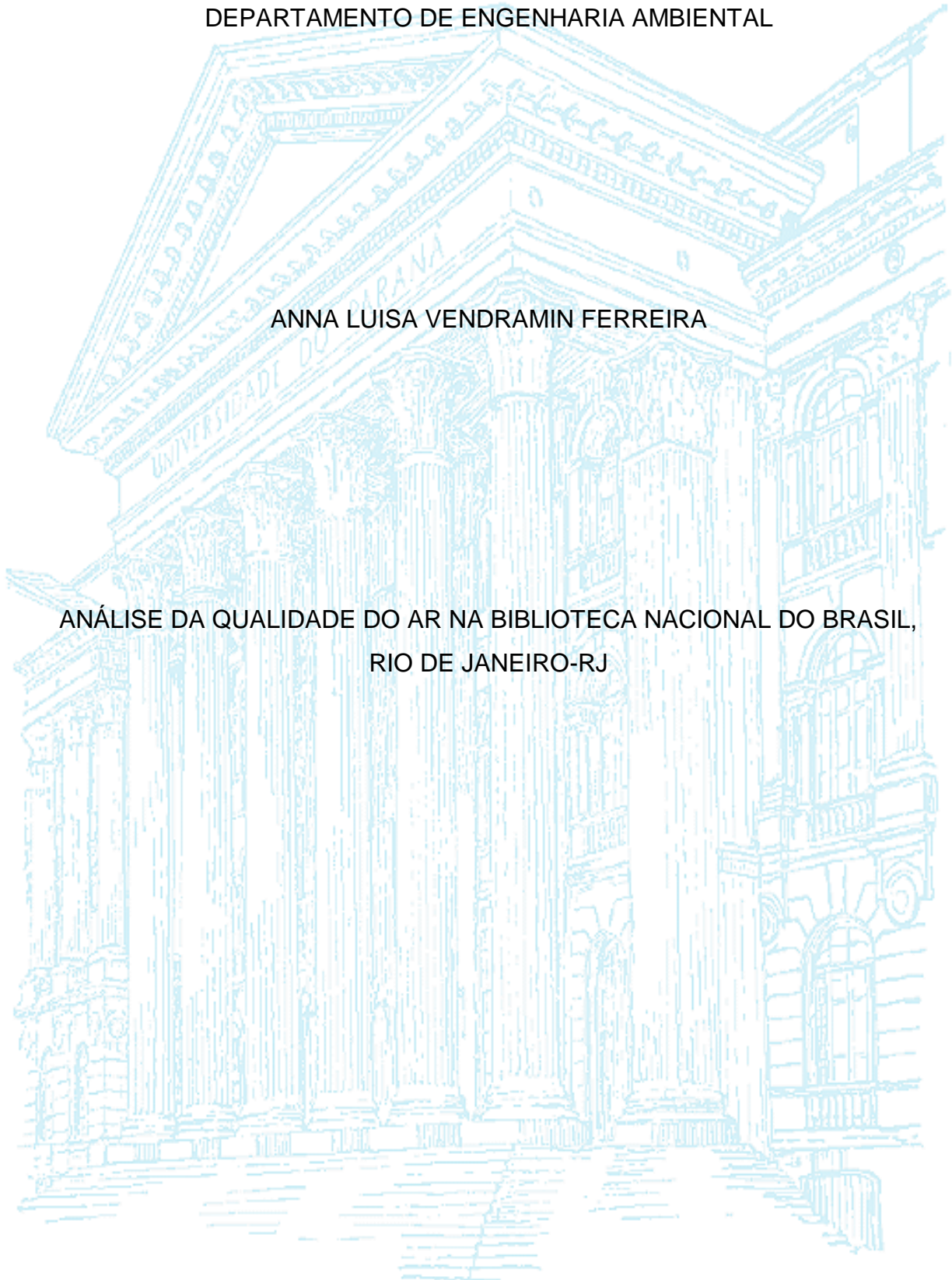


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ANNA LUISA VENDRAMIN FERREIRA

ANÁLISE DA QUALIDADE DO AR NA BIBLIOTECA NACIONAL DO BRASIL,
RIO DE JANEIRO-RJ



CURITIBA

2015

ANNA LUISA VENDRAMIN FERREIRA

ANÁLISE DA QUALIDADE DO AR NA BIBLIOTECA NACIONAL DO BRASIL,
RIO DE JANEIRO-RJ

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado como requisito parcial à conclusão do curso de graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi.

CURITIBA
2015



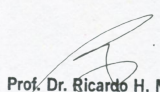
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

ANNA LUISA VENDRAMIN FERREIRA

ANÁLISE DA QUALIDADE DO AR NA BIBLIOTECA NACIONAL DO BRASIL,
RIO DE JANEIRO-RJ

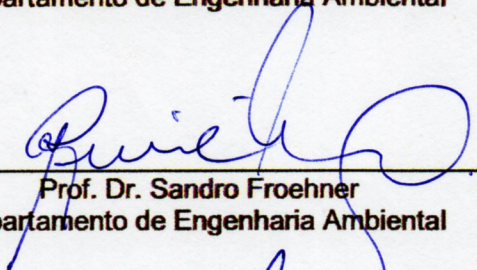
Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 88, pela seguinte banca examinadora:


Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi
Engenharia Ambiental
Universidade Federal do Paraná - UFPR
e-mail: rhmgodoi@ufpr.br

Orientador:

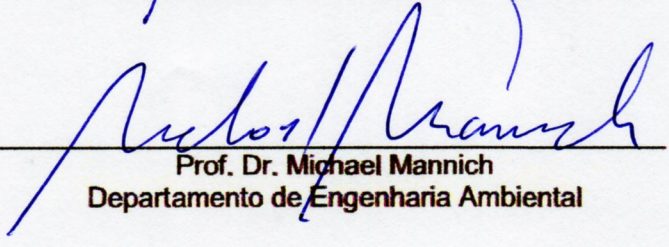
Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi
Departamento de Engenharia Ambiental

Membro 1:



Prof. Dr. Sandro Froehner
Departamento de Engenharia Ambiental

Membro 2:



Prof. Dr. Michael Mannich
Departamento de Engenharia Ambiental

Curitiba, 09 de Dezembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me ouvir e orientar todos os dias, por iluminar meus pensamentos e por proporcionar tantas coisas boas em minha vida. Que eu seja merecedora de tanto.

Agradeço ao meu orientador, professor Ricardo Godoi, pela oportunidade oferecida e confiança na minha capacidade, e pelos ombros e ouvidos para as minhas lamentações (que não foram poucas!).

Agradeço ao Jayme Spinelli, Taila Vedovati e Jandira Flaeschen, equipe da Biblioteca Nacional, pela disponibilidade, abertura e por darem todo o suporte que precisamos, sempre com muita dedicação e prontidão.

Agradeço à minha avózinha, por sempre me abençoar e me amparar, e aos meus pais e irmã pela ajuda, paciência e incentivo de sempre.

Agradeço à Tainara, por sempre me mostrar que as situações não eram tão desesperadoras quanto pareciam, por me apoiar sempre e me proporcionar bons momentos de ótimas risadas nesses anos todos de graduação e evolução pessoal.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, principalmente Fernando e Guilherme, por sempre se esforçarem para me ajudar a solucionar todos os tipos de problemas que tive durante as análises.

Minha mais sincera gratidão a vocês!

RESUMO

Dentre diversos parâmetros de qualidade de ambientes internos, os poluentes atmosféricos em contato com artefatos expostos ou armazenados em bibliotecas e museus podem causar danos como fragilização de papéis e couros, desbotamento de pigmentos, corrosão de metais e escurecimento de superfícies. A Biblioteca Nacional do Brasil, localizada no centro da cidade do Rio de Janeiro-RJ, resguarda importante parte da herança cultural, histórica e artística brasileira. Em meio a um centro de intenso tráfego de veículos de pequeno e grande porte, poluentes emitidos no meio externo podem ser transportados para o ambiente interno do edifício e entrar em contato com as obras ali armazenadas. Além disso, alguns materiais podem agir como fonte interna de poluentes nocivos aos constituintes das obras.

O objetivo deste estudo é identificar e quantificar poluentes atmosféricos presentes no interior da Biblioteca Nacional do Brasil, indicando suas possíveis origens e potenciais impactos sobre o acervo, servindo assim como referência na tomada de decisões quanto ao gerenciamento de acervos em todo o Brasil, priorizando a conservação preventiva.

Onze pontos de amostragem dentro da BN foram escolhidos de acordo com a importância das obras resguardadas em cada local. Um ponto de amostragem externo foi escolhido como ponto de controle. Foram realizadas nove campanhas de amostragem dos gases O_3 , NO_2 , SO_2 , HAc e Hfor de fevereiro de 2014 a maio de 2015 em todos os pontos amostrais utilizando amostradores passivos Radiello®. As amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis e cromatografia de íons. A amostragem de Carbono Negro foi feita durante o mês de fevereiro de 2014 exclusivamente na Porta de Entrada utilizando o aetalômetro AE-42.

Para o Cofre do Setor de Obras Raras, as concentrações de NO_2 , SO_2 , HAc e Hfor ficaram nas faixas de, respectivamente, 0,28 a 29,78 $\mu g m^{-3}$, <L.D. a 0,27 $\mu g m^{-3}$, 8,53 a 268,25 $\mu g m^{-3}$, e 1,70 a 140,63 $\mu g m^{-3}$. Não foi possível analisar as amostras desses gases nos demais pontos até o momento de elaboração deste trabalho. Para o gás O_3 , a máxima concentração interna registrada foi de 1,49 $\mu g m^{-3}$ na Recepção Principal, enquanto os demais pontos amostrais internos apresentaram concentrações abaixo de 0,98 $\mu g m^{-3}$. As concentrações no ponto externo (Porta de Entrada) ficaram entre 2,84 e 5,94 $\mu g m^{-3}$. As razões I/O menores que 1 indicaram uma origem externa para o O_3 . Quanto ao CN, a máxima concentração registrada foi de 18000 $ng m^{-3}$, porém a maior parte dos dados registrados ficaram abaixo de 5000 $ng m^{-3}$. Graficamente, os dias úteis apresentam um pico de concentração no período da manhã e durante os finais de semana não houve identificação de picos, reafirmando a origem externa de fontes veiculares deste composto.

Palavras-chave: Qualidade do ar; Poluentes atmosféricos; Biblioteca Nacional do Brasil; Conservação.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	- Biblioteca Nacional do Brasil.....	16
FIGURA 2	- <i>Os Lusíadas</i> , <i>Os Lusíadas</i> , <i>Arte da gramática da língua mais usada na costa do Brasil</i> e <i>Bíblia de Mogúncia</i> e <i>Bíblia de Mogúncia</i>	17
FIGURA 3	- Localização da BN	25
FIGURA 4	- Estantes da BN	27
FIGURA 5	- Vitrine.....	27
FIGURA 6	- Setor de Obras Gerais (DIOGE).....	28
FIGURA 7	- (A) Simetria axial e (B) radial	30
FIGURA 8	- Amostradores de (A) ozônio e (B) NO ₂ , SO ₂ , HAc, Hfor.....	31
FIGURA 9	- Amostradores de compostos gasosos instalados.....	32
FIGURA 10	- Aetalômetro AE-42.....	33
FIGURA 11	- Cromatograma de análise de ânions.....	34
GRÁFICO 1	- Gradiente de concentração de eluente KOH durante a análise cromatográfica	36
FIGURA 12	- Esquema de um espectrofotômetro	38
GRÁFICO 2	- Curva analítica de ozônio.....	39
GRÁFICO 3	- Concentrações de NO ₂ , SO ₂ , HAc e Hfor no Cofre DIORA	43
GRÁFICO 4	- Concentrações de O ₃ <i>outdoor</i> e <i>indoor</i> na Biblioteca Nacional	46
GRÁFICO 5	- Concentrações de CN médias e máximas diárias na Biblioteca Nacional em Fevereiro de 2014	47
GRÁFICO 6	- Precipitação e Temperatura média em Fevereiro de 2014 no Rio de Janeiro-RJ.....	48
GRÁFICO 7	- Diagrama de caixa das concentrações de CN da Biblioteca Nacional em Fevereiro de 2014	49
GRÁFICO 8	- Concentração de CN <i>versus</i> hora do dia no dia 12/02/2014 na Biblioteca Nacional.....	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Estudos de qualidade do ar em prédios históricos, museus e bibliotecas	13
TABELA 2 - Poluentes atmosféricos e seus danos aos materiais	19
TABELA 3 - Pontos de amostragem de gases na Biblioteca Nacional	26
TABELA 4 - Campanhas de amostragem de poluentes gasosos na Biblioteca Nacional	29
TABELA 5 - Resultados de NO ₂ , SO ₂ , HAc e Hfor para o Cofre DIORA	42
TABELA 6 - Resultados de O ₃ na Biblioteca Nacional	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-PA	– 4-piridilaldeído
AE	– <i>Aethalometer</i> ®
CN	– Carbono Negro
BN	– Biblioteca Nacional
CI	– Cromatografia de íons
CONAMA	– Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	– Compostos Orgânicos Voláteis
DENATRAN	– Departamento Nacional de Trânsito
DETRAN-RJ	– Departamento de Trânsito do Rio de Janeiro
FBN	– Fundação Biblioteca Nacional
HAc	– Ácido acético
Hfor	– Ácido fórmico
IBGE	– Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	– Instituto Nacional de Meteorologia
IPHAN	– Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional
MBTH	– 3-metil-2-benzotiazolinonahidrazona
MP _{2,5}	– Material particulado <2,5µm
PVA	– Acetato de polivinila
UNESCO	– Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

LISTA DE COMPOSTOS QUÍMICOS

NO_x	– Óxidos de nitrogênio
NO_2	– Dióxido de nitrogênio
NO_2^-	– Íon nitrato
HNO_2	– Ácido nitroso
HNO_3	– Ácido nítrico
SO_x	– Óxidos de enxofre
SO_2	– Dióxido de enxofre
SO_3	– Trióxido de enxofre
SO_4^{2-}	– Íon sulfato
H_2S	– Ácido sulfídrico
H_2SO_3	– Ácido sulfuroso
H_2SO_4	– Ácido sulfúrico
O_3	– Ozônio
CH_3CHO	– Acetaldeído
CH_3COOH	– Ácido acético
Ac^-	– Íon acetato
HCHO	– Formaldeído
HCOOH	– Ácido fórmico
For^-	– Íon formiato
OH^\cdot	– Radical hidroxila
KOH	– Hidróxido de potássio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO GERAL	12
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 A CIDADE DO RIO DE JANEIRO	14
3.2 A BIBLIOTECA NACIONAL DO BRASIL.....	15
3.2.1 Materiais que constituem o acervo	17
3.3 POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SEUS EFEITOS SOBRE OBRAS DE ARTE	19
3.3.1 Dióxido de nitrogênio (NO ₂).....	20
3.3.2 Dióxido de enxofre (SO ₂).....	21
3.3.3 Ácido fórmico e Ácido acético (Hfor e HAc).....	21
3.3.4 Ozônio (O ₃)	22
3.3.5 Carbono Negro (CN)	23
3.4 TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 ÁREA DE ESTUDO	25
4.2 LOCAIS AMOSTRADOS.....	25
4.3 AMOSTRAGEM	29
4.3.1 Amostradores passivos	30
4.3.2 Aetalômetro.....	32
4.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS	33
4.4.1 Cromatografia de íons (CI).....	33
4.4.1.1 Método utilizado para análise de NO ₂ , SO ₂ , HAc e Hfor.....	35
4.4.2 Espectrofotometria UV-Vis	37
4.4.2.1 Método utilizado para análise de O ₃	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 NO ₂ , SO ₂ , HAc e Hfor	40
5.1.1 Limitações operacionais durante o estudo	40
5.1.2 Cofre DIORA.....	41
5.2 Ozônio (O ₃).....	44
5.3 Carbono Negro (CN).....	47
6 CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	53
ANEXO I	59

1 INTRODUÇÃO

Tão importante quanto a preservação da natureza e da qualidade de vida humana é a preservação do conteúdo histórico e cultural de um país, para que este possa ser estudado e contemplado ao longo das gerações. A poluição atmosférica é responsável por diversos danos à saúde e ao ambiente, e danos irreparáveis ao patrimônio histórico-cultural não ficam de fora das suas consequências (YOCOM, 1980; BAER, 1985; CASS *et al.*, 1989; BRIMBLECOMBE, 1990; NAZAROFF, 1993; GRZYWACK, 2006; WATT *et al.*, 2009). Em particular, acervos bibliográficos expostos a determinadas concentrações de poluentes gasosos e particulados estão em situação de risco, considerando os reconhecidos danos que estes poluentes podem causar aos materiais constituintes das obras e o longo prazo de exposição ao qual estes acervos estão submetidos (KRUPIŃSKA, 2012).

