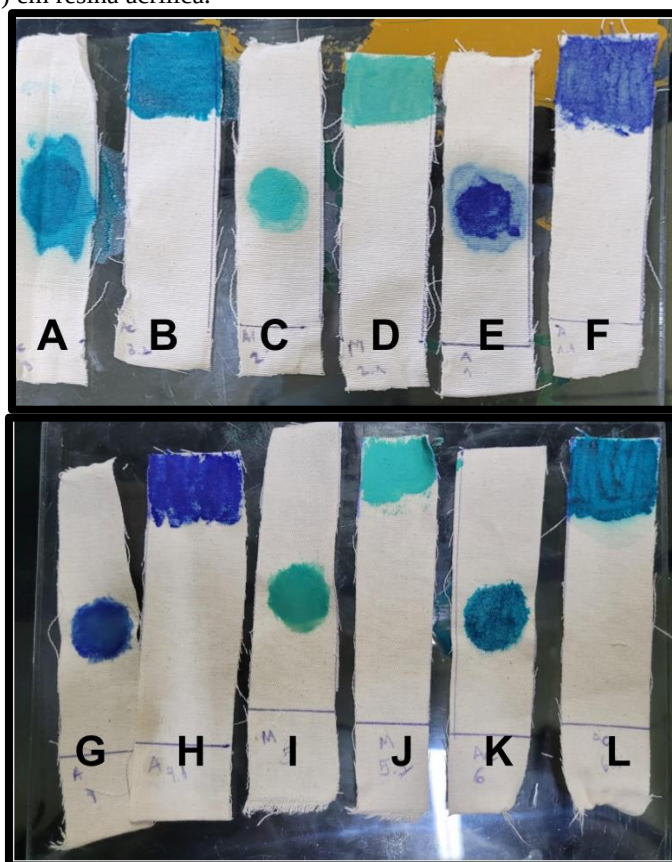
Foram otimizados parâmetros experimentais como o pH do eletrólito de suporte, sendo selecionada uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (pH=2,0) para o restante dos estudos. Além disso foram otimizados parâmetros da voltametria de redissolução anódica no modo varredura linear (do inglês, *linear sweep anodic stripping voltammetry* - LSASV), sendo utilizados como parâmetros ótimos o potencial de deposição de -0.9 V , tempo de deposição de 120 s e a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

5.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA AMOSTRAGEM

Para a preparação dos corpos de prova, foram medidos 300 mg dos pigmentos malaquita (Dinâmica, Brasil), azurita (Kremer, Alemanha) e acetato de cobre (II) (Merck, EUA), sobre eles foram adicionados 1,0 mL de diferentes aglutinantes. Os aglutinantes usados foram: óleo de linhaça (Acrilex, Brasil), resina alquídica de óleo de soja (WEG Tintas, Brasil), resina acrílica constituída de copolímero de etilmetacrilato e metlacrilato (Casa do Restaurador, Brasil) e cola de coelho (Casa do Restaurador, Brasil). A resina acrílica e a cola de coelho exigiram um pré-preparo, sendo que para a cola de coelho foram medidos 2,0 g do colágeno sólido e sobre esse foram adicionados 20 mL de água destilada e então a mistura foi levada ao banho-maria até observar a completa dissolução do sólido. Já para a resina acrílica foram medidos 2,0 g das pérolas de polímero, e então sobre elas foram adicionados 20 mL de etanol absoluto como indicado pelo fabricante e então a mistura foi também levada ao banho-maria até a homogeneização.

Com as dispersões obtidas, aplicou-se-as sobre telas de linho de 10 cm de comprimento por 3 cm de largura (Figura 7) e então estas telas foram levadas à estufa durante 15 dias a 100°C causando assim o envelhecimento acelerado das peças ²⁰.

Figura 7 - Corpos de prova com as dispersões de: (A) Acetato de Cobre (II) em óleo de linhaça; (B) Acetato de Cobre (II) em resina alquídica; (C) Malaquita em óleo de linhaça; (D) Malaquita em resina alquídica; (E) Azurita em óleo de linhaça; (F) Azurita em resina alquídica; (G) Azurita em cola de coelho; (H) Azurita em resina acrílica; (I) Malaquita em cola de coelho; (J) Malaquita em resina acrílica; (K) Acetato de Cobre (II) em cola de coelho e (L) Acetato de Cobre (II) em resina acrílica.



Fonte: O Autor (2024)

Para a amostragem foi testado o método de atritar o eletrodo contra a tela a fim de imobilizar as partículas do pigmento na superfície do eletrodo de trabalho. Posteriormente foram gotejados 80 μL do eletrólito de suporte na superfície do sensor e realizaram-se as análises eletroquímicas.

5.5. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os eletrodos de trabalho foram descolados da plataforma de ABS e colados com fita dupla-face de carbono sobre um *stub* de alumínio e colocados em uma recobridora de ouro modelo EM SCD 500 / LEICA. Os eletrodos seguiram então para as análises morfológicas de microscopia eletrônica de varredura que foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi utilizado um microscópio JSM 6390LV (JEOL, Japão) operando com aceleração de tensão de 8 kV.

1 5.6. SEGURANÇA NO LABORATÓRIO E DESCARTE DE RESÍDUOS QUÍMICOS

2

3 As práticas de segurança no Laboratório de Materiais do ATECOR basearam-se na
4 utilização de jalecos de algodão, calças e sapatos fechados durante a permanência dentro do
5 laboratório. O manuseio de reagentes se deu com a utilização de luvas, e no caso de voláteis
6 devia-se realizar esse manuseio dentro da capela presente no laboratório. Para além disso, teve-
7 se o cuidado para a etiquetagem correta de soluções preparadas, sendo descritas suas
8 composições, data de preparo e o responsável pelo preparo.

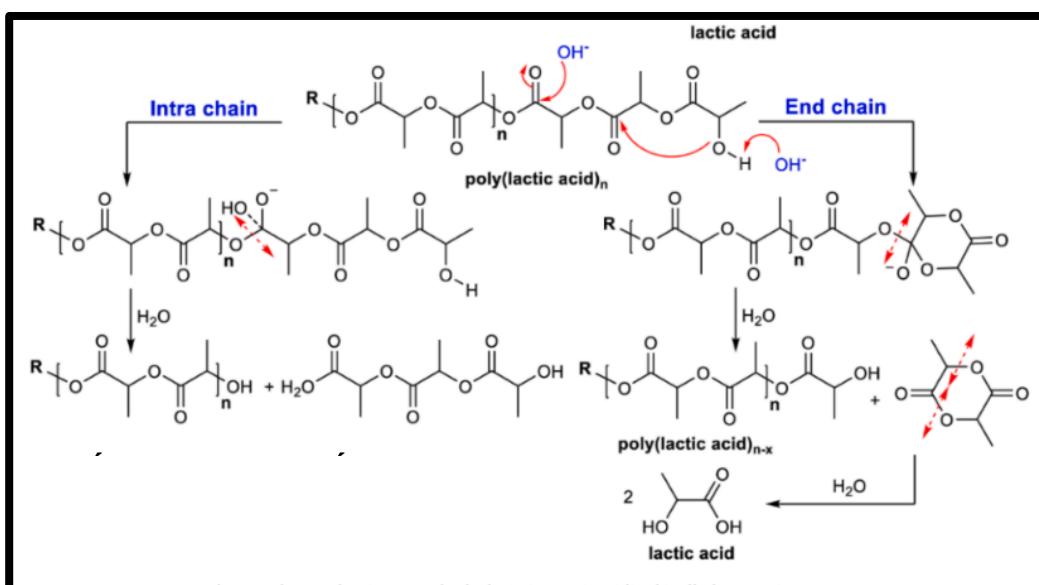
9 O descarte de resíduos nocivos se fez pelo despojamento desses em galões de plástico
10 que são periodicamente coletados e tratados por uma empresa especializada.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. ATIVAÇÃO DOS ELETRODOS IMPRESSOS EM 3D

O meio básico de NaOH em contato com a superfície do sensor, combinado com a aplicação de um potencial fixo de +1,2 V vs. *carbon black*, fazem com que a superfície do sensor, constituída de PLA, seja convertida na forma ácida do monômero, o ácido lático (Figura 8). Com a degradação do PLA, os sítios ativos formados pelo material condutor (CB), são expostos.

