

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Heron Torres

**CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO PATRIMÔNIO CULTURAL EM BRONZE:  
HISTÓRICO, DESAFIOS E PERSPECTIVAS FUTURAS**

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Heron Torres

**CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO PATRIMÔNIO CULTURAL EM BRONZE:  
HISTÓRICO, DESAFIOS E PERSPECTIVAS FUTURAS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Tiago Falcade

Orientador

Porto Alegre

2020

## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à minha mãe, Vera, pelo apoio e incentivo, não só na produção deste trabalho como em toda a minha trajetória acadêmica e pessoal.

Ao meu orientador e amigo, Tiago, pelo grande aprendizado e camaradagem, além da postura como professor e pesquisador, a qual tenho como exemplo e inspiração.

Ao meu namorado, Thiago, por todo o suporte e companheirismo ao longo da graduação que se encerra, além do crescimento pessoal que atingimos juntos.

Aos colegas Graziela e Vicente, pela valiosa instrução que recebi e pela amizade que guardo com muito carinho.

À professora Glaucia, pela formação técnica de qualidade e pelas importantes lições que carrego.

Aos meus amigos Fernando, Victor e Matheus, pelo carinho, camaradagem e amizade que construímos para a vida, além de todo apoio emocional ao longo deste período decisivo.

Aos amigos Concatto, Luciano, Herbert, Cristtofer e a todos os que contribuíram direta e indiretamente para que fosse possível a realização deste trabalho.

Aos colegas do LABECORR, pela amigável convivência e aprendizado e, por fim, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela educação superior de qualidade.

## RESUMO

Objetos artísticos e históricos constituem parte importante do patrimônio cultural, documentando o pensamento e o momento histórico de uma sociedade. As obras em bronze expostas ao ar livre, parte fundamental do acervo cultural, sofrem desgaste e considerável desfiguração estética pela ação do tempo, sendo sua preservação de grande importância para a manutenção de sua função social. Nesse sentido, se faz necessária a compreensão dos mecanismos de corrosão associados, considerando o bronze patrimonial e as condições a que são submetidos. Neste trabalho foi realizada revisão da literatura em corrosão da liga de bronze quaternária, de composição majoritária em cobre contendo frações em torno de 5% de estanho, chumbo e zinco, representativa das obras expostas, através de consulta aos principais buscadores e portais científicos, objetivando a discussão de métodos e resultados, além de apontar tendências futuras. Foi evidenciado o impacto da composição atmosférica e pluvial no processo de degradação, demonstrado pelo efeito da chuva ácida, que lixivia preferencialmente cobre e zinco da liga, instaurando uma camada porosa de óxidos de estanho amorfos. Também foi verificada importância dos diferentes constituintes de liga e de sua microestrutura, com a formação de zonas catódicas e anódicas ao longo da superfície, devido à microsegregação. A corrosão atmosférica do bronze quaternário é complexa e dependente de muitas variáveis. Os últimos avanços apontam na direção do desenvolvimento de método de envelhecimento artificial, a fim de compreender melhor o processo de corrosão, além de produzir amostras similares às reais, visando alicerçar estudos aplicados.

**Palavras-chave:** Bronze quaternário. Corrosão atmosférica. Patrimônio cultural. Revisão da literatura.

## ABSTRACT

Artistic and historical objects are an important part of cultural heritage, documenting the thoughts and historical moment of a society. Bronze works exposed to the outdoors, a fundamental part of the cultural collection, suffer wear and considerable aesthetic disfigurement due to weathering, with their preservation being of great importance for the maintenance of their social function. In this sense, it is necessary to understand the associated corrosion mechanisms, considering heritage bronze and the conditions to which they are subjected. In this work a review of the literature on corrosion of quaternary bronze alloy, with majority copper composition containing fractions around 5% tin, lead and zinc, representative of the works exhibited, was carried out through research within the main scientific search engines and portals, aiming at the discussion of methods and results, in addition to pointing out future trends. The impact of atmospheric and pluvial composition on the degradation process was evidenced, demonstrated by the effect of acid rain, which preferably leaches copper and zinc from the alloy, establishing a porous layer of amorphous tin oxides. The importance of the different alloy constituents and their microstructure was also verified, with the formation of cathodic and anodic zones along the surface, due to microsegregation. The atmospheric corrosion of quaternary bronze is complex and dependent on many variables. The latest advances point towards the development of an artificial aging method, in order to better understand the corrosion process, in addition to producing samples similar to the real ones, aiming to support applied studies.