Apesar de muitas obras antigas passarem por processos de recuperação deve-se, preventivamente, levar em conta principalmente a durabilidade e vida útil das mesmas, visto que muito processos de recuperação afetam diretamente a estrutura física da obra (VAN DER REYDEN, 1993). No quesito prevenção, a proteção das obras não se limita apenas a agentes danosos visíveis, como insetos, poeira, fungos e vandalismo, mas também deve-se salientar a proteção contra os agentes não visíveis presentes no ambiente: os poluentes atmosféricos.

Em um país de clima tropical com extensa região costeira, a Biblioteca Nacional do Brasil, localizada na capital do Rio de Janeiro, enfrenta variações abruptas de temperatura e umidade interna e externa, causando possíveis impactos ao seu microclima interno. Os poluentes gasosos e particulados emitidos pelo intenso tráfego de veículos de pequeno e grande porte em torno da Biblioteca Nacional têm potencial de atingir seu ambiente interno e entrar em contato com as obras ali expostas ou armazenadas. O sinergismo entre as variações microclimáticas internas e a poluição atmosférica da região são fatores que indicam possibilidade de ocorrer reações químicas entre as superfícies das obras e os compostos presentes na atmosfera interna da Biblioteca (BERNARDI, 1995). A caracterização química da atmosfera interna de bibliotecas, proposta neste estudo, e outros prédios históricos pode ser usada como referência na tomada de decisões coerentes a um

gerenciamento preventivo de acervos, que apresenta vantagens a longo prazo em relação a uma gestão restaurativa.

O acervo sob salvaguarda da Fundação Biblioteca Nacional (FBN) é constituído por mais de dez milhões de peças, dentre livros, cartografia, manuscritos, arquivos sonoros e periódicos, que representam a memória bibliográfica e documental do Brasil. O primeiro acervo a fazer parte da Biblioteca Nacional foi parte da Real Biblioteca, constituída pelos itens trazidos pela família real portuguesa ao Brasil em 1808. Dentre as coleções, a coleção José Antônio Marques contém a primeira das duas edições de 1572 de *Os Lusíadas*, de Luís de Camões. Também estão guardados dois exemplares da Bíblia de Mogúncia (bíblia latina) impressa em 1462. Poemas escritos e autografados por Carlos Drummond de Andrade, obras de Jorge Amado, a primeira edição da *Arte da gramática da língua mais usada na costa do Brasil*, escrita por Padre Anchieta, bem como cartas referentes aos territórios de Portugal, das suas colônias e das conquistas no Ocidente e no Oriente datadas dos séculos XVI e XVIII fazem parte dessa herança cultural (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

Esta é a primeira iniciativa de avaliação da qualidade do ar interno na Biblioteca Nacional do Brasil e uma das poucas realizadas no Brasil. A escolha da Biblioteca Nacional para a realização deste estudo representa a preocupação com a resistência do passado frente aos efeitos colaterais da modernidade, principalmente em razão do problema ambiental decorrente do aumento contínuo da frota de veículos, e também a aliança com a tecnologia científica, que pode ser desenvolvida e aprimorada em prol de sua conservação.

2 OBJETIVO GERAL

Identificar e quantificar poluentes atmosféricos presentes no interior da Biblioteca Nacional do Brasil, indicando suas prováveis origens e potenciais impactos sobre o acervo, servindo assim como referência na tomada de decisões quanto ao gerenciamento de acervos em todo o Brasil, priorizando a conservação preventiva.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e quantificar os poluentes gasosos dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), ácido acético (HAc), ácido fórmico (Hfor) e ozônio (O_3) coletados por amostragem passiva e analisados por cromatografia de íons e espectrofotometria UV-vis;
- Quantificar Carbono Negro particulado presente no ambiente interno, através da utilização de Aetalômetro AE-42;
- Identificar a origem (interna ou externa) dos poluentes gasosos e particulado;
- Relacionar a presença dos poluentes à degradação dos artefatos presentes na Biblioteca Nacional;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A exposição aos poluentes do ar de interiores é um importante problema ambiental (BAIRD, 2011, p. 185). Frequentemente, alguns poluentes do ar são maiores em ambientes internos do que externos, dependendo das atividades características de cada local e das trocas de ar entre meio interno e externo.

Estudos e monitoramentos de gases poluentes e material particulado no interior de locais que expõem ou resguardam acervos de importância histórica e cultural têm ganhado importância nas últimas décadas devido à relação entre a presença destes compostos e a degradação de materiais (YOCOM, 1980; BAER, 1985; BRIMBLECOMBE, 1990; CASS *et al.*, 1989; NAZAROFF, 1993; GRZYWACK, 2006; WATT *et al.*, 2009). Pesquisas voltadas para este tema têm sido realizadas na Europa e na América do Norte, mas pouco foram implementadas em países de clima tropical e subtropical. A TABELA 1 lista algumas pesquisas realizadas em prédios históricos, museus e bibliotecas, majoritariamente fora do Brasil, com o intuito de avaliar a qualidade do ar interno.

TABELA 1 – Estudos de qualidade do ar em prédios históricos, museus e bibliotecas

Ambiente	Localização	Referência
Plantin-Moretus Museum/Printing Room	Antuérpia, Bélgica	KRUPIŃSKA <i>et al.</i> , 2012, 2013
Museu Oscar Niemeyer	Curitiba, Brasil	GODOI <i>et al.</i> , 2013
Royal Museum of Fine Arts	Antuérpia, Bélgica	GYSELS <i>et al.</i> , 2004
Correr museum	Veneza, Itália	CAMUFFO <i>et al.</i> , 1999
Kunsthistorisches Museum	Viena, Austria	CAMUFFO <i>et al.</i> , 2001
Sainsbury Centre for Visual Arts	Noruega, Reino Unido	CAMUFFO <i>et al.</i> , 2001
Biblioteca Nacional	Praga, República Checa	LÓPEZ-APARÍCIO <i>et al.</i> , 2011
Palácio Vecchio, Pátio Michelozzo	Florença, Itália	NAVA <i>et al.</i> , 2010
Vitrines	Alemanha	SCHIEWECK, 2011
Bibliotecas da Universidade de Modena	Modena, Itália	RIGHI <i>et al.</i> , 2002
Bibliotecas universitárias	Strasbourg, França	HANOUNE <i>et al.</i> , 2006
Bibliotecas públicas e privadas	Seul, Coreia	KIM <i>et al.</i> , 2013

Fonte: a Autora (2015)

3.1 A CIDADE DO RIO DE JANEIRO

O Rio de Janeiro é uma cidade litorânea de clima tropical atlântico. As estações do ano podem ser resumidas em duas condições: uma quente e chuvosa, típica do verão, e outra mais amena com chuvas mais restritas, referente ao inverno (MONITORAR-RIO, 2013). Segundo dados do INMET, em 2014 a temperatura máxima média anual foi 29,8 °C e a mínima média anual 22 °C. A umidade relativa anual apresentou média de 69,5%, enquanto a precipitação acumulada máxima foi de 100 mm no mês de abril, com média anual de 49 mm. Segundo dados da rede de monitoramento da qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro (MonitorAr-Rio) a região central da cidade tem predominância de ventos vindos da direção leste e nordeste. Além disso, nesta região os prédios existentes canalizam os ventos vindos da baía de Guanabara, trazendo umidade para o centro.

A população do Rio de Janeiro é composta por aproximadamente 6,32 milhões de habitantes distribuídos em 1200 km² (IBGE, 2012), sendo a segunda cidade mais populosa do Brasil. Sua região metropolitana conta com 19 municípios, num total de mais de 11 milhões de habitantes em 4930 km² (MONITORAR-RIO, 2013).

A região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro conta com a presença de indústrias pertencentes ao polo químico-farmacêutico, naval e petrolífero, sendo a segunda região do Brasil com maior concentração de fontes emissoras de poluentes (INEA, 2015). Já na região central há predominância de atividades de serviços, que demandam um intenso e contínuo fluxo de pessoas e veículos indo e vindo deste ponto.

Até o mês de janeiro de 2015, a cidade do Rio de Janeiro contava com uma frota de 2.588.119 veículos, sendo uma parcela de 73% composta por automóveis (DENATRAN, 2015). O Rio de Janeiro é reconhecidamente uma das cidades com mais congestionamentos do mundo. Apesar de já ser considerado que não há mais horário de pico definido no Rio de Janeiro, no típico horário no começo da manhã e final de tarde os automóveis se locomovem lentamente percorrendo enormes trechos de vias para chegar aos seus destinos. No centro da cidade é onde esse aspecto se torna mais evidente. Os veículos são considerados um conjunto de fontes móveis de poluição atmosférica.

A principal fonte de poluição atmosférica na região central do Rio de Janeiro é a frota de veículos movidos a gasolina tipo C (gasolina com 20-25% v/v de álcool anidro), seguida pela movida a etanol, diesel e, em menor grau, gás natural (CORRÊA, 2003; 2010). Segundo dados do DETRAN-RJ, em 2012 os veículos movidos a gasolina constituíam 49% da frota total, enquanto em 2000 somavam 75%.

3.2 A BIBLIOTECA NACIONAL DO BRASIL

A Biblioteca Nacional do Brasil (BN) está localizada na região central da cidade do Rio de Janeiro, formando junto ao Museu Nacional de Belas Artes e ao Teatro Municipal um núcleo de grande importância histórica e cultural ao redor da praça da Cinelândia. As vias públicas que circundam o prédio histórico são caracterizadas por intenso tráfego de veículos automotores.

O acervo salvaguardado pela Biblioteca Nacional tem sua origem em Portugal, constituindo inicialmente a Real Biblioteca pertencente à Família Real Portuguesa. Na segunda metade do século XVIII um terremoto atingiu Lisboa e decorrente dele um incêndio acabou atingindo a sede da Biblioteca, ocasionando a destruição de muitas obras de valor inestimável. Nos anos seguintes, um dos principais objetivos da monarquia Portuguesa foi a reconstituição do acervo real. (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

Em 1808 com a vinda da Família Real Portuguesa ao Brasil também houve a transferência da Real Biblioteca para o Rio de Janeiro, na época contando com cerca de 70 mil peças. Primeiramente o acervo foi acomodado numa das salas superiores do Hospital da Ordem Terceira do Carmo, porém o local foi considerado inadequado por oferecer risco de danos às obras. Dois anos depois, em 1810, foi determinado que a Biblioteca fosse acomodada na antiga catacumba do Carmo após as adaptações necessárias, e somente em 1814 a consulta pública ao conteúdo resguardado foi autorizada (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

Com a volta de alguns membros da Família Real a Portugal, em 1821, parte do acervo também regressou à sua origem. Somente em 1825 a Real Biblioteca foi oficialmente adquirida pelo Brasil, após sua declaração de Independência, através de

uma Convenção Adicional ao Tratado de Paz e Amizade firmado entre Portugal e Brasil e pagamento de devidas indenizações (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

Com constante crescimento do acervo, apesar de ter mudado de sede mais uma vez, tornou-se necessária a criação de um espaço adequado que suportasse e oferecesse condições seguras a todo o material existente. Então, em 1910, foi fundada a atual sede da Biblioteca Nacional (FIGURA 1), localizada no centro da cidade do Rio de Janeiro, tombada pelo IPHAN como patrimônio histórico-cultural em 1976. Em 1990 é constituída a Fundação Biblioteca Nacional (FBN), vinculada ao Ministério da Cultura, representando então a estrutura administrativa da Biblioteca Nacional (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).



FIGURA 1 - Biblioteca Nacional do Brasil
Fonte: desconhecida

A Biblioteca Nacional é considerada pela UNESCO uma das dez maiores bibliotecas do mundo, sendo a maior da América Latina. Seu acervo conta com mais de 10 milhões de itens dentre livros, mapas, periódicos, manuscritos e arquivos sonoros. Ao longo do tempo a Biblioteca teve seu acervo incrementado através de compras, doações e pelo Decreto do Depósito Legal que desde 1907 determina que um exemplar de toda obra produzida no País seja enviado à Biblioteca com o objetivo de reunir, registrar e armazenar a produção nacional (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).



FIGURA 2 – Os Lusíadas, Arte da gramática da língua mais usada na costa do Brasil e Bíblia de Mogúncia
 Fonte: BIBLIOTECA NACIONAL (2015)

Atualmente todas as ações referentes à preservação do acervo seguem o *Plano de Gerenciamento de Riscos – Salvaguarda & Emergência* (SPINELLI JÚNIOR, 2010), produzido pela equipe técnica qualificada da própria Biblioteca. Dentre essas medidas estão a conservação, higienização, encadernação e adequado acondicionamento de coleções raras e demais artigos que demandem cuidados especiais. O monitoramento contínuo de temperatura e umidade também faz parte dos cuidados tomados com o armazenamento dos documentos. Além disso, a Biblioteca Nacional conta com laboratório de restauração próprio onde são aplicadas técnicas para reverter os danos físicos ou químicos sofridos pelo acervo ao longo do tempo. Contudo, medidas de restauração só são aplicadas quando o estado físico do documento ameaça o seu conteúdo histórico pois são técnicas onerosas devido aos equipamentos, materiais e mão de obra especializada que exigem.

3.2.1 Materiais que constituem o acervo

Para entender melhor os efeitos que a interação entre poluição atmosférica e acervos bibliográficos pode causar é necessário identificar os materiais que compõem estes acervos e quais os efeitos de cada poluente sobre cada um destes materiais. As reações químicas são responsáveis por grande parte dos danos observados no papel, geralmente na forma de enrijecimento e descoloração através da acidificação das superfícies (OGDEN, 2001).

Conforme levantamento de informações realizado com a equipe técnica da FBN ao longo do estudo, o acervo da BN é composto por livros, gravuras, documentos impressos e manuscritos, fotografias e mapas. O material no qual as informações arquivísticas estão registradas é chamado suporte. Dentre os suportes mais comumente encontrados no acervo da BN estão o papel de trapo, papel de madeira, papel vegetal, papel couchê, pergaminhos, couros, sedas e tafetás. O papel de trapo é feito com fibras longas e vegetais; o papel madeira é constituído por fibras curtas de árvores, sendo por isso mais ácido e menos resistente; o pergaminho é feito com pele de cordeiro ou carneiro.

As encadernações mais antigas são feitas em pergaminho e couro bovino, enquanto as mais recentes são feitas em tecido, papel couchê e material sintético, como escarpele e vulcapel. Em alguns casos são utilizados papelão ou, em casos mais raros, madeira como revestimento externo das capas. As colas utilizadas nas encadernações podem ser de amido, acetato de polivinila (PVA) ou uma composição de PVA com carboximetilcelulose, que é menos ácido e por isso é utilizado atualmente na BN. As linhas mais encontradas para costuras dos cadernos dos livros são de linho ou algodão. Alguns livros são ainda acondicionados em caixas confeccionadas em papel *filifold* ou cartão timbó, que também são livres de acidez. O papel *filifold* contém uma reserva de carbonato de cálcio, que contribui para a resistência contra acidificação pelo ar poluído, conferindo-lhe qualidade arquivística.

Alguns itens dos setores de Iconografia e Manuscritos, por serem documentos avulsos, estão acondicionados em pastas feitas com papéis antigos, muitos apresentando acidez, enquanto que os acondicionados recentemente são colocados em pastas de papel neutro ou alcalino ou em pastas confeccionadas por papel *filifold*, promovendo proteção química e física, ou ainda em capas de poliéster quimicamente estável, conferindo-lhes maior proteção física neste último caso.

Quanto aos pigmentos utilizados nos registros de documentos manuscritos, mapas e alguns livros raros encontra-se o uso da tinta ferrogálica para a escrita e desenho. Nos livros mais recentes são utilizadas tintas sintéticas para a impressão. Em obras de arte sobre papel há uma variedade maior como guache, nanquim, tinta acrílica, crayon, sépia, sanguínea, grafite, além das tintas utilizadas nos processos de impressão em xilogravura, metal, serigrafia, água-forte e água-tinta.