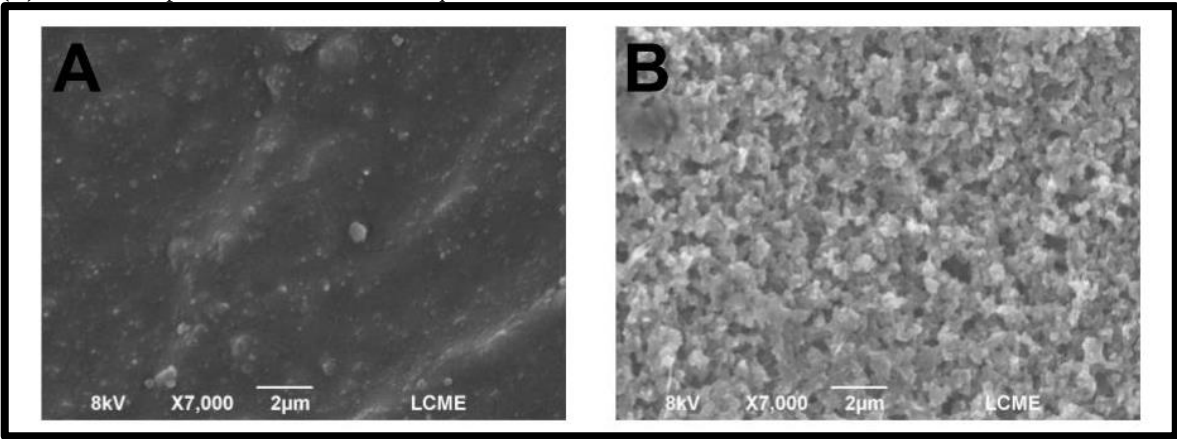
Figura 8 - Mecanismos da reação de degradação do PLA seguindo por via intra-cadeia ou pelas extremidades da cadeia.



Fonte: Adaptado de Koterwa *et al.* (2022) ²¹. Copyright, 2024, Elsevier.

As análises de SEM demonstram as diferenças morfológicas na superfície do sensor antes (Figura 9A) e depois do tratamento eletroquímico em meio básico (Figura 9B). Na Figura 9A, é possível notar uma camada uniforme de PLA. Já na Figura 9B a morfologia muda para uma superfície mais rugosa, com os sítios de *carbon black* expostos.

Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para: (A) Eletrodo antes do tratamento eletroquímico; (B) Eletrodo depois do tratamento eletroquímico.



Fonte: O Autor (2024).

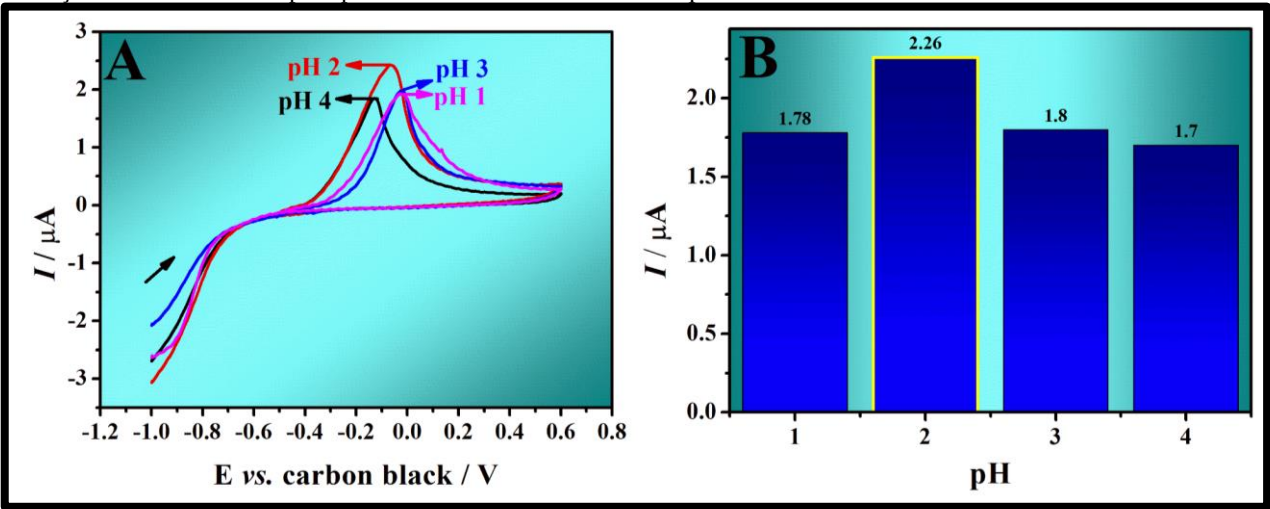
6.2. EFEITO DO PH DO ELETRÓLITO DE SUPORTE

O comportamento eletroquímico do Cu^{2+} sobre o sensor impresso em 3D em diferentes valores de pH - faixa de 1 a 4 - foi avaliado utilizando solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) como eletrólito de suporte, sendo o pH do eletrólito controlado pela concentração do ácido, uma vez que para ácidos fortes tem-se a relação dada pela Equação 1.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ Eq. (1)}$$

Dessa forma, os resultados observados estão dispostos na Figura 10, onde nota-se o pH 2 ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) como o ponto onde obteve-se a maior resposta de corrente para o analito (Figura 10B), logo, essa condição foi a selecionada para o restante dos estudos.

Figura 10 - (A) Voltamogramas cíclicos para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em pH's de 1 a 4; (B) Gráfico de barras da relação entre corrente de pico para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em pH's de 1 a 4.