**Keywords:** *Quaternary bronze. Atmospheric corrosion. Cultural heritage. Literature review.*

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Bronzes de Riace.....	8
FIGURA 2 - “Idílio”, por Carl Eldh, visivelmente desfigurado pela ação da chuva.....	10
FIGURA 3 - Incrementos de massa ao longo de 30 dias em [SO <sub>2</sub> ] 10%.....	15
FIGURA 4 - Diagrama de estabilidade Cu-SO <sub>4</sub> 2- -H <sub>2</sub> O para antlerita e brochantita.....	20
FIGURA 5 - Diagrama de estabilidade Cu-Cl- -H <sub>2</sub> O para atacamita.....	21
FIGURA 6 - Crescimento de pátina ao longo de anos de exposição, em cobre puro.....	22
FIGURA 7 - Diagrama relacionando diferentes fatores na formação de pátina.....	23
FIGURA 8 - Perfil de profundidade AES <i>sputtering</i> . Telhado em cobre (44 anos) .....	25
FIGURA 9 - Perfil de profundidade AES <i>sputtering</i> . Estátua da Liberdade (100 anos).....	26
FIGURA 10 - MEV amostra de telhado (44 anos).....	28
FIGURA 11 - MEV de seção transversal da Estátua da Liberdade (100 anos).....	29
FIGURA 12 - Réplica de um dos Cavalos de São Marcos.....	31
FIGURA 13 - Perfilometrias de moldes obtidos de diferentes localidades dos E.U.A.....	33
FIGURA 14 - Imagem macroscópica das incrustações distribuídas na pátina.....	35
FIGURA 15 - Diagramas de fase Cu/Sn para equilíbrio total e liga fundida.....	38
FIGURA 16 - Imagem obtida por EPMA de bronze quaternário fundido.....	39
FIGURA 17 - Metalografia de pino iraniano em bronze quaternário.....	40
FIGURA 18 - Espectro Raman de amostra FG1.....	44
FIGURA 19 - Dispositivo para ensaio de gotejamento sobre amostra de bronze.....	45
FIGURA 20 - Perfilometria de contato, realizada em amostra após 30 dias de ensaio .....	46
FIGURA 21 - Imagens de MEV e mapas de intensidade por raios-x.....	49
FIGURA 22 - Imagens de MEV objetivando as seções transversais .....	51
FIGURA 23 - Imagens de MEV de seção transversal, centro de dendrita e borda.....	52
FIGURA 24 - Imagem de MEV de seção transversal da região eutetóide.....	52

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>12</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>13</b>
4.1 ESTUDOS INICIAIS DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE LIGAS DE COBRE	13
4.1.1 Reflexões finais sobre o período de estudos iniciais	17
4.2 CORROSÃO DO PATRIMÔNIO EM BRONZE: RETOMADA NO PÓS-GUERRA	17
4.2.1 Formação da pátina e manutenção do processo corrosivo	19
4.2.2 Reflexões finais sobre os estudos do período pós-guerra	30
4.3 CORROSÃO DO PATRIMÔNIO EM BRONZE, FINAL DO SÉCULO XX	32
4.3.1 A microestrutura do bronze subjacente	37
4.3.2 Reflexões finais sobre os estudos do final do século XX	42
4.4 ESTUDOS ATUAIS SOBRE A CORROSÃO DO PATRIMÔNIO EM BRONZE QUATERNÁRIO	43
4.4.1 Reflexões finais sobre os estudos atuais	54
<b>5 REFLEXÕES FINAIS E CONCLUSÃO</b>	<b>56</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Artefatos históricos e obras de arte fazem parte do patrimônio histórico de uma sociedade, oferecendo contexto e inspiração à sua cultura. São evidências físicas do passado e partes fundamentais do estudo da história humana. Por fazerem parte do acervo tangível, são irreprodutíveis e sofrem consideráveis desgastes com a ação do tempo, perdendo gradativamente sua forma, identidade e significado. Por estas razões, a preservação desses materiais é de grande importância social.