3.3 POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SEUS EFEITOS SOBRE OBRAS DE ARTE

Entende-se como poluente atmosférico “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”, de acordo com a resolução CONAMA nº 03/90.

Gases poluentes e material particulado oriundos do meio externo podem ser transportados para o ambiente interno de edifícios e se depositar sobre as obras de arte (KRUPIŃSKA, 2012). Além disso, o próprio acervo e materiais internos podem agir como fonte de alguns compostos nocivos (DUPONT, 2000; GRZYWACZ, 2006). A TABELA 2 apresenta os reconhecidos danos causados por poluentes aos materiais. Mesmo que a nível microscópico, esses danos podem ser irreversíveis.

TABELA 2 - Poluentes atmosféricos e seus danos aos materiais

Poluente	Material	Dano	Outros fatores
SO _x , gases acidificantes, MP	Metais	Corrosão, manchas	Umidade do ar; sais
SO _x , H ₂ S, O ₃ , MP	Tintas	Alteração da cor, desbotamento	Umidade; Temperatura; Luminosidade; Microorganismos
SO _x , NO _x , MP	Tecidos	Alteração da coloração, enfraquecimento das fibras	Umidade; Luminosidade; Desgaste físico
NO _x , O ₃	Corantes têxteis	Alteração de cor, desbotamento	Luminosidade
SO _x , NO ₂ , gases acidificantes	Papel	Fragilização	Umidade; Desgaste físico
O ₃	Borracha	Perda de elasticidade, esfarelamento	Luminosidade; Desgaste físico
SO _x , MP	Material fotográfico	Escurecimento, micro-imperfeições	Umidade; Temperatura; Luminosidade
SO _x , NO ₂ , O ₃	Couro	Enfraquecimento, rachaduras, esfarelamento	Luminosidade; Desgaste físico

Fonte: YOCOM (1980), adaptado pela Autora (2015)

Não existem limites específicos para poluentes atmosféricos a fim de proteger artefatos históricos da degradação. Alguns autores (THOMSON, 1986; DUPONT, 2000) e normas (NBS, 1983; NISO, 1995) norte-americanas e europeias recomendam limites de concentrações para alguns poluentes atmosféricos com o intuito de proteger

artefatos históricos da degradação. Diferentemente dos níveis estabelecidos para a saúde dos seres humanos, os danos ao material artístico podem ocorrer em concentrações menores, devido principalmente ao longo tempo de exposição ao qual está submetido. Essas recomendações internacionais servem como base para a avaliação da qualidade do ar em prédios históricos, museus e bibliotecas no Brasil, mas precisam de certa cautela e adaptação para a realidade brasileira. É importante considerar que não existem limites seguros de exposição de acervos à poluentes, pois a ação danosa de pequenas concentrações a um longo tempo de exposição, de forma crônica, pode ser tão prejudicial quanto exposições agudas.

3.3.1 Dióxido de nitrogênio (NO₂)

O dióxido de nitrogênio é um poluente secundário gasoso resultante principalmente da oxidação do óxido nítrico (NO), produzido predominantemente pela combustão incompleta nos motores dos veículos, pelo oxigênio atmosférico (O₂) ou ozônio (O₃) (WATT *et al.*, 2009). Quando se faz referência a ambos os gases presentes na atmosfera, NO e NO₂, utiliza-se a nomenclatura NO_x. Enquanto o NO não possui cor, o NO₂ possui uma coloração amarelada, característica de eventos de *smog* fotoquímico (BAIRD, 2011, p.122).

Óxidos de nitrogênio podem ser oxidados por outros compostos, como o O₃, e formar ácido nitroso (HNO₂) e ácido nítrico (HNO₃) na atmosfera (GRZYWACZ, 2006; KRUPIŃSKA, 2012), que por sua vez podem sofrer deposição úmida ou seca (WATT *et al.*, 2009).

O NO₂ e seus derivados podem causar alterações e degradação principalmente em corantes têxteis, tecidos, plásticos e metais (YOCOM, 1980). Poluentes nitrogenados também degradam fibras feitas de rayon, seda, lã e nylon, causando amarelamento e enfraquecimento (GRZYWACZ, 2006).

3.3.2 Dióxido de enxofre (SO₂)

O dióxido de enxofre é um poluente gasoso primário presente principalmente em emissões industriais, devido à queima de carvão e outros materiais que contêm enxofre para a geração de energia e aquecimento. Outra grande fonte antrópica de óxidos de enxofre (SO_x), que representa SO₂ e SO₃, é a combustão de combustíveis que contêm enxofre (WATT *et al.*, 2009). O SO₂ também pode ser emitido indiretamente como ácido sulfídrico (H₂S), a partir de emissões industriais petrolíferas e de fábricas de papel e celulose. Em escala global, os vulcões são a principal fonte natural de emissão do SO₂ (WATT *et al.*, 2009). Além deles, a oxidação de gases sulfurados emitidos na decomposição de vegetais também constitui uma fonte natural deste composto (BAIRD, 2011, p.146).

Na presença de umidade e oxidantes, o SO₂ presente no ar é convertido a H₂SO₄ e H₂SO₃ após hidrólise (GRZYWACZ, 2006; KRUPIŃSKA, 2012). A presença de SO₂ e seus produtos pode ocasionar a degradação de pigmentos e danos à materiais fotográficos, papel (celulose, algodão, linho), couros, pergaminhos (KRUPIŃSKA, 2013), tecidos e metais (YOCOM, 1980).

3.3.3 Ácido fórmico e Ácido acético (Hfom e HAc)

Os ácidos acético e fórmico (ácidos orgânicos) são carbonilas orgânicas (GRZYWACZ, 2006) e sua formação pode se dar de forma primária ou secundária, esta última através de reações complexas na atmosfera, envolvendo oxidantes, como o ozônio, e radicais livres, como a hidroxila (OH⁻) (WESCHLER *et al.*, 1992a, b). Assim, ácido acético (CH₃COOH) e ácido fórmico (HCOOH) são poluentes secundários resultantes da oxidação dos aldeídos acetaldeído (CH₃CHO) e formaldeído (HCHO), respectivamente. De forma primária, os ácidos acético e fórmico podem ser emitidos diretamente por diversos materiais.

Os aldeídos acetaldeído e formaldeído, por sua vez, tem como principal fonte de emissão os automóveis, sendo que formaldeído é emitido por veículos movidos à gasolina e *diesel* e acetaldeído é emitido por veículos movidos a etanol ou mistura de

etanol/gasolina (ANDRADE,1998). Há evidências de que em importantes centros urbanos brasileiros, como o Rio de Janeiro, a razão de concentração acetaldeído/formaldeído são altas, próximas a 4, diferentemente de outros lugares do mundo (GROSJEAN *et al.*, 1990). A causa mais provável para esta alta concentração de acetaldeído, até mesmo maiores do que em outros lugares do mundo, é o uso em larga escala de etanol ou gasolina 25% etanol como combustível veicular, haja vista que a combustão incompleta deste combustível é fonte de acetaldeído (GROSJEAN *et al.*, 1990).

O acetaldeído, formaldeído, ácido acético e fórmico são alguns dos compostos mais comumente gerados no interior de um museu (GRZYWACZ, 2006). Tanto formaldeído como acetaldeído são produtos comuns das reações entre ozônio e COV insaturados (WESCHLER, 1992b). Internamente, mesas, cadeiras e paredes são grandes emissores destes compostos numa biblioteca (KIM *et al.*, 2013). Outras fontes comuns são materiais de construção, madeira, compensados, pisos laminados, adesivos, tintas, solventes e fumaça de cigarro. Além disso, aldeídos voláteis, como formaldeído e acetaldeído, podem ser produzidos durante a degradação de materiais em papel (FENECH *et al.*, 2010; DUPONT, 2000).

Ácidos acético e fórmico podem causar principalmente decaimento do grau de polimerização das fibras de celulose do papel, uma medida do comprimento dos polímeros celulósicos, e amarelamento (DUPONT, 2000). O ácido acético também pode causar efeitos indesejados em metais (DONOVAN, 1972) materiais com base calcárea (BROKERHOF, 1996) e filmes de acetato (ALLEN *et al.*, 1988).

3.3.4 Ozônio (O₃)

O ozônio (O₃) é um poluente secundário formado principalmente na troposfera através de reações complexas entre poluentes primários, como NO_x e COV, na presença de radiação UV solar (WATT *et al.*, 2009). De maneira menos contributiva, o O₃ pode ser emitido diretamente para a atmosfera por equipamentos como fotocopiadoras, filtros de limpeza de ar e equipamentos de higienização (BRICKUS, 1999).

Geralmente as estações do ano que possuem maior incidência de radiação solar (primavera e verão) registram maiores concentrações de O₃ que nas demais, já que sua formação depende deste fator. Ao longo de um dia, as maiores concentrações de O₃ tendem a acompanhar os picos de fluxo de veículos, além da incidência de radiação. Logo no começo da tarde, próximo às 13h, é comum observar este pico de concentração seguindo os picos de fluxo de veículos, e consequente pico de emissão de NO_x e COV, e de radiação que ocorrem em torno do meio dia (BAIRD, 2011, p. 124).

O ozônio pode reagir principalmente com materiais que contêm substâncias formadas por ligações insaturadas entre carbonos (WESCHLER, 1992b). Os principais danos aos materiais causados por este composto podem ser observados na forma de desbotamento de corantes e pigmentos orgânicos (SALMON *et al.*, 2000), enrijecimento e esfarelamento de borrachas e couros (YOCOM, 1980). Além dos danos causados pelo contato direto com as superfícies dos materiais, o O₃ pode interferir em outras reações envolvendo COV e NO_x (WESCHLER, 1992b). Por ser um potente oxidante, sua presença pode favorecer a formação de gases ácidos, e assim favorecer a acidificação das superfícies.

3.3.5 Carbono Negro (CN)

O Carbono Negro ou *Black Carbon*, ou ainda carbono elementar, é um dos principais componentes da fração carbonácea dos aerossóis, insolúvel em solventes polares ou apolares, estável em ar ou oxigênio até temperaturas entre 350 e 400 °C e opticamente absorvente no espectro visível (HANSEN, 2005). Sua origem predominante é a combustão incompleta de combustíveis fósseis, seguida pela queima de biomassa (EPA, 2015). A maior parte do CN é encontrada na fração fina do material particulado atmosférico, isto é, em partículas de tamanho aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm (MP_{2,5}) (EPA, 2015).

Por estar associado ao aerossol fino, o CN pode permanecer em suspensão por longos períodos e assim ser transportado facilmente para ambientes internos, onde a fração de MP_{2,5} no material particulado total costuma ser mais expressiva em

comparação a ambientes externos (KRUPIŃSKA, 2013). Ao se depositar, o CN pode causar problemas estéticos como perda de brilho e enegrecimento das peças ao longo do tempo (KRUPIŃSKA, 2012). Além disso, sua presença pode favorecer a acidificação das superfícies com a sua deposição, devido a sua capacidade de adsorver espécies gasosas como NO₂ e SO₂ pela porosidade proporcionada (KONTOZOVA *et al.*, 2005) principalmente na presença de umidade (KRUPIŃSKA, 2013).

3.4 TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA

Em se tratando de conservação, temperatura do ar e umidade relativa são parâmetros importantíssimos a serem observados (BERNARDI, 1995; CAMUFFO *et al.*, 2002; GRZYWACZ, 2006). Em casos em que são gerenciados incorretamente, além de constituírem uma das principais causas de degradação (CORGNATI, 2009), são fatores interferentes nas reações de e entre poluentes atmosféricos. A presença de umidade pode favorecer a transformação de poluentes gasosos em ácidos sobre as superfícies e a temperatura pode acelerar a velocidade com que essas reações acontecem. Uma grande amplitude térmica em um ambiente pode causar danos físicos aos documentos, como empenamento e rachaduras (BERNARDI, 1995).

Bibliotecas e museus localizados em climas não amenos, como o clima tropical do Rio de Janeiro, costumam adotar sistemas de ar condicionado para controlar seus ambientes quanto à temperatura, umidade relativa e ventilação. Contudo, sistemas de ar condicionado ineficientes são considerados um dos principais fatores contribuintes para a degradação de obras, sendo por isso um dos grandes problemas do ambiente interno de museus e bibliotecas (D'AGOSTINO *et al.*, 2015). Sistemas eficientes promovem, além do conforto térmico a seus visitantes, uma condição controlável e estável de temperatura, umidade e circulação de ar nos locais onde os artefatos estão armazenados ou expostos. Manutenções periódicas com procedimentos adequados em cada caso devem ser realizadas para evitar tanto a entrada, estagnação e deposição de poluentes (BAER, 1985) quanto a criação de condições propícias à proliferação de microorganismos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A Biblioteca Nacional do Brasil está localizada na região central do Rio de Janeiro-RJ, próxima ao Museu Nacional de Belas Artes e ao Teatro Municipal, na praça da Cinelândia. A entrada principal fica localizada na Av. Rio Branco e a entrada secundária na Rua México, aos fundos. Suas coordenadas são: 22°54'34,82"S 43°10'31,63"O.



FIGURA 3 - Localização da BN
Fonte: Google 2015

O aeroporto Santos Dummont está localizado a 1 km sentido leste, onde também se encontra a Baía de Guanabara, e a quase 7 km ao sul pode-se encontrar o Oceano Atlântico na praia de Copacabana.

4.2 LOCAIS AMOSTRADOS

Foram escolhidos um ponto de controle externo e pontos de amostragem dentro da Biblioteca para a coleta de gases, apresentados na TABELA 3 e descritos

a seguir, considerando o critério de importância do acervo acondicionado em cada local. A amostragem de CN aconteceu somente na Recepção Principal da Biblioteca.

TABELA 3 – Pontos de amostragem de gases na Biblioteca Nacional

Setor	Local
Obras Raras	Cofre
	"Cemitério"
	Vitrine
	Estante P22-A
Periódicos	Estante nº 124
	Estante nº 300
Manuscritos	Cofre
	Gaveta 16 - arcaz II
Iconografia	Cofre
Obras Gerais	Estante nº 144
-	Porta de Entrada (Av. Rio Branco)
-	Recepção Principal

Fonte: a Autora (2015)

Cada ambiente escolhido possui particularidades quanto à temperatura, umidade, ventilação, iluminação, etc. O ponto de amostragem externa (Porta de entrada) é um ponto de controle que fornece informações para uma posterior avaliação da possível origem interna ou externa dos poluentes estudados. Em geral, as obras armazenadas na BN ficam em prateleiras de estantes dispostas paralelamente em sequência (FIGURA 4). Cada andar possui subdivisões em pisos superiores onde ficam as estantes, e cada piso conta com sistema de ventilação e iluminação própria. Os livros e documentos são separados por setores, de acordo com as características de cada obra. Dentro de cada setor, os itens são acondicionados em cofres, gavetas ou prateleiras de acordo com suas necessidades. Por motivos de segurança, poucas imagens foram disponibilizadas.