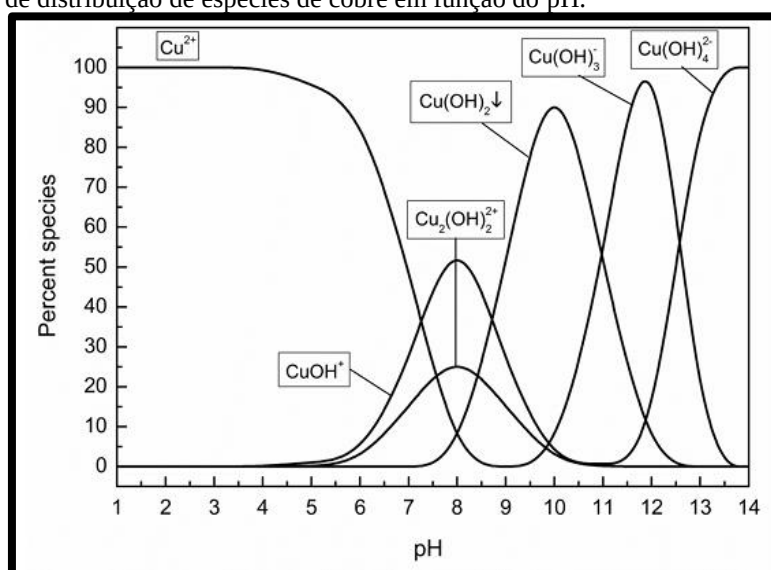


Fonte: O Autor (2024)

A seleção do H_2SO_4 como eletrólito de suporte vem em concordância com a literatura recente que aponta o uso de ácidos fortes em análises eletroquímicas que tem como analito de interesse metais no geral ²²⁻²⁵.

O emprego de ácidos fortes e a faixa de pH adotada como sendo de 1 a 4 no estudo e pela literatura ²²⁻²⁵, tem correlação com a distribuição das espécies de cobre (Figura 11). Através dessa distribuição é possível notar que nos valores de pH abaixo de 4 é onde tem-se o percentual mais acentuado de Cu^{2+} livre, evitando subestimativas do teor do analito causadas pelo seu consumo na formação de complexos ou hidróxidos ²⁵.

Figura 11 - Gráfico de distribuição de espécies de cobre em função do pH.



Fonte: Extraído de Soço e Kalemekiewicz (2015) ²⁵. Copyright, 2024, Croatian Chemical Society.

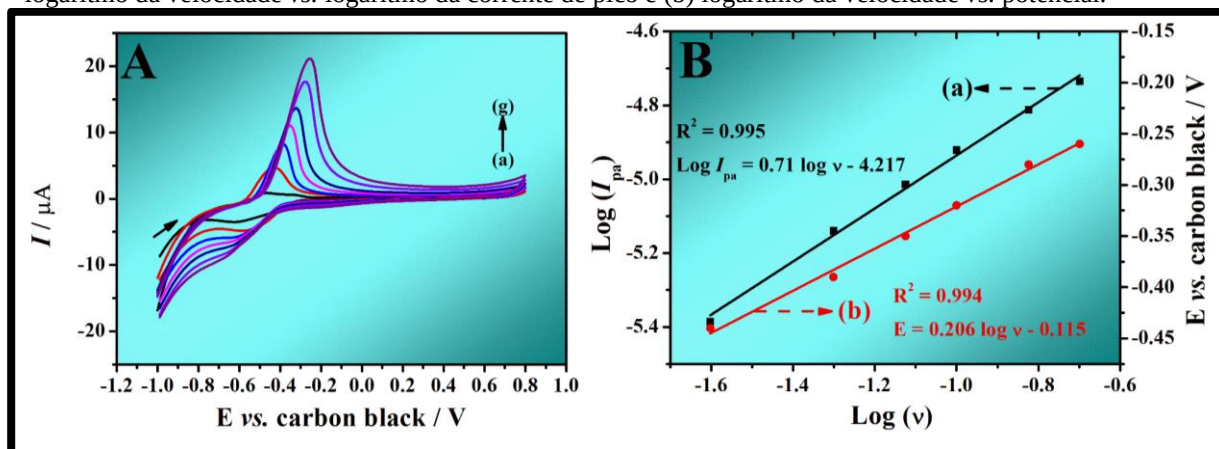
É válido ressaltar que o deslocamento de potencial observado na Figura 10A não diz respeito a uma dependência de prótons no processo de oxidação do cobre observado. Essa variação corresponde aos desvios de potencial ocasionados pela utilização do sistema de pseudo-referência de *carbon black*. Sua distribuição não uniforme ao longo do filamento utilizado para impressão dos sensores, pode ser uma das causas desse deslocamento de potencial observado ^{14,19}.

6.3. ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

O comportamento eletroquímico do Cu^{2+} sobre o sensor eletroquímico impresso em 3D foi estudado através da variação da velocidade de varredura da técnica de voltametria

- 1 cíclica, sendo essa variação entre 10 e 200 mV s⁻¹. Os voltamogramas e dados de corrente de
- 2 pico e potencial estão registrados nas Figuras 12A e 12B.

Figura 12 - (A) Voltamogramas cíclicos para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura: (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100, (f) 150 e (g) 200 mV s^{-1} ; (B) Gráficos de: (a) logaritmo da velocidade vs. logaritmo da corrente de pico e (b) logaritmo da velocidade vs. potencial.



Fonte: O Autor (2024)

Ao observar a Figura 12A, é possível notar também o deslocamento dos potenciais para potenciais mais positivos com o incremento da velocidade, sendo esse comportamento típico de reações irreversíveis²⁶. A avaliação da curva (a) da Figura 12B demonstra um coeficiente angular de 0,71, valor esse situado entre os valores característicos de 0,5 (processos onde a etapa determinante é a difusão) e 1,0 (processos onde a etapa determinante é a adsorção)¹⁴. O valor de 0,5 deriva da forma linearizada (Equação 2) da equação de Randles-Sevcik¹⁴, onde I_p representa a corrente de pico, K representa uma constante que engloba constantes de difusão, área do eletrodo, número de elétrons do processo, temperatura e a constante de Faraday, e v representa a velocidade de varredura. O valor de 1,0 vem de uma equação que ao ser linearizada assume forma similar à Equação 2, mas dessa vez trazendo o valor de 1,0 como o coeficiente angular¹⁴. Sendo assim, o valor de 0,71 corresponderia a um processo com contribuições tanto difusivas quanto adsorptivas na etapa determinante¹⁴.

$$\log(I_p) = \log(K) + 0,5 \log(v) \quad \text{Eq. (2)}$$

Já a curva (b) da Figura 12B, possui um coeficiente angular de 0,206, ao substituir esse valor em n na equação de Laviron (Equação 3 - onde R é a constante universal dos gases, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T é a temperatura, 298 K , α é o coeficiente de transferência de elétrons que assume comumente o valor de 0,5 para processos irreversíveis, n é o número de elétrons e F é a constante de Faraday, 96485 C mol^{-1}) obtém-se um valor de 0,25, representando assim que a reação observada nesse momento possui a transferência de um elétron aparente²⁶.