O bronze é uma liga metálica constituída de cobre e estanho que foi, e ainda é, frequentemente utilizada como suporte - o material no qual se constitui - em obras de arte. As suas primeiras aplicações em produção de ferramentas e armas na era do bronze trouxeram consigo as primeiras estatuetas. Obras como os “Guerreiros de Riace” de Fídias, século V A.E.C. (figura 1), revelam a riqueza de detalhes retida pelo material, em tamanho real.

Figura 1: Bronzes de Riace.



Fonte: Museu Nacional de Reggio Calabria

Com o passar dos anos, sob os efeitos de ciclos térmicos e pluviais, foram observados desde cedo as transformações sofridas pelas obras, modificando sua identidade. Ainda na Grécia antiga, Plínio sugeria polir as estátuas em bronze e aplicar óleo para evitar a corrosão. Apesar do apreço pela polidez e brilho das obras que perdurou ao longo dos anos, a formação natural da pátina foi admirada durante o Renascimento. Caracterizada pela valorização das expressões da antiguidade Clássica, o movimento Renascentista via a pátina como característica comprovação do envelhecimento e portanto, de genuinidade da obra. Iniciava-se então o desenvolvimento das técnicas de produção artificial de pátina, conferindo diferentes tons de preto, marrom e verde, agregando valor estético e diversidade às obras.

Já no meio do século XX, foram observadas alterações significativas na aparência das obras expostas ao ar livre, logo atribuídas à crescente poluição atmosférica, fruto da revolução industrial em andamento. Fuligem e compostos sulfurados desempenharam papel fundamental no ataque aos metais, provocando dano estético significativo e desfigurando a mensagem original do artista. Observado o impacto que as duas guerras mundiais provocaram na sociedade moderna, com destruição massiva de obras expostas, sucedeu-se a mobilização da comunidade científica e artística, onde foram delineadas diretrizes e estratégias de conservação do patrimônio exposto, unindo conhecimentos técnicos em corrosão com as disciplinas humanitárias. A restauração comemorativa dos 100 anos da Estátua da Liberdade também teve papel importante da consolidação desse movimento, fornecendo amostras reais para testes laboratoriais e produzindo reflexões importantes sobre o ciclo atmosférico de corrosão.

Encontrada na grande maioria das obras desde a metade do século XIX até a atualidade, a liga geralmente escolhida pelos artistas e fundições foi o bronze quaternário, contendo cobre e frações de 5% de estanho, chumbo e zinco. Tão somente ao final do século XX a comunidade científica reconheceu a representatividade dessa liga, dando início às investigações modernas e contemporâneas.

Os trabalhos ao longo do século XX, de maneira geral, ocuparam-se de investigar as taxas de corrosão e mecanismos associados, com vistas à preservação tanto da integridade física das obras, como aspectos estéticos, frequentemente desfigurados pela ação de intempéries, como chuva, vento e ciclos térmicos, observado na figura 2.