O Setor de Obras Raras é o ambiente melhor climatizado em todo o prédio da BN. O Cofre é um “armário” fechado e protegido, aberto poucas vezes apenas para limpeza ou retirada de livros para exposições raras. A Estante P22-A é aberta e fica em um piso superior ao piso do Cofre, onde os livros estão armazenados. O “Cemitério” é um conjunto de estantes onde estão localizadas obras raras em estágio avançado de decomposição. A Vitrine (FIGURA 5), localizada próximo à porta do Setor, é o local onde as obras raras são acondicionadas para exposições, confeccionada com vidro e madeira. Este Setor abriga obras de acordo com critérios

de raridade e preciosidade, com destaque para o poema *A Visita* de Carlos Drummond de Andrade e autografado por ele, a Bíblia de Mogúncia impressa em 1492, a primeira edição de *Os Lusíadas*, de Luís de Camões, datada de 1572, e a primeira edição da *Os Lusíadas, Arte da gramática da língua mais usada na costa do Brasil e Bíblia de Mogúncia*, escrita por Padre Anchieta no século XVI (FIGURA 2) (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

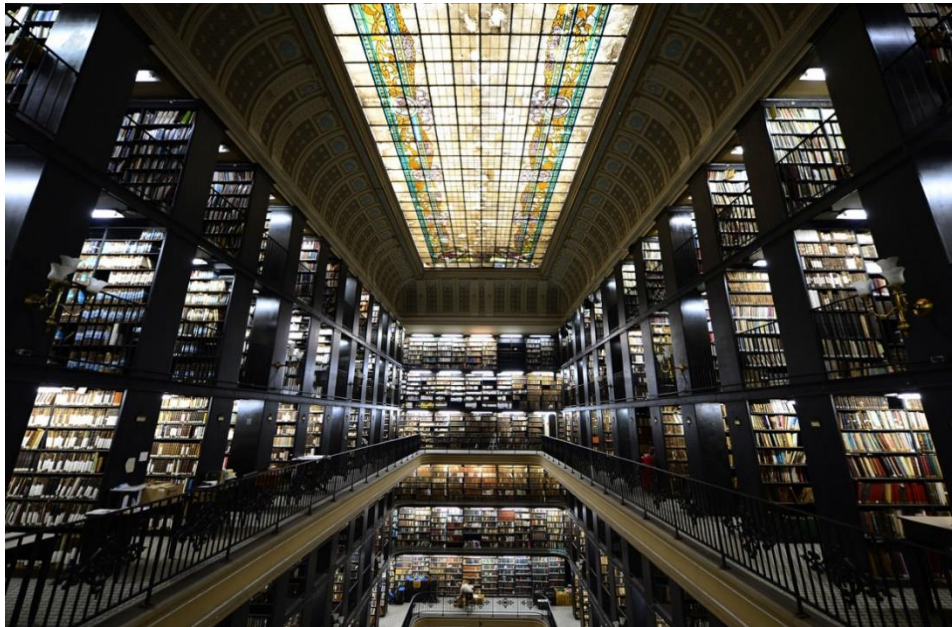


FIGURA 4 - Estantes da BN
Fonte: Fundação Biblioteca Nacional



FIGURA 5 – Vitrine
Fonte: Fundação Biblioteca Nacional

O Setor de Manuscritos abriga seus documentos em arcazes, que são armários de gavetas finas, ou arquivos deslizantes, estantes e cofre. O Cofre deste

setor, assim como o de Obras Raras, abriga peças importantes e só é aberto quando necessário. O Arcaz II fica num piso superior ao do cofre e uma espécie de armário dividido em gavetas. Nesse Setor estão reunidos manuscritos escritos em português arcaico, clássico e contemporâneo, grego, latim e persa, com os mais variados tipos de escrita e suportes; os originais são acondicionados em capas com pH neutro e guardados em arquivos deslizantes próprios para a conservação (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

O Cofre do Setor de Iconografia, diferentemente dos anteriores, não é fechado: é uma estante em local mais resguardado e armazena peças importantes deste Setor, que abriga desde desenhos, caricaturas, gravuras e fotografias até mapas (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

O Setor de Periódicos é o mais quente e possui um odor acético forte associado aos COV gerados por seus materiais constituintes. Neste setor foram escolhidos dois pontos de amostragem, um em cada extremo. Estão arquivados nesse Setor jornais, como a extinta Gazeta do Rio de Janeiro (1808), revistas e anuários, de todos os veículos com circulação regular – anual, mensal, quinzenal e semanal (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015).

Por último, o Setor de Obras Gerais (FIGURA 6), que foi contemplado nas últimas campanhas de amostragem, abriga obras antigas não menos importantes como monografias, teses e folhetos desde o século XVIII (BIBLIOTECA NACIONAL, 2015). Neste local também há problemas com ventilação e poeira.



FIGURA 6 - Setor de Obras Gerais (DIOGE)
Fonte: Fundação Biblioteca Nacional

4.3 AMOSTRAGEM

As campanhas de amostragem de poluentes gasosos foram realizadas de fevereiro de 2014 a maio de 2015, totalizando 9 campanhas de amostragem utilizando-se amostradores passivos, cada uma com tempo de exposição de 7 dias contínuos. A TABELA 4 apresenta as datas das campanhas e os locais amostrados em cada uma. Foram realizadas também 3 amostragens mais longas, indicadas por asteriscos na tabela, de 48 e 224 dias em locais específicos (Vitrine e Arcaz de Manuscritos, respectivamente), e de 48 dias durante um período de greve da BN, no qual o prédio histórico permaneceu fechado tanto para visitantes quanto para funcionários. As duas campanhas realizadas de abril a maio de 2015 foram exclusivas para estudo dos gases NO₂, SO₂, HAC e Hfor.

TABELA 4 - Campanhas de amostragem de poluentes gasosos na Biblioteca Nacional

	2014										2015	
	5 a 12/fev	27/fev a 06/mar	28/fev a 02/mai*	30/abr a 06/mai	09/mai a 26/jun*	17 a 24/jul	09 a 16/set	04/fev a 16/set*	29/out a 05/nov	30/dez a 6/jan	22 a 29/abr	29/abr a 06/mai
Campanha:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Porta de entrada	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Recepção principal	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Periódicos - armário 300	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Periódicos - armário 124	X	X		X	X	X	X					
Iconografia - armário 18	X	X		X	X	X	X		X	X		
Obras raras - estante P22A	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Obras raras - "cemitério"	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Obras raras – cofre	X	X		X	X	X	X		X		X	X
Obras Raras – vitrine			X									
Obras Gerais - estante 144									X	X	X	X
Manuscritos - arcaz II								X	X			
Manuscritos – cofre										X	X	X

Fonte: a Autora (2015)

A amostragem de Carbono Negro foi realizada de forma contínua nos dias 04 a 28 de fevereiro de 2014, apenas na Recepção principal da Biblioteca, por meio de um Aetalômetro AE-42.

As informações referentes a temperatura foram obtidas através de medidores automáticos, com precisão de $\pm 0,5$ °C entre -20 e 80 °C, instalados juntos aos amostradores na Porta de entrada, Recepção principal, Cofre e "Cemitério" do Setor

de Obras Raras. Nos demais pontos foram utilizados relatórios de monitoramento de temperatura e umidade realizados e fornecidos pela própria Biblioteca em cada setor.

4.3.1 Amostradores passivos

Para a amostragem de poluentes gasosos foram utilizados amostradores passivos Radiello®, fabricados pela Fondazione Salvatore Maugeri (Padova, Itália). Os amostradores passivos possuem uma superfície difusiva, por onde os compostos de interesse atravessam, e outra adsorvente, onde são fixados. Geralmente os amostradores passivos possuem uma geometria axial conforme a FIGURA 7-A, onde **S** é a superfície difusiva, **A** é a superfície adsorvente e **l** é o comprimento de percurso pelo qual as moléculas atravessam. A taxa de amostragem **Q** [L min^{-1}] refere-se à massa de moléculas **m** [μg] coletada durante um tempo **t** [min] de amostragem.

Para aumentar a sensibilidade analítica é necessário que se aumente a quantidade **m** de massa amostrada, portanto aumentando a taxa **Q**. Para aumentar **Q** é preciso aumentar a chamada constante geométrica **S/l**, porém ao aumentar **S** aumenta-se também **A**. O aumento de **A** acarreta em uma maior quantidade de solvente necessária para a posterior extração dos compostos, o que não é desejável. Já no caso do amostrador passivo Radiello®, que possui simetria radial conforme a FIGURA 7-B, o aumento de **S** é possível sem o aumento intrínseco de **A**.

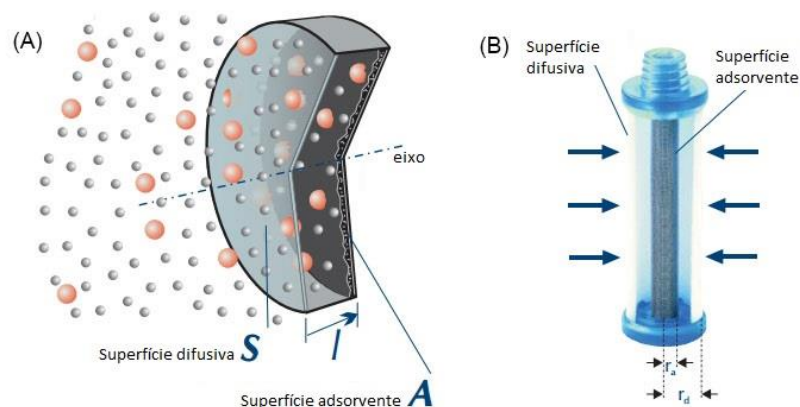


FIGURA 7 - (A) Simetria axial e (B) radial
Fonte: Manual Radiello®

As taxas de amostragem de referência são medidas a temperatura 25 °C e pressão 1013 hPa, portanto devem ser corrigidas durante os cálculos analíticos

posteriores conforme a temperatura e pressão do ambiente de amostragem. Além disso, deve ser levado em consideração o tempo de exposição do amostrador em cada amostragem.

O amostrador utilizado para a amostragem de O₃ é o de código 172 (FIGURA 8-A). Este cartucho é constituído por um tubo de polietileno microporoso preenchido com sílica gel revestida por 4,4'-dipiridiletileno e fechado com uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE). O ozônio é adsorvido quimicamente como 4-piridilaldeído após reações de ozonólise de catálise ácida, que utiliza água garantida pela presença da sílica gel (RADIELLO, 2006).

O amostrador utilizado para a amostragem de NO₂, SO₂, HAc e Hfor é o de código 166 (FIGURA 8-B). Este cartucho é feito de polietileno microporoso revestido por trietilonamina (TEA). Dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre são adsorvidos quimicamente como íons nitrito e sulfito ou sulfato, respectivamente. Já os ácidos acético e fórmico são adsorvidos quimicamente como íons acetato e formiato, respectivamente (RADIELLO, 2006).



FIGURA 8 - Amostradores de (A) ozônio e (B) NO₂, SO₂, HAc, Hfor
Fonte: a Autora (2015)

Ambos os amostradores são instalados juntamente com o corpo difusivo azul código 120-1 também feito de polietileno microporoso, de espessura 1,7 mm, comprimento de percurso 18 mm e porosidade média $10 \pm 2 \mu\text{m}$, que tem a função de selecionar apenas as moléculas gasosas através de sua membrana, além de ser opaco à luz e proteger os compostos sensíveis a ela. Portanto, estes amostradores são seletivos e compostos sólidos como íons transportados pelo ar não são amostrados (RADIELLO, 2006).

A utilização de amostradores passivos foi escolhida por se mostrar vantajosa em estudos de longas campanhas como este e no ambiente em questão, pois este método não requer energia elétrica ou bombas para seu funcionamento, não requer equipe técnica especializada para sua instalação e não emite barulho. Além disso,

seu custo é consideravelmente menor que métodos de amostragem ativa (CAMPOS *et al.*, 2010).



FIGURA 9 – Amostradores de compostos gasosos instalados
Fonte: Fundação Biblioteca Nacional

4.3.2 Aetalômetro

Para a amostragem de carbono negro foi utilizado o Aetalômetro (Aethalometer®) AE-42 (FIGURA 10). Este equipamento portátil coleta aerossol continuamente sobre um filtro de fibra de quartzo em formato de fita. Assim, para cada nova coleta um novo ponto do filtro é utilizado. No ponto onde o aerossol foi coletado, chamado de ponto de detecção, é medida a taxa de mudança de transmissão óptica, convertida a um cálculo de concentração de material óptico absorvente de acordo com o fluxo de ar amostrado. As medidas também são feitas em um ponto não amostrado do filtro, chamado de ponto de referência, para verificar e controlar a estabilidade da fonte óptica.

O Aetalômetro é equipado com sete fontes de luz que emitem comprimentos de onda diferentes (370, 470, 520, 590, 660, 880 e 950 nm). O aerossol coletado geralmente é composto por diversos materiais de origens distintas e cada partícula

transmite uma intensidade específica e diferente das outras em cada comprimento de onda incidente sobre ela. Em particular, a intensidade detectada no comprimento de onda 880 nm corresponde ao carbono elementar ou Carbono Negro.



FIGURA 10 - Aetalômetro AE-42
Fonte: Arquivo LabAir

Durante o período de amostragem, o AE foi programado para coletar amostras a uma vazão de ar de 5 L min^{-1} , em intervalos de tempo de 30 minutos. Os dados registrados pelo equipamento foram convertidos em software de planilhas eletrônicas e tratados, excluindo-se medidas zeradas durante a calibração do equipamento. Foram tabeladas as máximas, médias e mínimas diárias e foram plotados gráficos de concentração de CN *versus* hora do dia para cada dia amostrado.

4.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.4.1 Cromatografia de íons (CI)

As amostras de NO_2 , SO_2 , HAc e Hfor foram analisadas através de cromatografia de íons, uma vez que os gases amostrados são adsorvidos quimicamente em forma de íons (NO_2^- , SO_4^{2-} , Ac^- e For^-).

A cromatografia consiste em uma técnica analítica que permite a separação de componentes, muitas vezes similares e a nível traço, presentes em uma mistura

complexa, como as amostras ambientais (FRANKENBERGUER JR., 1990). No caso da cromatografia de íons, uma variação da cromatografia líquida, os analitos de interesse apresentam-se na forma iônica e são utilizadas resinas trocadoras de íons a fim de separá-los (COLLINS, 2006).

A amostra de matriz aquosa a ser analisada é carregada através do sistema por um eluente, nomeado fase móvel. O processo de separação ocorre devido à interação iônica entre os componentes presentes na amostra e a coluna analítica, chamada de fase estacionária, composta por uma resina trocadora de íons. Essa interação é caracterizada por um processo de adsorção seletivo e reversível das espécies carregadas, imobilizando-as temporariamente (COLLINS, 2006).

Apenas cátions e ânions são capazes de interagir com esta resina. Os componentes que possuem maior interação com a fase estacionária movem-se lentamente com a fase móvel, fazendo com que os analitos que tiverem uma interação menos intensa com a coluna analítica sejam eluídos em menor intervalo de tempo, sendo este intervalo chamado de tempo de retenção (COLLINS, 2006).

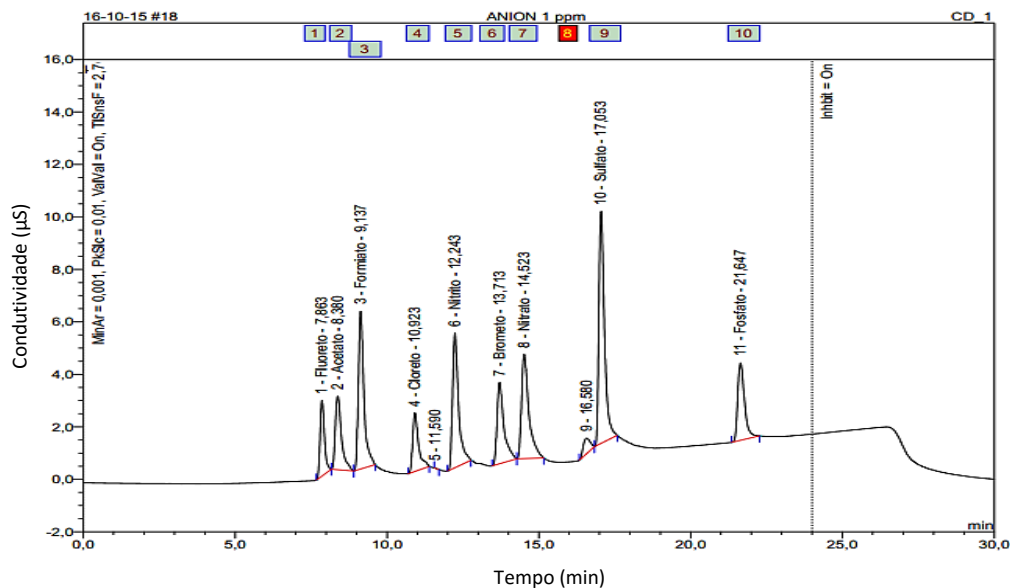


FIGURA 11 – Cromatograma de análise de ânions
Fonte: a Autora (2015)

Antes de chegar ao detector, os analitos passam por uma supressora cuja função é, além de aumentar a sensibilidade da detecção, retirar a carga iônica que o eluente possui originalmente, fazendo com que apenas as cargas dos íons da amostra atinjam o detector (SEQUANT, 2007). Então, a detecção dos componentes da amostra é feita por um detector de condutividade que gera uma sequência temporal gráfica de picos de condutividade ao longo do tempo chamada cromatograma

(FIGURA 11), no qual pode-se quantificar concentrações por meio da integração e comparação das áreas sob os picos. Os analitos referentes a cada pico são identificados a partir de seu tempo de retenção, que pode ser reconhecido a partir de soluções padronizadas com composição e concentrações conhecidas.