$$E = \frac{2,303RT}{(\alpha nF)} \log(v) \quad \text{Eq. (3)}$$

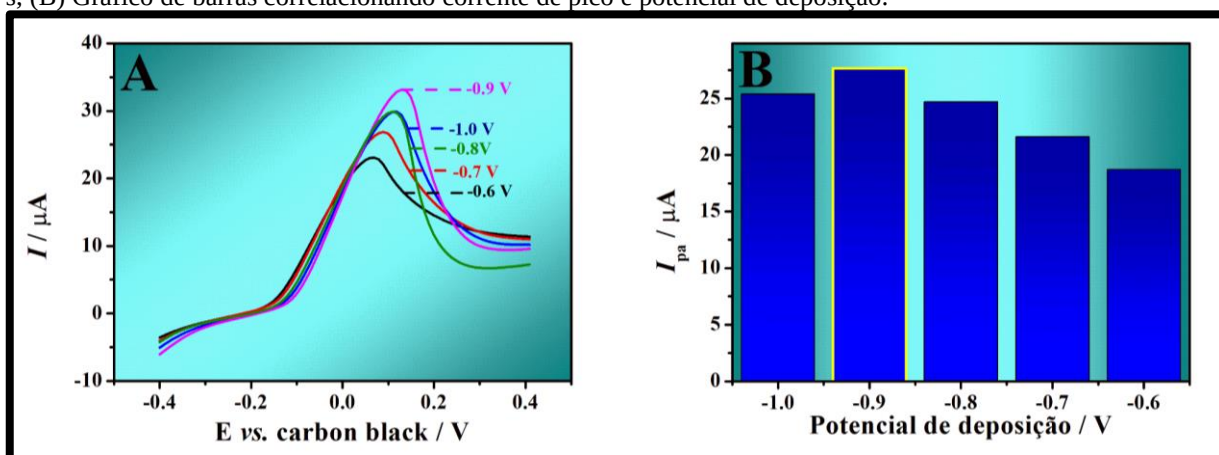
A literatura²⁷ aponta comportamento similar para esse estudo quando conduzido sem aplicação de um potencial de deposição prévio e iniciando a varredura de potenciais abaixo de -0,3 V vs. *carbon black* que foram suficientes para que os íons Cu^{2+} próximos a superfície do eletrodo fossem reduzidos a Cu^+ e então o pico de oxidação observado fosse o da oxidação dos íons Cu^+ para Cu^{2+} .

6.4. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA NO MODO VARREDURA LINEAR

Para a obtenção de picos mais definidos e visando aumentar a sensibilidade do método de detecção de Cu^{2+} em pigmentos, foram aplicados potenciais de deposição durante determinado tempo antes de cada análise, sendo esse tipo de abordagem muito comum na detecção e determinação de íons metálicos através de técnicas voltamétricas^{22,28}.

O primeiro parâmetro otimizado foi o potencial de deposição, sendo estudados entre -1,0 V a -0,6 V em um tempo fixo de deposição de 60 s, os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 13.

Figura 13 - (A) Voltamogramas de redissolução anódica no modo de varredura linear para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ após aplicação de potenciais de deposição de -1,0 V a -0,6 V durante o tempo fixo de 60 s; (B) Gráfico de barras correlacionando corrente de pico e potencial de deposição.

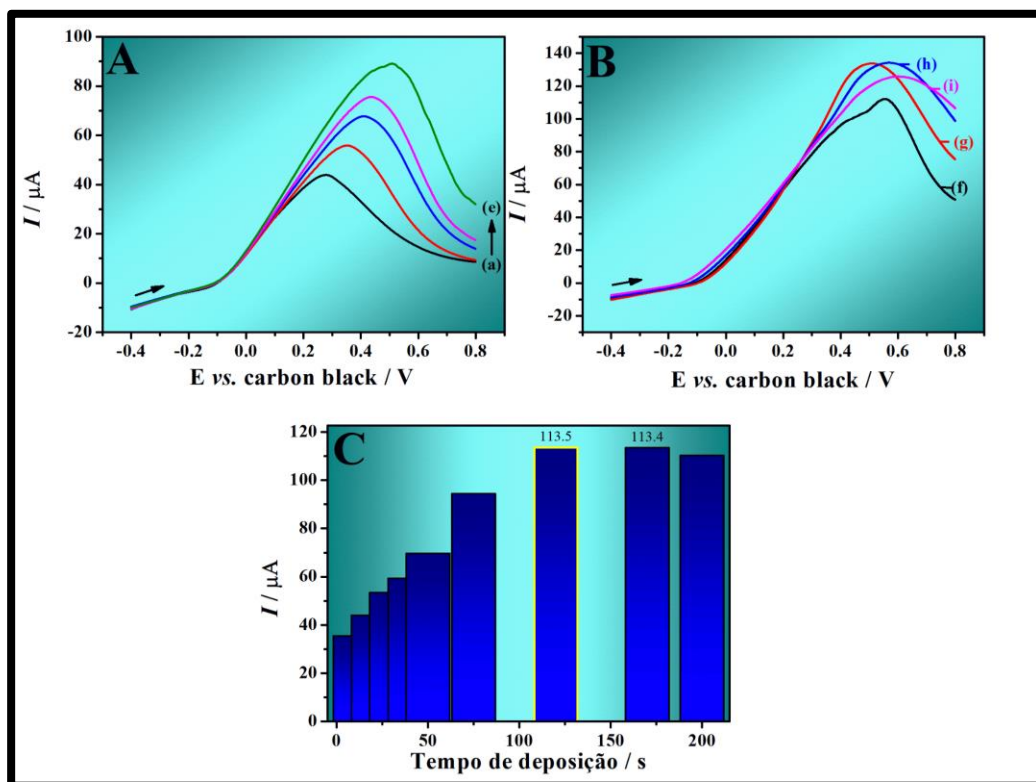


Fonte: O Autor (2024)

Observando a Figura 13 é possível notar que o potencial de deposição que obteve maior resposta de corrente foi o de -0,9 V, logo sendo essa condição utilizada no restante do estudo.

O tempo de deposição também foi estudado, sendo aplicado o potencial fixo de $-0,9$ V na faixa de tempo de 10 a 200 s, os resultados obtidos estão dispostos na Figura 14.

Figura 14 - (A) Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear para 5×10^{-3} mol L $^{-1}$ de Cu $^{2+}$ em H $_2$ SO $_4$ 0,01 mol L $^{-1}$ com potencial fixo de deposição de $-0,9$ V e tempos de deposição: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 e (e) 50 s; (B) Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear com tempos de deposição: (f) 75, (g) 120, (h) 170 e (i) 200 s; (C) Gráfico de barras correlacionando a corrente de pico com o tempo de deposição.

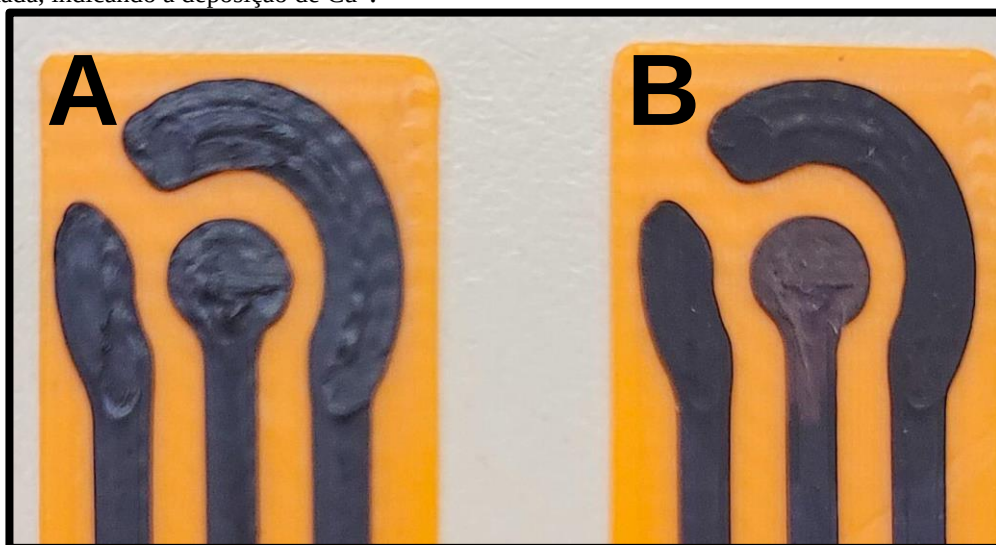


Fonte: O Autor (2024).