Figura 2: “Idílio”, por Carl Eldh, visivelmente desfigurado pela ação da chuva



Adaptado de Gullman *et al.* (1994)

Nesse sentido, o presente trabalho tem por finalidade entender como se construiu a pesquisa em corrosão do bronze patrimonial ao longo da história, traçando uma narrativa de discussão dos métodos empregados e resultados obtidos pelos principais trabalhos da área, até os tempos atuais. Para tal, foram separados 4 períodos históricos, a saber: Início do século XX; período pós guerras, final do século XX; e finalmente os estudos contemporâneos. Dentro de cada período serão destacadas as motivações e métodos empregados, bem como uma análise crítica dos principais resultados reportados. Por fim, serão levantadas reflexões sobre a evolução dos estudos em corrosão do bronze aplicado ao património cultural, realçando as lacunas de conhecimento que ainda precisam ser preenchidas, possibilitando um entendimento amplo dos processos corrosivos atrelados ao bronze.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Construir uma revisão crítica e dialogada da literatura em corrosão atmosférica do bronze patrimonial ao ar livre, considerando os aspectos históricos pertinentes, através dos principais trabalhos realizados, relacionando e discutindo os métodos e os resultados encontrados, identificando pontos que carecem de discussão e apontando tendências futuras.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Identificar os principais trabalhos realizados, com base em suas citações e contribuição relevante para a o estudo da área;
- Discutir as premissas, os métodos e os resultados obtidos pelos trabalhos selecionados, correlacionando-os;
- Apontar aspectos que carecem de discussão e investigação futura, tanto no âmbito da pesquisa básica quanto aplicada.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a construção desta revisão, foi realizada pesquisa sobre a corrosão atmosférica do bronze quaternário aplicado como suporte para obras de arte e patrimônio cultural, identificando os trabalhos de maior relevância para a área e discutindo suas premissas, métodos e resultados. A narrativa foi traçada em ordem cronológica, dividida em quatro etapas, com base em motivações históricas e desenvolvimento científico. Os critérios utilizados para a separação temporal compreenderam:

- I. A relevância dos primeiros estudos envolvendo ligas de cobre e sua pátina, sob influência da atmosfera;
- II. A modernização dos métodos de análise, proporcionada pelo desenvolvimento científico pós Segunda Guerra, aliado à marcante influência da restauração da Estátua da Liberdade;
- III. O interesse pelo bronze quaternário, representativo da maioria das obras expostas, e investigações importantes sobre sua superfície, reatividade da pátina e microestrutura;
- IV. A investigação contemporânea, que busca reproduzir as condições de exposição tanto para entender os processos de corrosão quanto para produção de superfície envelhecida similar às reais.

As referências consultadas foram encontradas utilizando os principais buscadores científicos *on-line*, como ScienceDirect, Google Scholar, Taylor & Francis Online e Wiley Online Library. As palavras-chave procuradas foram: *atmospheric corrosion*, *quaternary bronze*, *bronze alloy*, *heritage corrosion*. A identificação das principais publicações ao longo dos anos foi realizada com base nas referências comuns dos trabalhos, em conjunto com a análise do seu conteúdo. Além de artigos científicos, foram também consultados livros relevantes ao tema trabalhado. Para referências antigas, foi utilizada a biblioteca digital da Universidade de Tecnologia da Silésia, além do acervo da Royal Society of Chemistry.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preocupação com o patrimônio cultural em bronze é antiga, mas muito pouco documentada ao longo dos séculos. As observações que datam da metade do século XIX em Berlin e Munique, trouxeram os primeiros indícios do efeito da poluição atmosférica em obras expostas (WEIL, 1980). Os experimentos realizados na época, com viés pragmático, nortearam a atuação de conservadores e restauradores que, até poucas décadas atrás, ainda mostrava-se permeada de empirismo. A crescente poluição atmosférica dos centros urbanos, suscitava preocupação com os metais expostos, como telhados, encanamentos, materiais elétricos e, indiretamente, o patrimônio cultural metálico.

### 4.1 ESTUDOS INICIAIS DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE LIGAS DE COBRE

A primeiras observações dos efeitos atmosféricos sobre o cobre e suas ligas ocuparam-se da inspeção visual de corpos de prova polidos. Vernon (1924) destaca o escurecimento e perda de brilho de amostras recém polidas quando expostas a ambientes de diferentes umidades relativas, atribuindo-os a formação de um fino filme de óxido sobre a superfície. A hipótese inicial era de que resistência a perda de brilho estaria relacionada com a resistência à corrosão do metal observado. No ambiente de baixa umidade relativa, observou rápidas variações de coloração na superfície das amostras, do púrpura escuro ao amarelo latonado, representando efeitos de interferência e difração. Não foi observada diferença significativa entre amostras tratadas ou não por recozimento.