4.4.1.1 Método utilizado para análise de NO₂, SO₂, HAc e Hfor

Para a extração das amostras, em cada cartucho de código 166 foram adicionados 5 mL de água ultrapura (reagente tipo 1). Cada tubo ficou sob agitação por 1 minuto em agitador do tipo vortex e depois manteve-se repouso por 30 min. O conteúdo de cada amostra foi filtrado e colocado em *vials* específicos para a posterior análise por cromatografia.

Para a construção da curva analítica, foram preparadas 4 soluções padrão em balança analítica utilizando o padrão analítico de 7 ânions (Thermo Scientific®), o de formato e o de acetato (SpecSol®) nas concentrações 5, 20, 200 e 2000 µg L⁻¹. As diluições para a preparação das soluções padrão foram feitas com água ultrapura. Cada uma das concentrações preparadas foi diluída automaticamente pelo cromatógrafo até 10 vezes variando-se o volume de injeção de 10 µL a 100 µL. As curvas foram ajustadas pelo próprio equipamento com coeficientes de ajuste maiores que 99%, principalmente nos quatro analitos de interesse (nitrito, sulfato, acetato e formiato).

O cromatógrafo de íons utilizado é o *DIONEX ICS-5000*. A coluna analítica utilizada é a *IonPac® AS19*, com pré-coluna *AG19*. O eluente utilizado é o hidróxido de potássio (KOH) formado pelo gerador eletrolítico *EGC III KOH*, com gradiente de concentração variando de 1 a 45 mM conforme GRÁFICO 1. A supressora modelo *ASRS 2mm* trabalhou sob corrente de 37 mA. O fluxo foi de 0,330 mL min⁻¹ constante. O *loop* de injeção tem volume 100 µL. O tempo de análise de cada amostra teve duração de 30 min, sendo que cada solução padrão e amostra foi analisada em triplicata. O software acoplado ao equipamento é o *Chromeleon* versão 6.80.

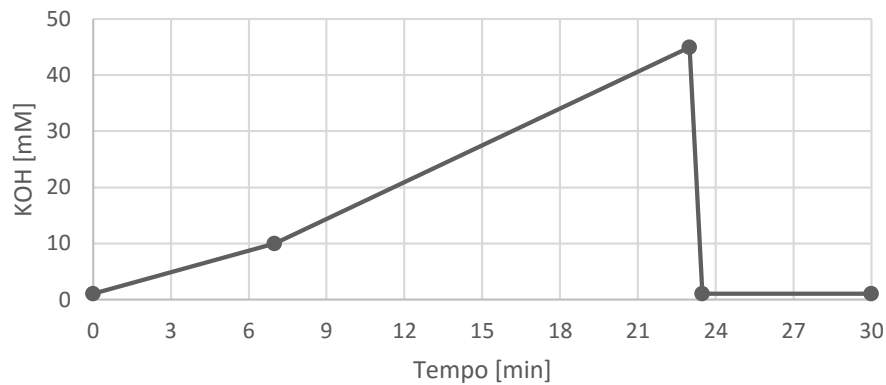


GRÁFICO 1 - Gradiente de concentração de eluente KOH durante a análise cromatográfica
Fonte: a Autora (2015)

Cada amostra foi analisada pelo cromatógrafo de íons e, através das curvas analíticas, foram obtidas as concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos quatro analitos de interesse em cada amostra. Foram também analisados de 2 a 3 brancos por lote de amostradores, sendo estes consistidos em amostradores e controle que não passam pela amostragem.

A concentração final dos gases NO_2 , SO_2 , HAc e Hfor em $\mu\text{g m}^{-3}$, considerando a duração de cada amostragem, é dada pela equação

$$C [\mu\text{g m}^{-3}] = \frac{m [\mu\text{g}]}{Q_K \cdot t [\text{min}]} 1\,000\,000 \quad (1)$$

na qual **C** é concentração do gás, **m** é a massa do analito na amostra, **Q_K** é a taxa de amostragem corrigida e **t** é o tempo de duração da amostragem.

A correção da taxa de amostragem, considerando a temperatura média no período da amostragem, é feita somente para a quantificação do NO_2 através da equação

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{7,0} \quad (2)$$

na qual **Q_K** é a taxa de amostragem na temperatura **K**, **Q₂₉₈** é a taxa de amostragem na temperatura 298 K (78 mL min^{-1}) e **K** é a temperatura média da amostragem (em escala Kelvin).

Para os outros três compostos, as taxas de amostragem não variam entre -10 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo elas 119 mL min^{-1} para SO_2 , $97,3 \text{ mL min}^{-1}$ para HAc e $91,2 \text{ mL min}^{-1}$ para Hfor.

4.4.2 Espectrofotometria UV-Vis

As amostras de O₃ foram analisadas através de espectrofotometria UV-Vis, haja vista que o composto a ser analisado, de formação induzida após a extração das amostras com 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH), é um absorvente óptico na faixa dos 430 nm.

A espectrofotometria de absorção molecular de radiação ultravioleta e visível é uma técnica analítica que permite a determinação de compostos moleculares que absorvem radiação eletromagnética. As medidas são feitas a partir da absorção de radiação pela solução a ser analisada nas faixas da luz visível ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) e ultra-violeta ($200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$). É um método no qual a cor da solução a ser analisada pode ser original de seus constituintes ou induzida pela adição de um reagente e sua intensidade é proporcional à concentração do analito de interesse. O comprimento de onda a ser detectado é o referente à cor complementar da cor aparente da amostra, no caso de absorção na faixa do visível (VINADÉ, 2005).

As leis fundamentais que regem as relações de proporcionalidade entre absorção da radiação eletromagnética e concentração são demonstradas pela Lei de Lambert-Beer. A expressão final dessa Lei, apresentada pela EQUAÇÃO 3, afirma que a intensidade da luz absorvida ao passar por uma solução, chamada de absorbância **A**, é diretamente proporcional à concentração **c** da espécie absorvente na solução, desde que a luz incidente na amostra seja monocromática. Considera-se que a absortividade **a** é uma constante para uma espécie química em um determinado comprimento de onda e que **b**, a espessura do meio ou caminho óptico, é mantido constante (VINADÉ, 2005).

$$A = a b c \quad (3)$$

O espectrofotômetro possui uma fonte contínua de radiação UV e de luz visível que, após passar por um monocromador que seleciona faixas estreitas de comprimentos de onda, atingem a amostra acondicionada em uma cubeta de quartzo. A fração de luz que passa pela amostra é direcionada a um detector que registra valores referentes a cada comprimento de onda (VINADÉ, 2005).



FIGURA 12 - Esquema de um espectrofotômetro
Fonte: a Autora (2015)

Os valores de **A** medidos em relação a cada λ são registrados graficamente em espectros de absorção, que possibilitam identificar e quantificar substâncias. O espectro de absorção de uma substância é característico desta espécie química e pode ser interpretado como a impressão digital desse material (VINADÉ, 2005). Os dados obtidos são exportados através de um software conectado ao equipamento.

4.4.2.1 Método utilizado para análise de O₃

Para a extração das amostras, cada cartucho de código 172 teve sua tampa de PTFE removida e seu preenchimento de sílica gel depositado no interior de seu respectivo tubo protetor. Em seguida, foram adicionados 5 mL de uma solução de 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH) em cada tubo. Após repouso de 1 h de duração, a solução adquiriu cor amarelada induzida pela reação de ozonólise. A cor amarela é estável por vários dias, desde que a solução permaneça bem tampada no tubo. Todo o conteúdo de cada amostra extraída foi filtrado, após o repouso, com membrana microporosa de 0,22 μm .

A solução de MBTH foi preparada imediatamente antes do processo de extração dissolvendo-se 5 g do referido composto por litro de água acrescido de 5 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Para a construção da curva analítica, foram preparados 6 padrões a partir de uma solução-estoque. Para a preparação da solução-estoque foram diluídos 100 μL (112,2 mg a 20 °C) de 4-piridilaldeído (4-PA), da Sigma-Aldrich®, em 1 L de água ultrapura. Foram feitas diluições para obter 6 concentrações desejadas de 1,12 mg L⁻¹ a 11,22 mg L⁻¹ de 4-PA, considerando que cada 1 μg de 4-PA corresponde a 0,224 μg de O₃. De cada solução padrão, foram preparadas soluções de 0,5 mL de padrão acrescidos de 4,5 mL de MBTH. Após agitação, manteve-se as soluções padrão finais em repouso por 1 h.

O espectrofotômetro utilizado é da marca Varian Cary® 50 UV-Vis de lâmpada de Xenônio, feixe duplo, monocromador Czerny-Turner, detector duplo de diodo de Silício.

Cada solução padrão final foi analisada pelo espectrofotômetro e suas absorvâncias registradas em 430 nm foram plotadas num gráfico *versus* concentração de ozônio. Através de regressão linear, obteve-se uma função com coeficiente de ajuste $R^2=0,999$, conforme apresentado no GRÁFICO 2.

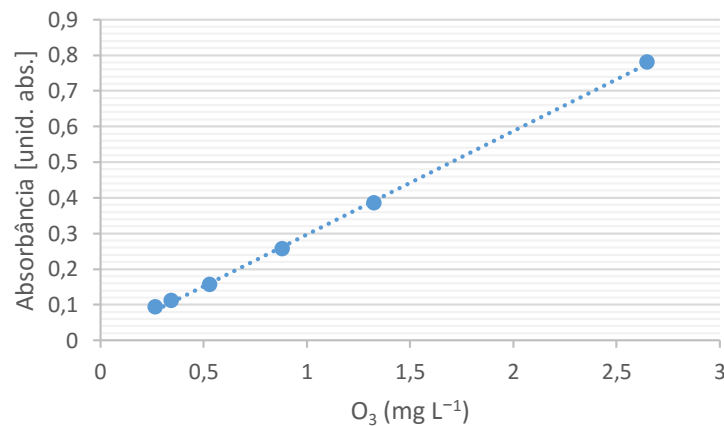


GRÁFICO 2 - Curva analítica de ozônio
Fonte: a Autora (2015)

Cada amostra foi analisada pelo espectrofotômetro e os valores de absorvância em 430 nm forneceram, através da curva analítica, as respectivas concentrações de ozônio em mg L⁻¹. Com o volume de extração conhecido, obteve-se a massa de ozônio referente a cada uma das amostras. Foram também analisados de 2 a 3 brancos por lote de amostradores, sendo estes consistidos em amostradores de controle que não passam pela amostragem.

Para a obtenção das concentrações finais de ozônio em µg m⁻³ é necessário considerar a duração de amostragem e a temperatura média do período. A concentração final é dada pela EQUAÇÃO 1.

A correção da taxa de amostragem, considerando a temperatura média no período da amostragem, é feita pela equação

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{1,5} \quad (4)$$

na qual Q_K é a taxa de amostragem na temperatura K , Q_{298} é a taxa de amostragem na temperatura 298 K (24,6 mL min⁻¹) e K é temperatura média da amostragem (em escala Kelvin).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 NO₂, SO₂, HAc e Hfor

5.1.1 Limitações operacionais durante o estudo

Os resultados dos gases NO₂, SO₂, HAc e Hfor não puderam ser obtidos até o presente momento, com exceção das medidas realizadas no cofre do Setor de Obras Raras. Todos os quatro compostos são amostrados em um único cartucho amostrador e analisados por cromatografia de íons. Uma série de imprevistos impediram a extração e análise das amostras recebidas até o presente momento, estando estas amostras mantidas sob refrigeração e protegidas da luz.

Durante a primeira tentativa de análise, em setembro de 2014, um problema na construção da curva analítica dos íons acetato e formiato, referentes aos ácidos acético e fórmico respectivamente, atrasaram o início das análises por aproximadamente 2 meses. Ambos os íons não se mantinham estáveis de uma injeção para a outra do padrão preparado, já que são feitas três injeções/análises de cada padrão para obter um ponto na curva. Nos cromatogramas, os picos referentes a esses dois íons decaíam enquanto os outros 7 ânions, que compõem o padrão que contém nitrito e sulfato, mantinham-se iguais. Um procedimento de análise para este mesmo tipo de cartucho já havia sido feito anteriormente sem apresentar este problema.

Com reinício em novembro de 2014, as primeiras amostras analisadas apresentaram concentrações acima do limite superior da curva analítica para os íons acetato e formiato. Esses valores elevados não resultaram efetivamente de uma alta concentração do ambiente amostrado, pois os brancos analisados também apresentavam um valor alto para esses compostos. Mesmo assim, um processo de diluição foi necessário para possibilitar a quantificação desses íons na curva analítica preparada. O processo de diluição escolhido consistia em um processo automático realizado pelo próprio cromatógrafo no qual um volume definido de amostra era transportado de um *vial* para outro e então o volume total era completado com água do sistema. Posteriormente, já no começo de 2015, foi concluído que este método não

seria válido por não promover uma mistura efetiva durante a diluição, resultando em medidas não coerentes com as medidas sem diluição.

Por se tratar de um laboratório acadêmico e compartilhado, após as primeiras tentativas descritas outras amostras de outros projetos precisaram ser analisadas a partir de fevereiro de 2015 devido a demandas de resultados para apresentação em eventos importantes.

Após essas análises, a bomba do cromatógrafo passou a apresentar mau funcionamento, o que alterava a leitura das amostras de uma injeção para a outra, causando erros relativos de magnitudes inaceitáveis.

O processo foi retomado em agosto de 2015, porém o equipamento que produz água reagente tipo 1 para abastecer o cromatógrafo passou por problemas após uma manutenção malsucedida no mês de setembro, depois da preparação da nova curva analítica. O equipamento foi levado pela empresa responsável e somente retornou no final de outubro, porém com alguns parâmetros de qualidade alterados, o que impossibilitou a preparação de uma nova curva analítica atualizada e subsequente extração e análise das amostras.

O cromatógrafo de íons é um equipamento que demanda água de ótima qualidade para apresentar um funcionamento adequado. Além disso, quando fica desligado por algum longo período, como o de férias acadêmicas, precisa passar por um tempo de estabilização que costuma durar de 1 a 2 semanas se os demais parâmetros estiverem adequados. Uma curva analítica geralmente só é válida para as análises feitas logo em seguida da sua preparação, e sua preparação é um processo demorado. Caso haja uma janela de tempo significativa entre a preparação da curva analítica e a análise propriamente dita, é possível que seja necessário preparar uma nova curva analítica, o que aconteceu diversas vezes durante o processo devido aos problemas de longa duração apresentados.

5.1.2 Cofre DIORA

Apenas algumas amostras do Cofre do Setor de Obras Raras (DIORA) puderam ser analisadas ao longo do período problemático esclarecido anteriormente.

Dentre os períodos de amostragem analisados, as temperaturas variaram de 20,1 a 23,4 °C, visto que este setor é o melhor climatizado dentre todos os setores da BN. Para um melhor entendimento das magnitudes das concentrações obtidas é necessário considerar os dados das amostragens externas e das amostragens fora do Cofre no Setor de Obras Raras.

O Cofre, por ser classificado como ambiente fechado, possui uma limitada capacidade de troca de ar com o meio ao seu redor. Este fato resulta em uma certa proteção quanto aos poluentes de origem externa, mas cria um aprisionamento dos poluentes gerados internamente e dos que acabam entrando durante sua abertura. A TABELA 5 apresenta as concentrações de NO₂, SO₂, HAc e Hfor das amostras coletadas no Cofre do DIORA, apresentadas em escala logarítmica no GRÁFICO 3.