Através da Figura 14 é possível afirmar que o tempo de deposição que demonstrou maior corrente de pico associada foi o tempo de 120 s, sendo esse tempo também tomado como condição experimental nos estudos subsequentes.

Com a observação dos voltamogramas desta seção é possível notar um deslocamento dos picos anódicos desses para potenciais mais positivos em relação aos voltamogramas da Figura 12A da seção 6.3. Isso ocorre por conta desse potencial de deposição aplicado, nesta situação o Cu $^{2+}$ foi reduzido a Cu ^{0} na superfície do eletrodo durante o tempo em que o potencial fixo é aplicado^{22,23,27,28} (Figura 18B), subsequentemente a varredura de potencial causou a oxidação do Cu ^{0} a Cu $^{2+}$ (Cu $^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$, $E^{\circ}_{red} = +0,34$ V ^{14})^{21,22,26,27}, sendo esse processo mais energético do que o de transição de Cu $^+$ a Cu $^{2+}$ (Cu $^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$, $E^{\circ}_{red} = +0,15$ V ^{14}), visto anteriormente.

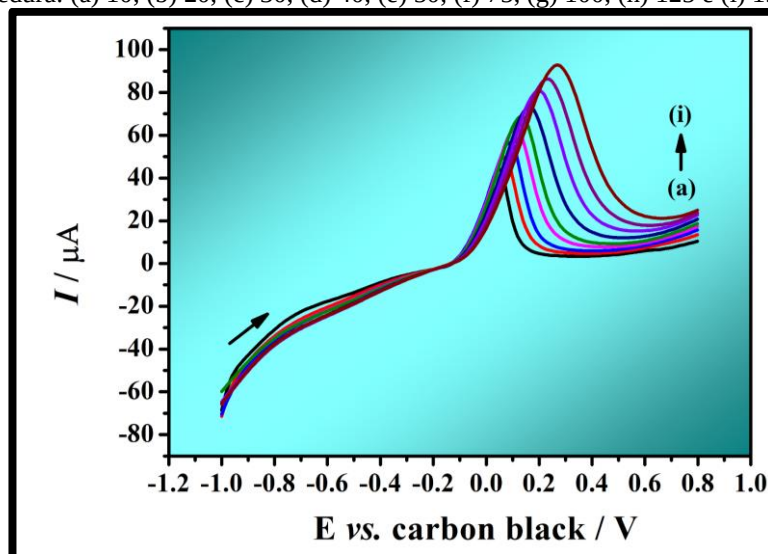
Figura 15 - (A) Sensor antes de passar pelo processo de deposição; (B) Sensor que passou pelo processo de deposição com a solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de cobre (II) em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição de 120 s , sendo possível observar a superfície do eletrodo de trabalho avermelhada, indicando a deposição de Cu^0 .



Fonte: O Autor (2024).

A voltametria de redissolução anódica no modo de varredura linear (do inglês, *linear sweep anodic stripping voltammetry* - LSASV) ou , tem como parâmetro de otimização somente a velocidade de varredura e os parâmetros de deposição citados anteriormente, sendo esse um ponto positivo para uma tecnologia *user-friendly*, uma vez que o usuário não necessitaria de grandes conhecimentos na programação dessa técnica diferentemente de técnicas de pulso por exemplo, onde os parâmetros são mais numerosos e exigem um maior nível de conhecimento sobre as técnicas. Dessa forma o estudo em diferentes velocidades foi efetuado, variando-a de 10 a 150 mV s^{-1} , aplicando o tempo e potencial de deposição otimizados obteve-se os voltamogramas da Figura 16.

Figura 16 - Voltamogramas de redissolução anódica no modo de varredura linear para $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição de 120 s para diferentes velocidades de varredura: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50, (f) 75, (g) 100, (h) 125 e (i) 150 mV s^{-1}



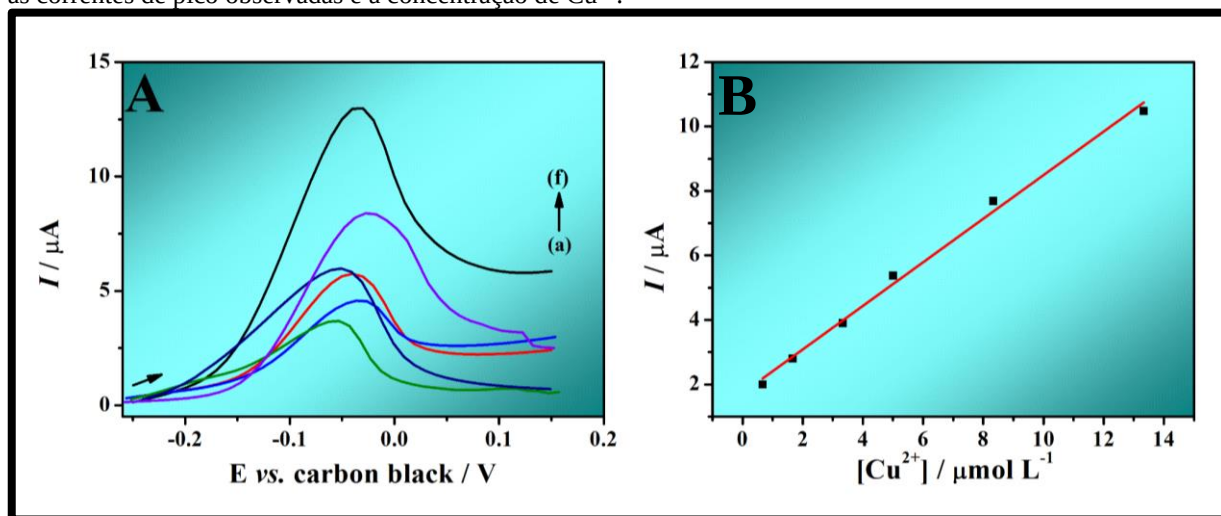
Fonte: O Autor (2024).

Como já avaliado anteriormente, a intensidade da corrente de pico aumenta com a velocidade, entretanto a velocidade selecionada para os estudos foi 50 mV s^{-1} devido ao perfil voltamétrico observado. Com as velocidades acima de 75 mV s^{-1} , o alargamento da base do pico em uma faixa tão extensa de potencial pode acabar comprometendo a seletividade do método ¹⁴, dessa forma não sendo adequadas.

6.5. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Apesar do objetivo final do método não se tratar da quantificação de Cu^{2+} , uma curva de calibração foi construída na faixa de concentração de $6,67 \times 10^{-7}$ a $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} para o cálculo do limite de detecção e sensibilidade do método empregado, sendo os resultados obtidos expostos na Figura 17.

Figura 17 - (A) Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear para diferentes concentrações de Cu^{2+} em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição de 120 s : (a) $6,67 \times 10^{-7}$, (b) $1,67 \times 10^{-6}$, (c) $3,33 \times 10^{-6}$, (d) $5,00 \times 10^{-6}$, (e) $8,33 \times 10^{-6}$ e (f) $1,33 \times 10^{-5}$; (B) Correlação linear entre as correntes de pico observadas e a concentração de Cu^{2+} .