Em estudo subsequente, Vernon (1927) destaca, com base em estudos de ganho de massa em ambiente controlado, o comportamento logarítmico desses incrementos, com aumento inicial rápido e então tendendo a incrementos constantes. A maior observação levantada nessa primeira parte do estudo trata da dependência da taxa de corrosão, relacionada aos incrementos de massa ao longo do tempo, com o filme inicialmente formado, acima de qualquer variação climática como inverno e verão. Na segunda parte desta referência, foram realizados os primeiros ensaios de exposição ao ar livre, verificando os efeitos deletérios da lixívia pluvial dos produtos de corrosão, bem como da umectação destes pela umidade atmosférica. Foi verificado também, pela primeira vez, o efeito da disposição do corpo de

prova, onde os horizontalmente posicionados mostraram massa lixiviada significativamente maior com relação aos verticalmente posicionados. Essa observação, sintetizada pela tabela 1, suscita reflexão a respeito da ação do represamento de água e produtos de corrosão em superfícies horizontal e vertical. O filme de água, em conjunto com eletrólito sobre a superfície do metal, proporciona condições favoráveis para a corrosão. Logo, sua maior permanência pode ser relacionada com maior taxa de corrosão do substrato avaliado.

Tabela 1 - Relação entre o ângulo de exposição e a massa de metal lixiviada

Posição	Tempo de exposição e massa de metal lixiviada (mg)		
	26 semanas	72 semanas	100 semanas
Vertical	118	300	423
Horitonzal	149	381	562

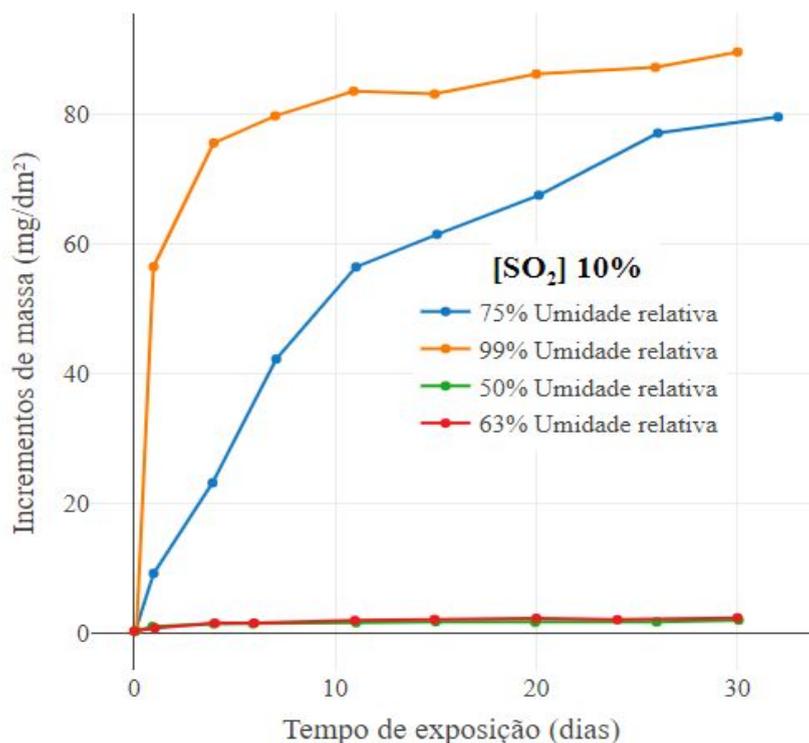
Adaptado de Vernon (1927)