TABELA 5 - Resultados de NO₂, SO₂, HAc e Hfor para o Cofre DIORA

Campanha	NO ₂ (µg m ⁻³)	SO ₂ (µg m ⁻³)	HAc (µg m ⁻³)	Hfor (µg m ⁻³)
1	4,53	0,27	27,28	4,66
2	29,78	<L.D.	268,25	140,63
4	0,77	<L.D.	8,53	4,04
5	0,29	<L.D.	9,59	1,70
6	1,25	<L.D.	22,82	8,01
7	1,71	<L.D.	32,72	8,18
9	1,55	<L.D.	39,73	13,08

<L.D.: abaixo do limite de detecção

Durante a primeira campanha houve uma abertura do Cofre no dia 6 de Fevereiro e nos dias 21, 22 e 24 de Julho durante a campanha 6. Os compostos NO₂ e SO₂, por terem como fonte majoritária as emissões veiculares e não terem fontes no interior da BN e do Cofre, apresentaram-se em baixas concentrações. Apenas na primeira amostragem foi possível quantificar SO₂, mesmo assim numa quantidade baixa. No Brasil, é esperada uma menor concentração de SO₂ devido ao menor uso de sistemas de aquecimento doméstico e de combustíveis com enxofre, como *diesel*, e um maior uso de etanol, diferentemente de outros países europeus (ANDRADE, 1998). Para o NO₂, a maior concentração registrada ocorreu no período de Carnaval (campanha 2) e a segunda maior concentração na primeira campanha. A menor concentração registrada foi obtida no período de greve da BN (campanha 5), sendo esta uma campanha de amostragem extra de 48 dias de duração.

Os ácidos acético e fórmico, por serem majoritariamente produzidos pelos próprios materiais que compõem as peças do acervo, apresentam-se em maiores concentrações em todas as campanhas. Em todas as campanhas de amostragem realizadas o HAc teve maiores concentrações do que o Hfor. As maiores concentrações de HAc e Hfor ocorreram também no período de Carnaval (campanha 2), seguidas pela campanha 9. Dupont e Tétrault (2000) observaram efeitos negativos em papéis entre 20 e 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ de ácido acético, faixa na qual se inserem os resultados obtidos neste estudo.

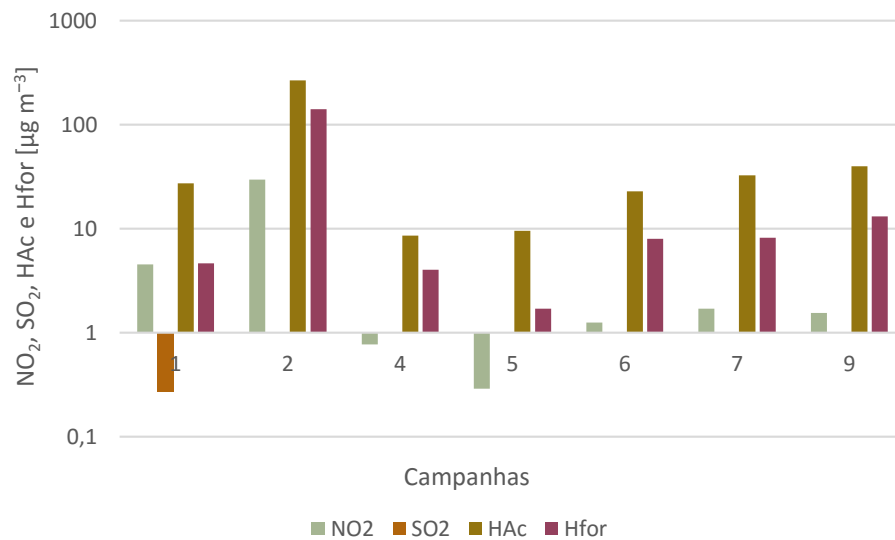


GRÁFICO 3 – Concentrações de NO₂, SO₂, HAc e Hfor no Cofre DIORA

Com exceção do SO₂, todos os compostos apresentaram maior concentração na amostragem realizada durante o período de Carnaval (campanha 2). Durante este período a BN permaneceu fechada, sem atividades internas nem visitantes. Porém, na amostragem de 09 de maio a 26 de junho (campanha 5), período em que a BN permaneceu fechada por estar em greve, os valores não foram tão elevados quanto no Carnaval, sendo inclusive as menores concentrações registradas para Hfor e NO₂ e a segunda menor concentração registrada para HAc. Este aumento pode ter sido causado pelo maior fluxo de veículos no centro do Rio de Janeiro por conta do próprio feriado, que poderia ter sido comprovado se houvesse medições de CN nesse período. Para uma melhor explicação desse acontecimento seria necessária a comparação com as concentrações obtidas em outros pontos amostrais, para verificar se esse comportamento é comum a todos.

Krupińska *et al.* (2013) apresenta concentrações de NO₂ de 15 a 30 $\mu\text{g m}^{-3}$ no ambiente interno no Museu Plantin-Moretus (Antuérpia, Bélgica) e de 15 a

50 $\mu\text{g m}^{-3}$ externamente. As concentrações de SO_2 chegaram a 3 $\mu\text{g m}^{-3}$ internamente e até 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ externamente. Concentrações de HAc e Hfor encontradas foram maiores no interior do Museu do que as medidas externas, em todas as estações do ano. Para HAc as medidas ficaram entre 42 e 247 $\mu\text{g m}^{-3}$ e para Hfor entre 12 e 60 $\mu\text{g m}^{-3}$, internamente. No verão as concentrações internas foram de 5 a 6 vezes maiores que as medidas no inverno, enquanto as medidas externas foram comparáveis em todas as estações do ano. A maior concentração de ácido acético em relação ao ácido fórmico é associada à maior taxa de emissão do primeiro a partir do mobiliário e outros componentes do acervo. A emissão destes compostos é favorecida pelo aumento da temperatura no verão.

Godoi *et al.* (2013) apresenta concentrações de NO_2 entre 6,7 a 11 $\mu\text{g m}^{-3}$ nos ambientes internos de 24 $\mu\text{g m}^{-3}$ externamente no Museu Oscar Niemeyer (Curitiba, Brasil). Para SO_2 , as concentrações internas ficaram entre 0,2 e 1,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ enquanto o ponto externo apresentou 1,9 $\mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações de HAc e Hfor registradas nos ambientes internos foram maiores que as concentrações externas, ficando entre 2,4 e 5,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o HAc e a máxima concentração de Hfor medida foi 13 $\mu\text{g m}^{-3}$.

López-Aparício *et al.* (2011) apresenta valores de NO_2 internos entre 9 e 17 $\mu\text{g m}^{-3}$ e externos entre 40 a 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ na Biblioteca Nacional de Praga (República Checa). As razões I/O baixas indicam uma formação externa desse poluente. Os baixos valores internos devem-se à deposição sobre as superfícies ou participação em reações químicas. Para SO_2 , os valores internos ficaram entre 1,71 e 4,75 $\mu\text{g m}^{-3}$ e os externos entre 8 e 43 $\mu\text{g m}^{-3}$. Para ácido acético e ácido fórmico os valores foram superiores a 420 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 100 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. As razões I/O para estes compostos orgânicos foram superiores a 19 e 26, respectivamente, caracterizando sua origem como interna.

5.2 Ozônio (O_3)

As duas primeiras campanhas de amostragem, de 05 a 12 de fevereiro e de 27 de fevereiro a 06 de março de 2014, foram perdidas por problemas ocorridos na

preparação dos padrões da curva analítica. O cartucho amostrador de O₃ necessita de muito cuidado ao ser manuseado, caso contrário sua tampa de PTFE pode se abrir perdendo parte do material amostrado. Foi o que aconteceu durante a retirada dos amostradores da amostragem extra (campanha 8) da Gaveta 16 do Arcaz II do Setor de Manuscritos e do Cofre do Setor de Iconografia na campanha 6. Quatro amostradores da campanha 7 foram confundidos com o cartucho amostrador de NO₂/SO₂/HAc/Hfor, pois são bastante parecidos como mostrado anteriormente na FIGURA 8. Na campanha 9 os amostradores do “Cemitério” no Setor de Obras Raras e da Estante 124 do Setor de Periódicos foram realocados para outros locais e por isso não há resultados de O₃ para estes pontos nesta campanha. As campanhas 10, 11 e 12 não contaram com amostragem de O₃. A TABELA 6 apresenta os resultados obtidos nas amostras de ozônio coletadas. Os traços representam amostras perdidas enquanto os espaços em branco significam que não houve coleta para este gás.

TABELA 6 - Resultados de O₃ na Biblioteca Nacional

	O ₃ (µg m ⁻³)						
	3	4	5	6	7	8	9
Porta de Entrada		2,84	3,68	5,94	3,60		3,84
Recepção principal		0,59	0,19	1,49	0,76		0,72
Cofre (Setor de Obras Raras)		0,47	0,12	0,27	-		0,70
Cemitério (Setor de Obras Raras)		0,33	0,32	0,54	-		
Estante P22A (Setor de Obras Raras)		0,35	0,10	0,48	0,39		0,44
Cofre (Setor de Iconografia)		0,42	0,14	-	-		0,66
Estante 124 (Setor de Periódicos)		0,98	0,13	0,35	0,65		
Estante 300 (Setor de Periódicos)		0,40	0,19	0,52	-		0,42
Estante (Setor de Obras Gerais)							0,68
Gaveta 16 Arcaz II (Setor de Manuscritos)						-	0,90
Vitrine (Setor de Obras Raras)	0,07						

Razões de concentração I/O (*Indoor/Outdoor*) ajudam a identificar a origem interna ou externa da formação dos poluentes, sendo que I/O maior do que 1 indica origem interna, do contrário a origem é considerada total ou majoritariamente externa. No caso da BN, as razões I/O de todas as campanhas apresentaram-se menores do que 1, indicando uma esperada origem externa para o ozônio. O GRÁFICO 4 mostra a comparação entre medidas externas (*outdoor*) e média das concentrações internas (*indoor*) para cada campanha de amostragem.

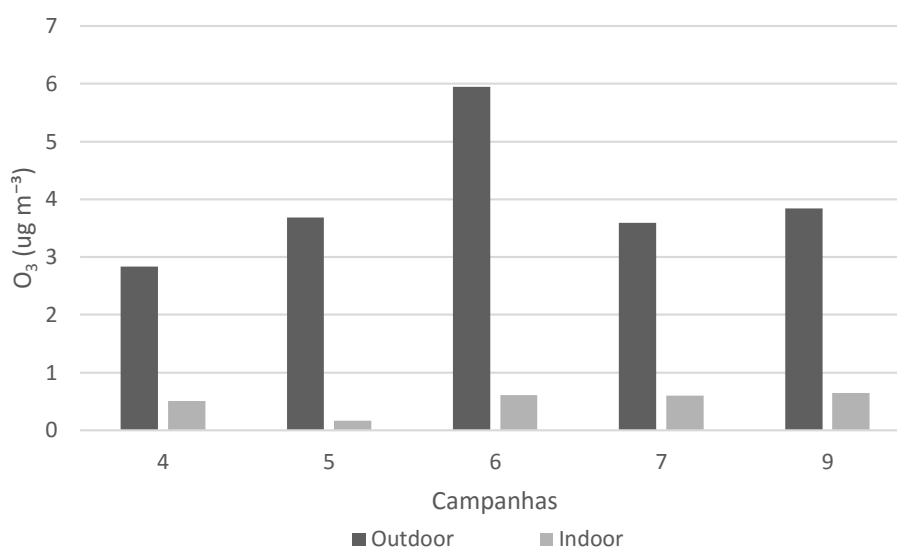


GRÁFICO 4 – Concentrações de O₃ *outdoor* e *indoor* na Biblioteca Nacional

Krupińska *et al.* (2013) apresenta concentrações de O₃ externas muito maiores que as encontradas no interior do Museu Plantin-Moretus (Antuérpia, Bélgica), em todas as estações do ano, em todos os anos da amostragem. As medidas internas chegaram a 5 µg m⁻³ e as externas a 48 µg m⁻³. Como principais explicações para isso, os autores aponta as limitações entre troca de ar do meio interno com o externo e as reações sofridas no meio interno com os objetos de arte, paredes, móveis e outros compostos gasosos ou aerossóis presentes, já que o ozônio é uma espécie altamente reativa. As maiores concentrações de O₃ foram registradas no verão e as menores no inverno, estação em que se registrou a maior concentração de NO₂. As altas concentrações de ozônio no meio interno nos meses de verão foram associadas à abertura de janelas e portas para maior ventilação e assim minimizar o calor.

Godoi *et al.* (2013) apresenta concentrações de O₃ externas muito maiores que as internas no Museu Oscar Niemeyer (Curitiba, Brasil), sendo de 0,8 a 4,3 µg m⁻³ internamente e 21 µg m⁻³ externamente. As baixas concentrações internas são associadas à alta taxa de deposição do ozônio em carpetes ou à sua participação na formação de compostos mais agressivos, como o HNO₃ ao interagir com NO₂, por ser um composto de alta reatividade.

López-Aparício *et al.* (2011) apresenta concentrações internas entre 2 e 5 µg m⁻³ e externas variando entre 8 e 43 µg m⁻³, na Biblioteca Nacional de Praga (República Checa). A baixa razão I/O de concentrações sugere uma formação externa deste poluente e posterior infiltração para o interior do edifício. A grande diferença entre as medições internas e externas é explicada pela considerável taxa de

deposição sobre as superfícies e pela alta reatividade deste composto e sua consequente decomposição no ambiente interno. Um acréscimo das taxas I/O de concentrações de O₃ é observado nos meses de inverno em comparação com os de verão, devido a maior ventilação no inverno causada pelas diferenças de temperatura entre ambiente interno e externo.

5.3 Carbono Negro (CN)

Dos dezenove dias amostrados, cinco tiveram amostragens parciais devido a problemas de funcionamento elétrico do equipamento. O GRÁFICO 5 apresenta as médias e máximas concentrações diárias registradas; as barras em vermelho representam os dias que tiveram amostragens parciais; os pontos de máximo estão rotulados com suas concentrações e o horário em que ocorreram. Todos os máximos de concentração registrados, com exceção dos dias que tiveram amostragens parciais, ocorreram no período da manhã, entre 7 e 11h. Apenas em 4 dias, não consecutivos, a concentração de Carbono Negro ultrapassou 10 µg m⁻³, chegando a 18 µg m⁻³ no dia 14 de fevereiro de 2014.

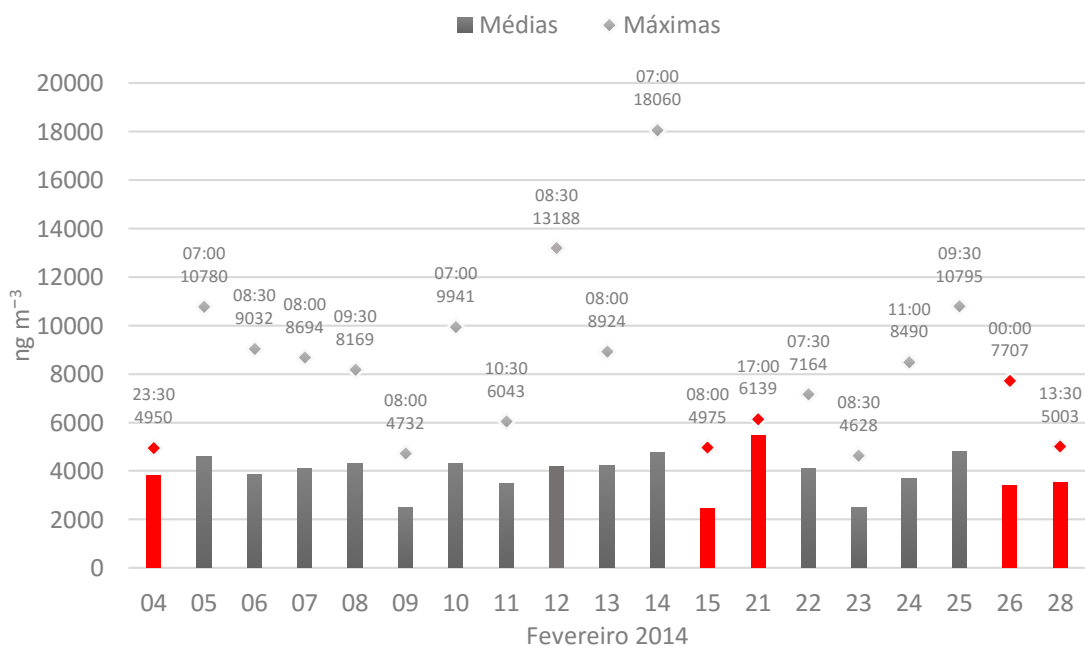


GRÁFICO 5 - Concentrações de CN médias e máximas diárias na Biblioteca Nacional em Fevereiro de 2014

O mês de Fevereiro de 2014 não foi um mês chuvoso, apresentando precipitação apenas nos dias 17 a 20. O GRÁFICO 6 apresenta os dados diários de precipitação e temperatura média disponibilizados pelo INMET na estação 83743, mais próxima à BN. O dia 14 de Fevereiro, que registrou a maior concentração do período amostrado, apresentou umidade relativa média de 60,5% (INMET). Os dias 09 e 23 de Fevereiro, que registraram as menores concentrações do período, foram domingos, o que pode explicar esses valores pela menor circulação de veículos nestes dias. As baixas concentrações registradas nos dias 11 e 24 de Fevereiro, terça e segunda-feira respectivamente, apesar de menores que os outros dias, mantêm-se próximos à média total de 3904 ng m^{-3} .