Fonte: O Autor (2024).

A correlação encontrada entre corrente e concentração de íons Cu^{2+} foi descrita pela equação $I/\mu\text{A} = 0,676 (\pm 0,025)[\text{Cu}^{2+}] + 1,732 (\pm 0,176)$ ($R^2 = 0,993$), como apontado na Figura 17B. A partir da equação obtida pode-se calcular o limite de detecção (LOD, do inglês, *limit of detection*) do método empregando a Equação 4, onde SD (*standard deviation*) trata-se do desvio padrão da interseção e s representa o coeficiente angular da equação da reta obtida na Figura 17B.

$$LOD = 3 \times \left(\frac{SD}{s}\right) \quad \text{Eq. (4)}$$

Dessa forma, o valor obtido para o limite de detecção dessa metodologia foi de $0,78 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A partir da equação da reta pode-se também atribuir o valor da sensibilidade do método como sendo $0,676 (\pm 0,025) \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$.

6.6. APLICAÇÃO DOS SENSORES NOS CORPOS DE PROVA ENVELHECIDOS

O método de envelhecimento utilizado neste trabalho, desenvolvido por Seves *et al.* (2000)²¹, tem por princípio o efeito da energia térmica na aceleração dos processos oxidativos que atuam sobre os materiais contidos em pinturas em cavalete. Esses processos oxidativos causam a diminuição da resistência física da tela de linho pela quebra das ligações glicosídicas

da celulose que constitui o linho, além de causarem o escurecimento das tintas pela oxidação dos ácidos graxos, proteínas e polímeros sintéticos presentes nos aglutinantes²⁰.

Seves *et al.* (2000)²¹ descreveu o envelhecimento de telas de linho a partir da ação de temperatura de 100 °C através da Equação de Arrhenius linearizada, onde k_T é a constante de velocidade de degradação na temperatura de envelhecimento, nesse caso 100 °C, $k_{25\text{ °C}}$ é a constante de velocidade de degradação na temperatura de 25 °C (298 K), E_a é a energia de ativação do processo descrita como 97 kJ mol⁻¹, R é a constante universal dos gases de 8,314 L kPa K⁻¹ mol⁻¹ e T é a temperatura de envelhecimento acelerado (Equação 5).

$$\ln\left(\frac{k_T}{k_{25\text{ °C}}}\right) = \frac{-E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{ K}}\right) \quad \text{Eq. (5)}$$

A constante k_T , foi avaliada por Seves *et al.* (2000)²¹ através do acompanhamento do grau de despolimerização da celulose presente no linho, sendo esse grau de despolimerização podendo ser aferido através da observação da viscosidade intrínseca. Com k_T avaliada pode-se, a partir da Equação 5, avaliar a constante $k_{(25\text{ °C})}$ e a partir dessa definir-se então uma correlação do tempo de tratamento térmico com o tempo de envelhecimento em temperatura ambiente, sendo a correlação obtida descrita na Figura 18²¹.

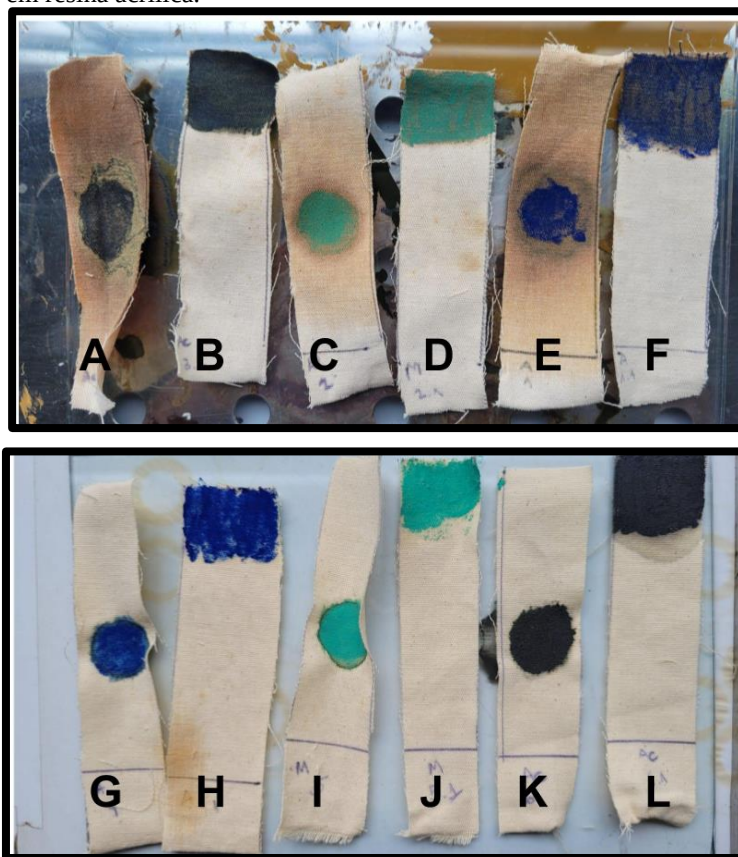
Figura 18 - Correlação entre o tempo de tratamento térmico e o tempo de envelhecimento em temperatura ambiente correspondente.

Tempo de tratamento térmico (h)	Tempo correspondente em anos
93	42
144	65
357	160
528	237
700	315

Fonte: Adaptado de Seves *et al.* (2000)²¹. Copyright, 2024, Elsevier.

No presente trabalho, o tempo de tratamento térmico correspondeu a 15 dias, ou 360 horas, pela interpolação dos dados apresentados na Figura 18, tem-se que o tempo de envelhecimento foi correspondente a cerca de 161 anos. O aspecto das amostras após o tratamento térmico está demonstrado na Figura 19.