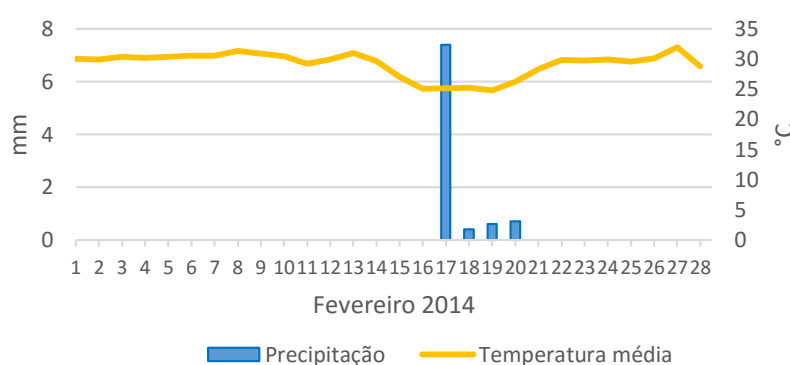


GRÁFICO 6 - Precipitação e Temperatura média em Fevereiro de 2014 no Rio de Janeiro-RJ
Fonte: INMET, adaptado pela Autora (2015)

Apesar de alguns registros alarmantes de concentração de CN, ao avaliar a distribuição dos dados a partir de um diagrama de caixas (GRÁFICO 7) é possível observar que a maior parte dos dados coletados se encontra abaixo de 5000 ng m^{-3} . Assim, os valores acima do limite superior estabelecido na elaboração do diagrama (8049 ng m^{-3}) foram considerados dados atípicos, característicos do horário de pico da manhã e não do dia como um todo.

Krupińska *et al.* (2013) registrou concentrações de CN médias internas no Museu Plantin-Moretus (Antuérpia, Bélgica) de $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ tanto no verão quanto no inverno, e externas de $2,4$ e $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ nas referidas estações, respectivamente.

Godoi *et al.* (2013) apresenta concentrações externas médias de CN de 16400 ng m^{-3} no Museu Oscar Niemeyer (Curitiba, Brasil), enquanto a máxima concentração registrada foi 48740 ng m^{-3} . As concentrações internas médias registradas foram consideravelmente menores em torno de 7 a $10 \mu\text{g m}^{-3}$, principalmente no prédio com a menor troca de ar com o ambiente externo.

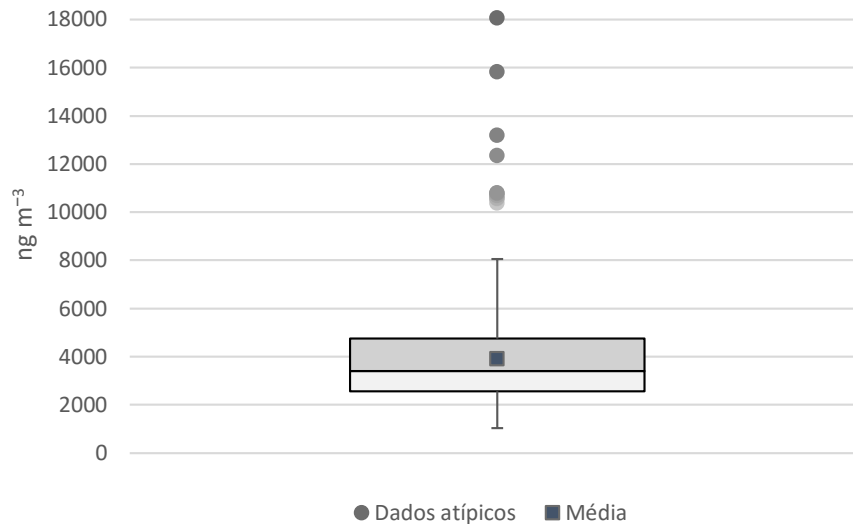


GRÁFICO 7 - Diagrama de caixa das concentrações de CN da Biblioteca Nacional em Fevereiro de 2014

Brimblecombe e Grossi (2005) estimaram, através de questionários e medições, que uma concentração de CN de aproximadamente 2 ou 3 $\mu\text{g m}^{-3}$ é capaz de enegrecer fachadas de prédios históricos de forma perceptível às pessoas, sem considerar ainda seus efeitos de degradação química associados.

Foram elaborados gráficos de concentração *versus* hora do dia para cada um dos dias amostrados (ANEXO I). A maior parte dos dias úteis apresenta um comportamento semelhante: são observados picos de concentração no período da manhã. Representativamente, o GRÁFICO 8 apresenta os registros realizados no dia 12 de Fevereiro, uma quarta-feira. Este comportamento reforça a relação entre intensidade do tráfego de veículos e concentração de CN, já que os veículos automotores são a principal fonte deste poluente, principalmente os movidos a *diesel*. Durante os finais de semana não há um comportamento padrão nem picos de concentração bem definidos devido à menor magnitude e maior distribuição das concentrações.

Devido ao local amostrado ser interno (recepção principal), é comum haver um atraso entre os horários de pico de trânsito e o horário dos picos medidos, já que dependem do transporte dessas partículas até o ambiente interno, além de um certo espalhamento. Krupińska *et al.* (2013) registrou picos de concentração no ambiente interno do Museu Plantin-Moretus com um atraso de aproximadamente 3 horas em relação ao ambiente externo.

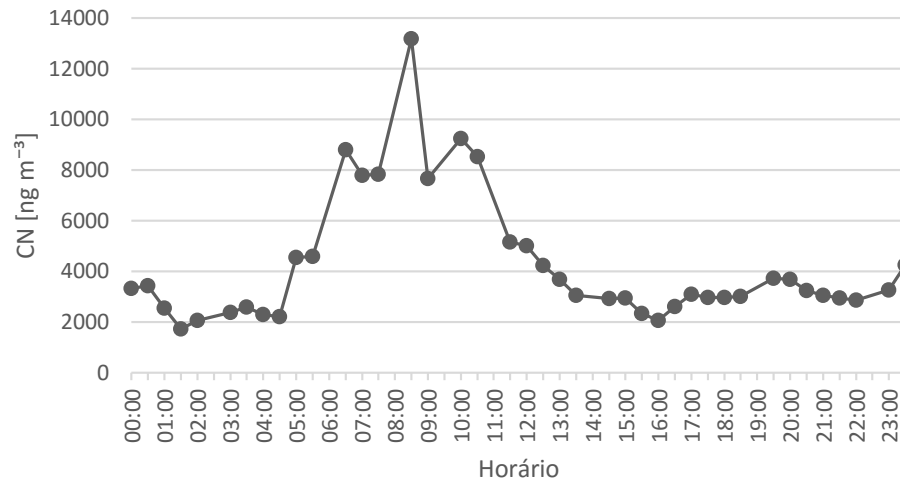


GRÁFICO 8 - Concentração de CN *versus* hora do dia no dia 12/02/2014 na Biblioteca Nacional

6 CONCLUSÃO

A avaliação da qualidade do ar na Biblioteca Nacional do Brasil é uma iniciativa inédita nesta instituição e uma das poucas pesquisas sobre impactos da poluição atmosférica em acervos artísticos e históricos realizadas no Brasil. O reconhecimento da importância dos efeitos dos poluentes sobre os materiais é ainda emergente em países de clima tropical e subtropical do hemisfério sul, apesar de já ser reconhecida e estudada no hemisfério norte há pelo menos três décadas.

O presente trabalho atingiu apenas parte dos seus objetivos, identificando e quantificando ozônio (O_3) em todos os pontos amostrais utilizando amostradores passivos e espectrofotometria UV-Vis; quantificando Carbono Negro (CN) no ambiente interno da Biblioteca Nacional utilizando o Aetalômetro AE-42; identificando e quantificando dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), ácido acético (HAc) e ácido fórmico (Hfor) utilizando amostradores passivos e cromatografia de íons apenas no Cofre do Setor de Obras Raras (DIORA).

Não existem limites totalmente seguros para a exposição de acervos à poluentes atmosféricos. Porém, se forem consideradas normas e pesquisas de outros países como base para a avaliação dos poluentes atmosféricos encontrados no interior da Biblioteca Nacional do Brasil, as concentrações de NO_2 e SO_2 , pelo menos no Cofre, e de O_3 estão, de forma geral, abaixo dos níveis de segurança instituídos. As concentrações de HAc e Hfor apresentaram-se em níveis considerados potencialmente danosos. As concentrações de CN apresentam significativo potencial de enegrecimento das superfícies, mesmo considerando os menores valores registrados.

Os resultados de O_3 indicam que sua origem é total ou predominantemente externa, devido às razões I/O menores que 1. Os resultados de CN reforçam a relação com sua fonte majoritária, isto é, os veículos automotores. Portanto, sua origem é puramente externa ao edifício. Os resultados dos ácidos orgânicos HAc e Hfor e de NO_2 e SO_2 não permitem a determinação da origem dos poluentes pois representam apenas um ponto amostral. Seriam necessárias comparações com os resultados de outros pontos, principalmente o externo, para chegar à uma conclusão. Apesar disso, é provável que HAc e Hfor tenham fonte interna, por terem se apresentado em

concentrações muito superiores aos compostos NO_2 e SO_2 de origem reconhecidamente externa.

As concentrações de NO_2 e SO_2 no Cofre se mostraram semelhantes a ambientes internos em outras localidades estudadas, com exceção do período de Carnaval de 2014 em que a concentração de NO_2 se igualou a medidas em ambientes externos desses estudos. A concentração de HAc foi maior do que de Hfor, pelo menos no Cofre, de forma semelhante a outros estudos; ambos os compostos apresentaram concentrações comparáveis a outras localidades. As concentrações de O_3 , tanto internas quanto externas, se apresentaram de forma consideravelmente menor que em outras localidades estudadas. As concentrações médias de CN são comparáveis a outras localidades.

A degradação no acervo não pode ser relacionada somente a um fator, como a poluição atmosférica, mas sim a vários parâmetros físicos, químicos e biológicos em conjunto. Alguns danos típicos de poluentes atmosféricos como amarelamento e fragilização de papéis, esfarelamento e rachaduras em couros e desbotamento de corantes e pigmentos puderam ser constatados nas obras resguardadas na Biblioteca Nacional.

Qualquer medida que vise minimizar a presença de poluentes no ambiente interno da Biblioteca será contributiva para a prevenção de danos nas obras. A necessidade de estabelecer limites de concentração para poluentes atmosféricos coerentes com a realidade brasileira em bibliotecas e museus é evidente e imprescindível para a conservação preventiva do conteúdo histórico, documental e artístico do país.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, J. B. D.; ANDRADE, M. V.; PINHEIRO, H. L. C. Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, 1998.

ALLEN, N. S. *et al.* Acid-catalysed degradation of historic cellulose triacetate, cinematographic film: influence of various film parameters. *European Polymer Journal*, v. 24, p. 707-712. 1988.

BAER, N. S.; BANKS, P. N. Indoor air pollution: Effects on cultural and historic materials. **The International Journal of Museum Management and Curatorship**, v. 4, p. 9-20, 1985.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. Ed. Bookman, 4ª edição, 2011.

BERNARDI, A.; CAMUFFO, D. Microclimate in the Chiericati Place Municipal Museum, Vicenza. **Museum management and Curatorship**, v. 14, p. 5-18, 1995.

BIBLIOTECA NACIONAL. Histórico. 2015. Disponível em <<http://www.bn.br/biblioteca-nacional/historico>>. Acesso em: 09/11/2015.

BRICKUS, L. S. R.; AQUINO NETO, F. R. D. A qualidade do ar de interiores e a química. **Química Nova**, v. 22, p. 65-74, 1999.

BRIMBLECOMBE, P. The composition of museum atmospheres. **Atmospheric Environment**, v. 24B, p. 1-8, 1990.

BRIMBLECOMBE, P.; GROSSI, C. M. Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings. **Science of the Total Environment**, v. 349, p. 175-189, 2005.

BROKERHOF, A. W.; VAN BOMMEL, M. Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: a model study. ICOM Committee for Conservation 11th Triennial Meeting, Edinburgh, p. 769-775, 1996.

CAMPOS, V. P. *et al.* Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 132-138, 2010.

CAMUFFO, D. *et al.* Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy. **The Science of the Total Environment**, v. 236, p. 135-152, 1999.

CAMUFFO, D. *et al.* Environmental monitoring in four European museums. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 127-140, 2001.

CAMUFFO, D. *et al.* The microclimate inside Pollaiuolo and Botticelli rooms in the Uffizi Gallery, Florence. **Journal of Cultural Heritage**, v. 3, p. 155-161, 2002.

CASS, G. R. *et al.* **Protection of works of art from atmospheric ozone**. The Getty Conservation Institute, 1989.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Ed. Unicamp, Campinas-SP, 2006.

CONAMA. Resolução nº 03 de 28 de Junho de 1990. **Diário Oficial da União**, 22 de Agosto de 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em: 15/11/2015.

CORGNATI, S. P.; FABI, V.; FILIPPI, M. A methodology for microclimatic quality evaluations in museums: Application to a temporary exhibit. **Building and Environment**, v. 44, p. 1253-1260, 2009.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area – Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2302-2308, 2010.

CORRÊA, S. M.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 23–29, 2003.

D'AGOSTINO, V. *et al.* The museum environment: A protocol for evaluation of microclimatic conditions. **Energy and Buildings**, v. 95, p. 124-129, 2015.

DONOVAN, P. D.; STRINGER, J. The corrosion of metals by organic acid vapours. Proceedings of the 4th International Congress on Metallic Corrosion, ed. N.E. HAMMER, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, p. 537-543, 1972.

DUPONT, A. L.; TÉTREAULT, J. Cellulose degradation in an acetic acid environment. **Studies in Conservation**, v. 45, p. 201-210, 2000.

EPA. Black Carbon. United States Environmental Protection Agency, 2015. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/blackcarbon/>>. Acesso em 22/11/2015.

FENECH, A. *et al.* Volatile aldehydes in libraries and archives. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2067-2073, 2010.

FRANKENBERGUER JR., W. T.; MEHRA, H. C.; GJERDE, D. T. Environmental applications of ion chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 504, p. 211-245, 1990.

GODOI, R. H. M. *et al.* Indoor air quality of a museum in a subtropical climate: The Oscar Niemeyer Museum in Curitiba, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 452-453, p. 314-320, 2013.

GRZYWACZ, C. M. Monitoring for gaseous pollutants in museum environments. **The Getty Conservation Institute**, 2006.

GYSELS, K. *et al.* Indoor environment and conservation in the Royal Museum of Fine Arts, Antwerp, Belgium. **Journal of Cultural Heritage**, v. 5, p. 221-230, 2004.

HANOUNE, B. *et al.* Formaldehyde measurements in libraries: comparison between infrared diode laser spectroscopy and a DPNH-derivatization method. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5768-5775, 2006.

HANSEN, A. D. A. **The Aethalometer Book**. Magee Scientific Company, Berkeley, California, USA. 2005.

IBGE. Censo Demográfico 2010. Banco Multidimensional de Estatística - BME. IBGE. Brasil, 2012. Disponível em: <<http://censo2010.ibge.gov.br/pt/>>. Acesso em: 21/06/2015.

INEA. Relatório da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro – Ano base 2013. Rio de Janeiro, 2015.

KIM, J. *et al.* Indoor aldehydes concentration and emission rate of formaldehyde in libraries and private reading rooms. **Atmospheric Environment**, v. 71, p. 1-6, 2013.

KRUPIŃSKA, B. *et al.* Assessment of the air quality (NO₂, SO₂, O₃ and particulate matter) in the Plantin-Moretus Museum/Printing Room in Antwerp, Belgium, in different seasons of the year. **Microchemical Journal**, v. 102, p. 49-53, 2012.

KRUPIŃSKA, B.; VAN GRIEKEN, R.; DE WAEL, K. Air quality monitoring in a museum for preventive conservation: results of a three-year study in the Plantin-Moretus Museum in Antwerp, Belgium. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 350-360, 2013.

KONTOZOVA, V. *et al.* Characterization of air pollutants observed in three European cathedrals. Is the protective glazing really effective?. **Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro**, v.3, p. 13-20, 2005.

LÓPEZ-APARÍCIO, S. *et al.* Relationship of indoor and outdoor air pollutants in a naturally ventilated historical building envelope. **Building and Environment**, v. 46, p. 1460-1468, 2011.

MONITORAR-RIO. Programa de monitoramento da qualidade do ar. Rio de Janeiro, 2013.

NAVA, S. *et al.* An integrated approach to assess air pollution threats to cultural heritage in a semi-confined environment: The case study of Michelozzo's Courtyard in Florence (Italy). **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 1403-1413, 2010.

NAZAROFF, W. W. *et al.* Airborne particles in museums. **The Getty Conservation Institute**, 1993.

NBS. Air quality criteria for storage of paperbased archival records, NBSIR 83/2795, **National Bureau of Standards**, Washington DC, 1983.

NISO. Environmental guidelines for the storage of paper records, NISO TR01-1995. **National Information Standards Organization**. Bethesda, Maryland, USA. 1995.

OGDEN, S. **Armazenagem e manuseio**. Rio de Janeiro. Projeto Conservação Preventiva em Bibliotecas e Arquivos. 2ª edição. 2001.

RADIELLO. **The Radial Diffusive Sampler: Manual**. Centro di Reserche Ambientali. Padova, Itália. 2006.

RIGHI, E. *et al.* Air quality and well-being perception in subjects attending university libraries of Modena (Italy). **The Science of the Total Environment**, v. 286, p. 41-50, 2002.

SALMON, L. G. *et al.* Ozone exposure inside museums in the historic central district of Krakow, Poland. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 3823-3832, 2000.

SCHIEWECK, A.; SALTHAMMER, T. Indoor air quality in passive-type museums showcase. **Journal of Cultural Heritage**, v. 12, p. 205-213, 2011.

SEQUANT. **A practical guide to Ion Chromatography**. Umeå, Suécia. 2007.

SPINELLI JÚNIOR, J.; PEDERSOLI JÚNIOR, J. L. Plano de gerenciamento de riscos: salvaguarda & emergência. Rio de Janeiro. **Fundação Biblioteca Nacional**, 2010.

THOMSON, G. **Museum Environment**. 2nd edition. Londres, Inglaterra. 1986.

VAN DER REYDEN, D.; HOFMANN, C.; BAKER, M. Effects of aging and solvent treatments on some properties of contemporary tracing papers. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 32, p. 177-106, 1993.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos espectroscópicos de análise quantitativa**. Ed. UFSM, Santa Maria-RS, 2005.

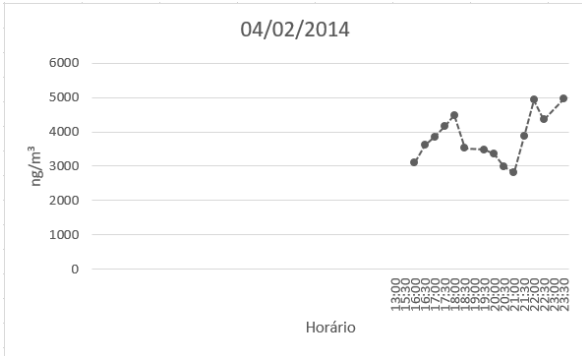
WATT, J. *et al.* **The effects of air pollution on cultural heritage**. Ed. Springer, 2009.

WESCHLER, C. J. Indoor ozone and nitrogen dioxide: a potential pathway to the generation of nitrate radicals, dinitrogen pentaoxide, and nitric acid indoors. **Environmental Science Technology**, v. 26, p. 179-184, 1992a.

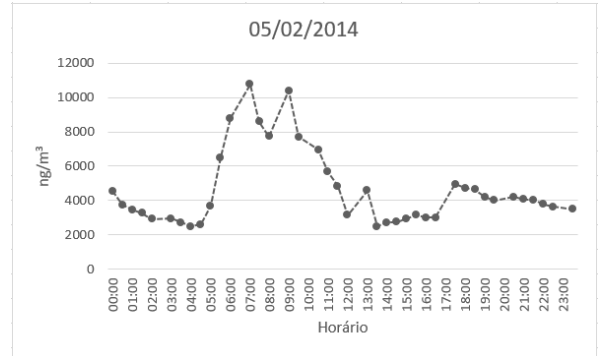
WESCHLER, C. J. Indoor chemistry: ozone, volatile organic compounds, and carpets. **Environmental Science Technology**, v. 26, p. 2371-2377, 1992b.

YOCOM, J. E.; STANKUNAS, A. R. A review of air pollutant damage to materials. **U.S. EPA**, 1980.

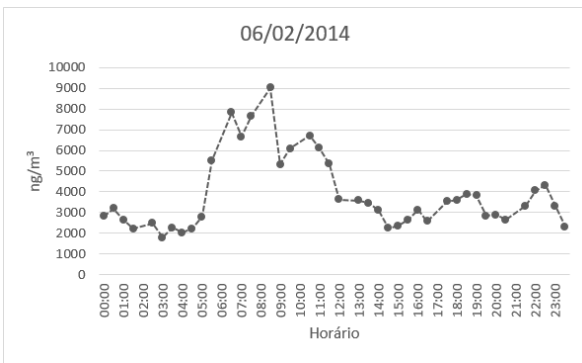
ANEXO I



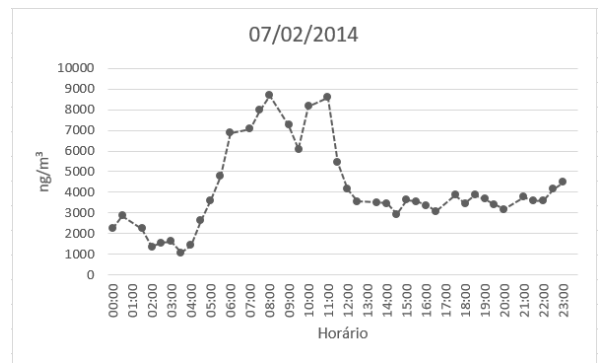
Terça-feira



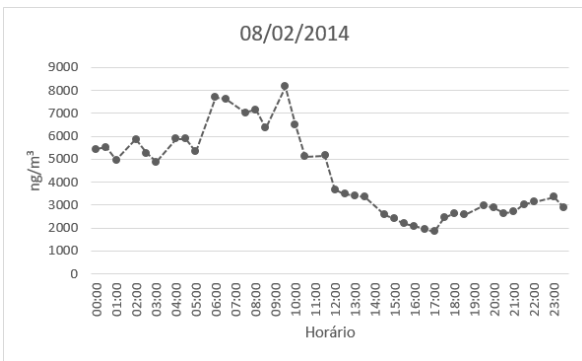
Quarta-feira



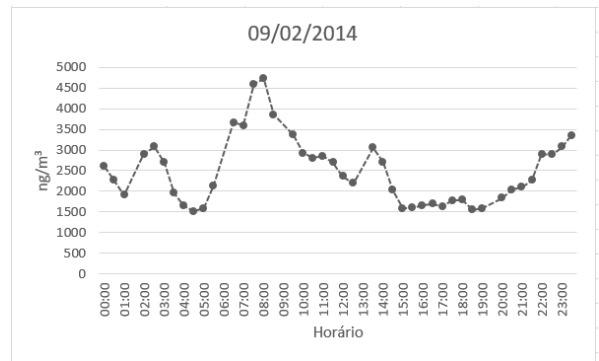
Quinta-feira



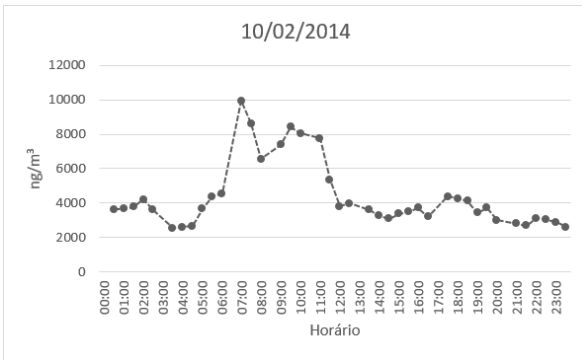
Sexta-feira



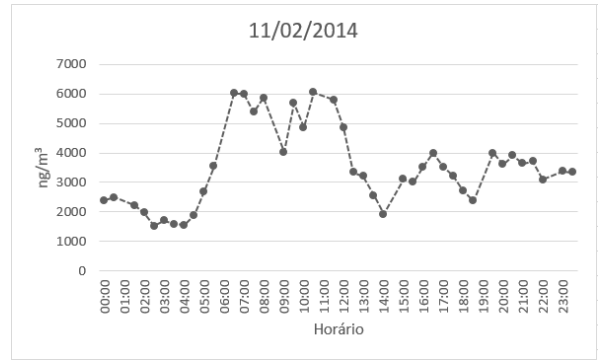
Sábado



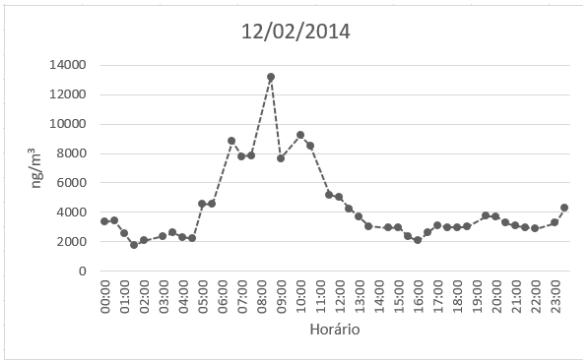
Domingo



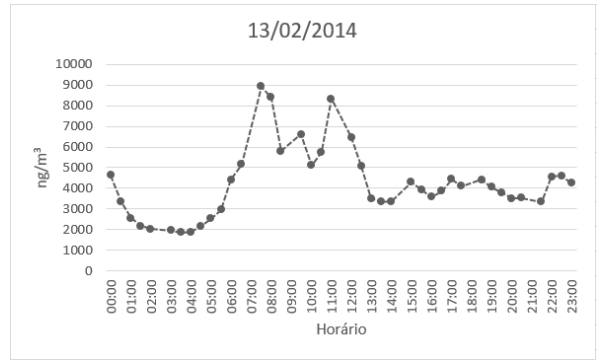
Segunda-feira



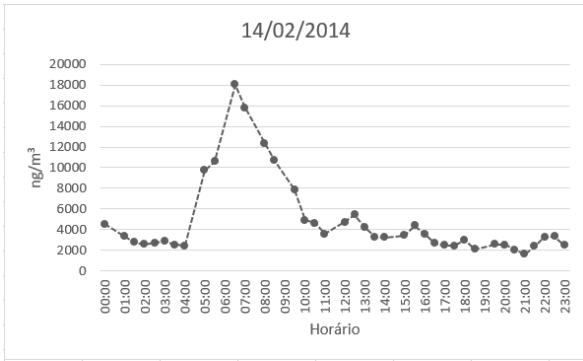
Terça-feira



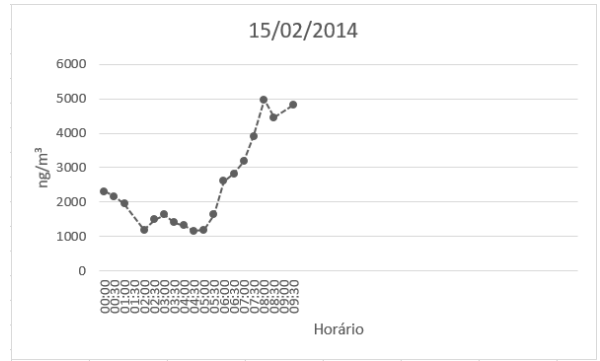
Quarta-feira



Quinta-feira



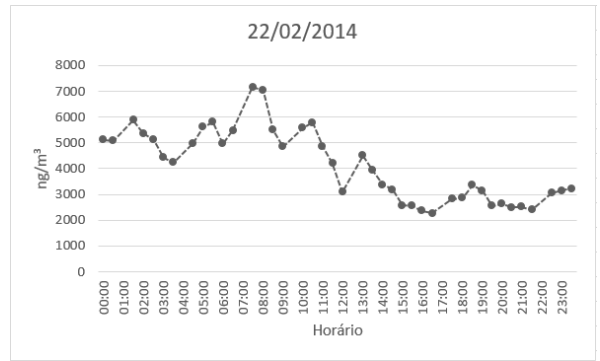
Sexta-feira



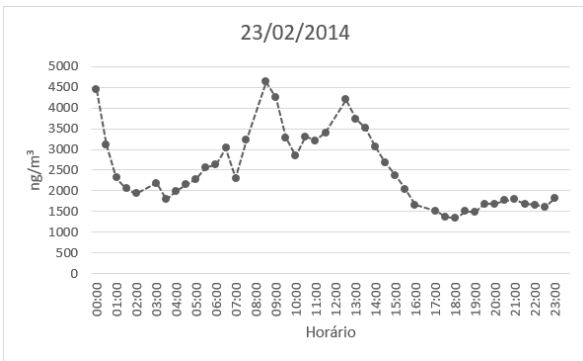
Sábado



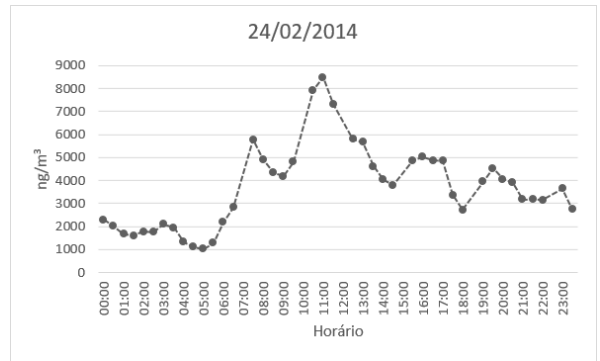
Sexta-feira



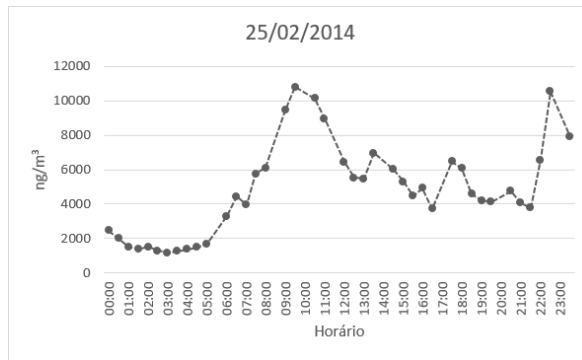
Sábado



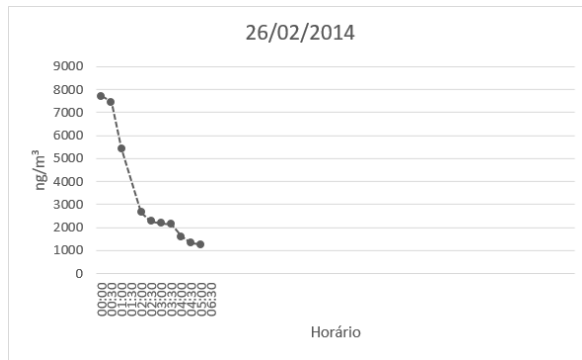
Domingo



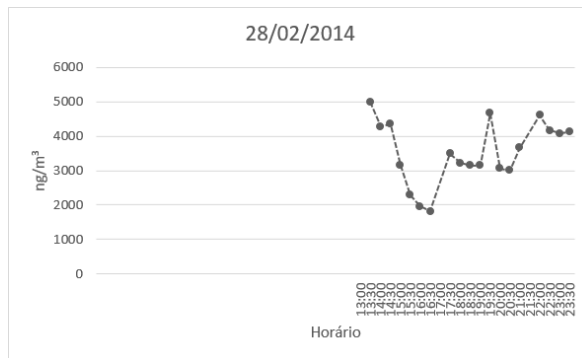
Segunda-feira



Terça-feira



Quarta-feira



Sexta-feira