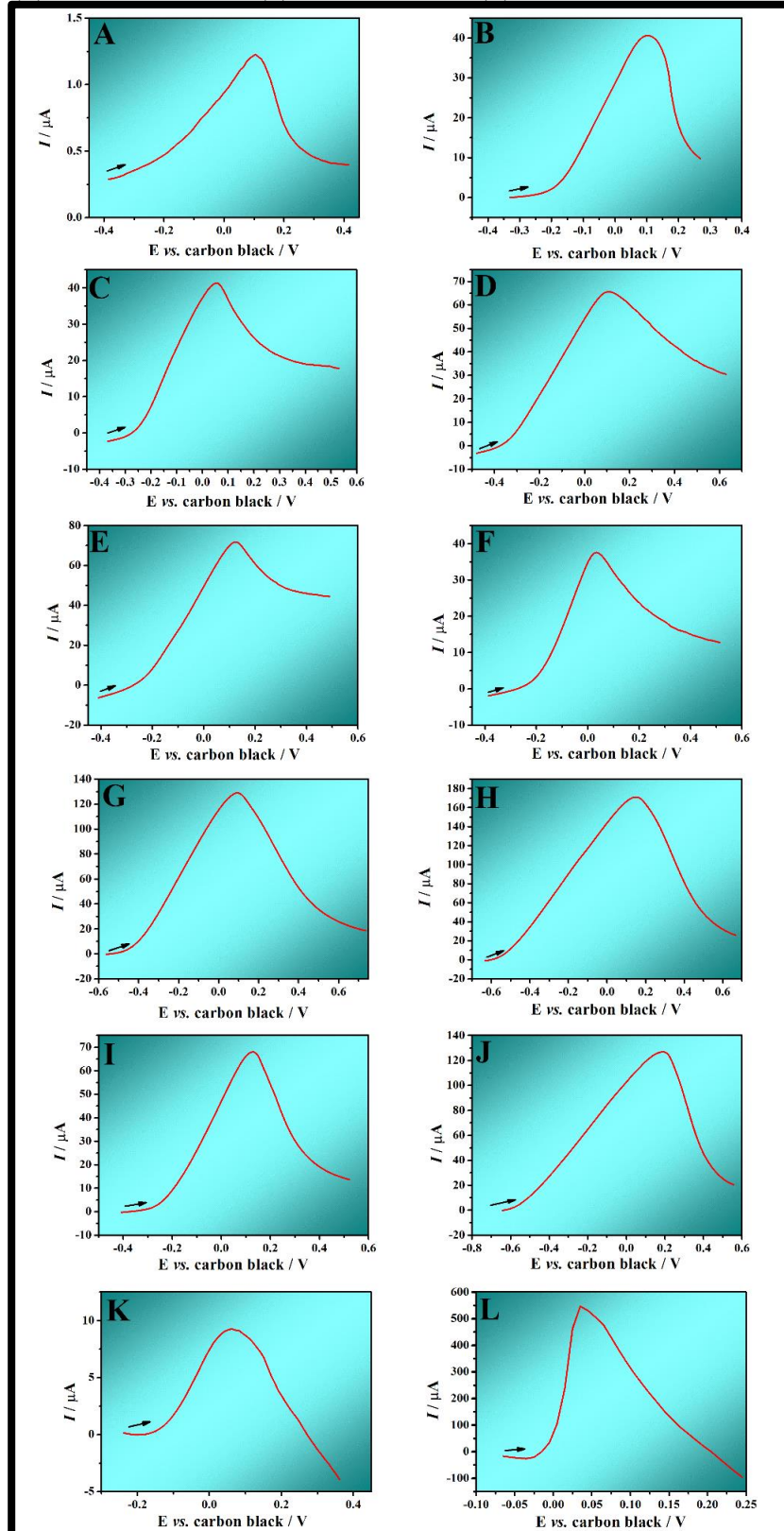
Figura 19 - Corpos de prova envelhecidos: (A) Acetato de Cobre (II) em óleo de linhaça; (B) Acetato de Cobre (II) em resina alquídica; (C) Malaquita em óleo de linhaça; (D) Malaquita em resina alquídica; (E) Azurita em óleo de linhaça; (F) Azurita em resina alquídica; (G) Azurita em cola de coelho; (H) Azurita em resina acrílica; (I) Malaquita em cola de coelho; (J) Malaquita em resina acrílica; (K) Acetato de Cobre (II) em cola de coelho e (L) Acetato de Cobre (II) em resina acrílica.



Fonte: O Autor (2024).

Com os corpos de prova envelhecidos, os sensores foram utilizados para a detecção de cobre (II) presente nesses através da técnica de LSASV, sendo possível observar a detecção do analito através da observação da Figura 20. A técnica de abrasão do eletrodo contra a amostra contribui também com o caráter *user-friendly*, uma vez que a amostragem foi feita de maneira simples, sem ser necessário algum preparo prévio como outras técnicas ou métodos exigiriam. Além do caráter *user-friendly*, o baixo custo em relação às técnicas normalmente empregadas para esse tipo de amostra como a fluorescência de raios X e a microscopia eletrônica de varredura acoplada a dispersão de raios X, foi outro ponto positivo dessa técnica.

Figura 20 - Voltamogramas de redissolução anódica no modo varredura linear para as amostras em 0.01 mol L^{-1} de H_2SO_4 com potencial de deposição de $-0,9 \text{ V}$ e tempo de deposição de 120 s : (A) Acetato de Cobre (II) em óleo de linhaça; (B) Acetato de Cobre (II) em resina alquídica; (C) Malaquita em óleo de linhaça; (D) Malaquita em resina alquídica; (E) Azurita em óleo de linhaça; (F) Azurita em resina alquídica; (G) Azurita em cola de coelho; (H) Azurita em resina acrílica; (I) Malaquita em cola de coelho; (J) Malaquita em resina acrílica; (K) Acetato de Cobre (II) em cola de coelho e (L) Acetato de Cobre (II) em resina acrílica.



Fonte: O Autor (2024).

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foi possível concluir que se alcançou o objetivo do desenvolvimento de sensores eletroquímicos impressos em 3D bem como o seu tratamento eletroquímico em meio básico para a exposição do material condutor e criação de sítios ativos.

Os sensores demonstraram resposta qualitativa em relação à análise de cobre (II), podendo ser aplicados em estudos eletroquímicos sobre o analito. Foi possível construir uma curva de calibração para esse mesmo analito com um LOD de $0,78 \mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade de $0,676 (\pm 0,025) \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$.

Além disso, a confecção de corpos de prova com diferentes tintas, e o envelhecimento acelerado desses corpos se deu de maneira satisfatória, podendo os sensores serem aplicados com sucesso na detecção de cobre (II) presentes nesses corpos de prova.

Como perspectivas para o trabalho tem-se a realização do estudo do comportamento do analito sobre o sensor frente a técnicas de voltametria de pulso (voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial), realizar a validação do método analítico através da comparação com outros métodos, além da expansão dos analitos para a possibilidade de se obter um sensor capaz de detectar cobre (II) e ferro (II)/(III) simultaneamente.

8. CONTRIBUIÇÃO DO ESTÁGIO À FORMAÇÃO PROFISSIONAL

A oportunidade da realização do Estágio Supervisionado no ATECOR, foi de grande valia para minha formação acadêmica e profissional, tendo em vista a expansão da minha visão da atuação profissional do químico. O estágio foi capaz de me fazer ver a até então distante correlação da arte, história, arquitetura, antropologia com a química, de me fazer compreender em como a academia pode estreitar laços com prestadores de serviços a fim de não só facilitar processos, mas também de como ambos podem trabalhar bem juntos para a divulgação científica.

REFERÊNCIAS

- ¹ OLIVEIRA, Matheus Augusto Wünsche de; GUERBER, Patricia Minini Wechinewsky. Preservação do patrimônio cultural e o desenvolvimento regional. **Academia de Direito**, v. 5, p. 884–908, 2023.
- ² OLENDER, Marcos. “O abismo da história é grande o suficiente para todos”. Os primórdios da Carta de Atenas de 1931 e a afirmação da noção de patrimônio da humanidade. **Locus: Revista de História**, Juiz de Fora, v. 26, p. 291–313, 2020.
- ³ MOTTA, Lia. A conquista do conceito de patrimônio cultural na Constituição de 1988. **Anais do Museu Paulista: História e Cultura Material**, São Paulo, v. 31, p. 1–37, 2023.
- ⁴ STUART, Barbara H.. Conservation Materials. In: STUART, Barbara H.. **Analytical Techniques in Materials Conservation**. Sydney: John Wiley & Sons Ltd, 2007. Cap. 1. p. 1–37.
- ⁵ YADAV, Shailendra *et al.* A brief review on natural dyes, pigments: recent advances and future perspectives. **Results In Chemistry**, v. 5, p. 1–17, 2023.
- ⁶ ELMAATY, Tarek Abou *et al.* An eco–friendly method of extracting alizarin from *Rubia tinctorum* roots under supercritical carbon dioxide and its application to wool dyeing. **Scientific Reports**, v. 13, p. 13–30, 2023.
- ⁷ CALZA, Cristiane Ferreira. **Desenvolvimento de sistema portátil de fluorescência de raios X com aplicações em arqueometria**. 2007. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- ⁸ ŠVARCOVÁ, Silvie *et al.* Pigments-copper-based greens and blues. **Archaeological And Anthropological Sciences**, v. 13, n. 190, p. 1–29, 2021.
- ⁹ GHEZZI, Lisa *et al.* Interactions between inorganic pigments and rabbit skin glue in reference paint reconstructions. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 122, p. 315–322, 2015.
- ¹⁰ SYMONIUK, Edyta *et al.* Oxidative stability and the chemical composition of market cold-pressed linseed oil. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, v. 119, p. 1–9, 2017.
- ¹¹ IFIJEN, Ikhazuagbe H. *et al.* Review on Solvents Based Alkyd Resins and Water Borne Alkyd Resins: impacts of modification on their coating properties. **Chemistry Africa**, v. 5, p. 211–225, 2022.
- ¹² COSTA, T. G; ALTHOFF, F. R. Implantação de um Laboratório de Materiais destinado à conservação-restauração de bens culturais: uma abordagem interdisciplinar. In: **Simpósio Internacional sobre Interdisciplinaridade no Ensino, na Pesquisa e na Extensão – Região Sul (SIIEPE – Sul)**. Anais. Florianópolis: EGC/UFSC, 2013.
- ¹³ DOMÉNECH–CARBÓ, Antonio; DOMÉNECH–CARBÓ, María Teresa. Electroanalytical techniques in archaeological and art conservation. **Pure And Applied Chemistry**, v. 90, p. 447–461, 2017.
- ¹⁴ BARD, Allen. J.; FAULKNER, Larry R.. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2ª ed. John Wiley & Sons Ltd, 2001.

- ¹⁵ A DOMÉNECH-CARBÓ, *et al.* Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 407, p. 275–289, 2000.
- ¹⁶ SILVEIRA, Géssica Domingos da *et al.* Ready-to-use 3D-printed electrochemical cell for in situ voltammetry of immobilized microparticles and Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 1141, p. 57–62, 2021.
- ¹⁷ CARDOSO, Rafael M. *et al.* Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: a critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1118, p. 73–91, 2020.
- ¹⁸ COSTA-RAMA, Estefanía; FERNÁNDEZ-ABEDUL, María Teresa. Paper-Based Screen-Printed Electrodes: a new generation of low-cost electroanalytical platforms. **Biosensors**, v. 11, p. 51, 2021.
- ¹⁹ SANTOS, Pâmyla L. dos *et al.* Enhanced performance of 3D printed graphene electrodes after electrochemical pre-treatment: role of exposed graphene sheets. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 281, p. 837–848, 2019.
- ²⁰ SEVES, A.M *et al.* Effect of thermal accelerated ageing on the properties of model canvas paintings. **Journal Of Cultural Heritage**, v. 1, p. 315–322, 2000.
- ²¹ KOTERWA, Adrian *et al.* The role of electrolysis and enzymatic hydrolysis treatment in the enhancement of the electrochemical properties of 3D-printed carbon black/poly(lactic acid) structures. **Applied Surface Science**, v. 574, 2022.
- ²² LEPPIN, Christian *et al.* A Modulation QCM Applied to Copper Electrodeposition and Stripping. **Electroanalysis**, v. 33, p. 2529–2538, 2021.
- ²³ MORAIS, V. S. *et al.* Electrochemical sensor prepared with materials from spent Zn-MnO₂ batteries for copper(II) determination in alcoholic beverages. **Ionics**, v. 28, p. 5547–5559, 2022.
- ²⁴ SOARES, Priscila I. *et al.* Co-detection of Copper and Lead in Artisanal Sugarcane Spirit Using Caffeic Acid-modified Graphite Electrodes. **Electroanalysis**, v. 35, art. e202200302, 2022.
- ²⁵ SOČO, Eleonora; KALEMBKIEWICZ, Jan. Removal of Copper (II) and Zinc(II) Ions From Aqueous Solution by Chemical Treatment of Coal Fly Ash. **Croatica Chimica Acta**, v. 88, p. 267–279, 2015.
- ²⁶ LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem**, v. 101, p. 19–28, 1979.
- ²⁷ ADARAKATTI, Prashanth Shivappa *et al.* Mesoporous CeO₂ nanoparticles modified Glassy carbon electrode for individual and simultaneous determination of Cu(II) and Hg(II): application to environmental samples. **Materials Science In Semiconductor Processing**, v. 84, p. 157–166, 2018.
- ²⁸ PRASAD, Bhim Bali *et al.* An electroconducting copper (II) imprinted sensor using algae as a cheap substitute of multiwalled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 193–203, 2016.

1 9. ANEXOS

FUNDAÇÃO CATARINENSE DE CULTURA
Ateliê de Conservação-Restauração de Bens
Culturais Móveis - ATECOR
Laboratório de Materiais



Santa Catarina Culture Foundation
Av. Gov. Irineu Bornhausen, nº 5600
Florianópolis – SC, CEP: 88025-202 – Brazil
Dr. Thiago Guimarães Costa
e-mail: thiagocosta@fcc.sc.gov.br
atecor@fcc.sc.gov.br
fone: (+55) 48 3664-2617

DECLARAÇÃO DE ESTÁGIO OBRIGATÓRIO

O **Ateliê de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis** vinculado à Fundação Catarinense de Cultura, inscrita sobre o CNPJ **83.722.462/0001-40**, localizado na Avenida **Gov. Irineu Bornhausen**, número **5600**, bairro **Agrônômica**, na cidade de **Florianópolis/SC**, declara que o aluno **Lucas Puhl dos** **!** número de matrícula da **!**, realizou estágio **OBRIGATORIO** referente a disciplina **Estágio Supervisionado (QMC 5515)** no **Ateliê de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis** entre o período de **19/02/2024** a **16/06/2024**, totalizando 450 horas.

A Instituição de Ensino UFSC em que o (a) aluno (a) estuda possui vínculo com esta **empresa ou órgão** e o (a) aluno (a) tem seu projeto de estágio de conclusão de curso supervisionado pelo **Químico Dr. Thiago Guimarães**

Atenciosamente,

<assinado digitalmente>
Dr. Thiago Guimarães Costa
Químico/Pesquisador
Fundação Catarinense de Cultura

2

2



Assinaturas do documento



Código para verificação: **BK5WR256**

Este documento foi assinado digitalmente pelos seguintes signatários nas datas indicadas:

✓ **THIAGO GUIMARÃES COSTA** (CPF: 050.XXX.189-XX) em 16/06/2024 às 22:05:27
Emitido por: "SGP-e", emitido em 13/07/2018 - 15:12:02 e válido até 13/07/2118 - 15:12:02.
(Assinatura do sistema)

Para verificar a autenticidade desta cópia, acesse o link <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo/conferencia-documento/RkNDXzQyNzRfMDAwMDIxMjMjEzNi8yMDI0X0JLNvdsSMjU2> ou o site <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo> e informe o processo **FCC 00002122/2024** e o código **BK5WR256** ou aponte a câmera para o QR Code presente nesta página para realizar a conferência.

3