Em ensaios realizados por Hudson (1929), foram avaliados diversas ligas metálicas expostas em abrigos meteorológicos do tipo *Stevenson Screen* (Stevenson, 1864) para avaliação do ganho de massa; exposição total de fios dessas ligas para avaliação de aumento de resistência elétrica; e perda de massa de amostras na forma de chapas. Os ensaios compararam a ação da atmosfera de cinco localidades de Londres, com duração de um ano. Os resultados mostraram-se harmoniosos e revelam a mesma tendência nos diferentes ensaios, com atividade corrosiva observada proporcional à poluição do ambiente exposto, dependendo da natureza de cada liga. Foi observada corrosão generalizada como forma comum entre a maioria das ligas, com exceção dos latões. O ganho de massa observado foi de grande intensidade nos meses de inverno em Londres, onde nevoeiros provocados pela queima doméstica de combustíveis era comum. Em relação ao verão, a razão média de massa depositada ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) encontrada foi de 7,8 vezes maior. Outras regiões apresentaram razões apreciáveis, porém contidas entre 2 e 3 vezes. Não obstante, o autor pontua que, apesar da relação observada entre poluição e crescimento de filme, este se dá na ordem dos milionésimos de polegada, julgando os processos corrosivos pouco apreciáveis com relação às propriedades mecânicas, ressaltando os efeitos deletérios à estética dos materiais. Na seção de discussão, com os comentários sobre este trabalho, o pesquisador W. Vernon critica a impressão que pairava sobre as ligas não ferrosas,

como “inorrosíveis”, destacando que isso se deve à comparação direta com o comportamento do aço. O pesquisador também comenta que, apesar de evidências sobre pequenos efeitos às propriedades mecânicas das ligas, a depreciação visual e estética não deve ser desconsiderada, observadas as consequências de um ponto de vista comercial.

Os efeitos da higroscopicidade dos produtos de corrosão formados, brevemente discutidos nos estudos anteriores, é revisitado com maior clareza em Vernon (1931). Foram realizados ensaios de ganho de massa com umidades relativas variáveis (0, 50, 63, 75 e 99%) expondo corpos de prova de cobre a diferentes níveis de dióxido de enxofre (entre 0,01 e 10%), a uma temperatura constante de 25 °C. Foram encontrados pequenos incrementos de massa para umidades relativas abaixo de 63%, crescendo pouco em relação às concentrações de SO<sub>2</sub>. A dependência da umidade é explicitada na figura 3, que representa ensaio com concentração de SO<sub>2</sub> fixada em 10% e diferentes corpos de prova expostos a umidades relativas variáveis.

Figura 3: Incrementos de massa ao longo de 30 dias em RH variável e [SO<sub>2</sub>] 10%



Dados extraídos de Vernon (1931)

O autor propõe a utilização do conceito de umidade relativa crítica, revelando o papel da água na dissolução dos produtos de corrosão inicialmente formados e contribuindo para o

agravamento da corrosão instaurada. O conceito de umidade relativa crítica é encontrado também em estudo contemporâneo sobre higroscopicidade de fertilizantes (Adams, 1929), onde é possível salientar a relevância da interdisciplinaridade de conceitos, quando comparadas duas áreas afins mas com objetos de pesquisa diferentes: atividade de sais hidratados sobre metais ou enrijecidos em armazéns.

Observações importantes sobre a natureza química da pátina em ligas de cobre foram realizadas por Vernon (1929). A formação de pátina estaria condicionada, em primeiro lugar, à exposição de cloretos, como em ambiente marinho, ou a sulfatos, como em ambientes urbanos e industriais. O relato de um pináculo de cobre, sem sinais de corrosão visível, exposto em uma região remota da Suíça corrobora com essa hipótese. A composição geral observada foi de hidroxissulfatos de cobre em ambientes urbanos e hidroxicloretos de cobre em ambiente marítimo. A presença de óxido de cobre II, de ocorrência generalizada, já era conhecida, bem como o óxido de cobre I, presente rente à superfície do metal, sob a camada de pátina. Posteriormente, tentativas de produção artificial da pátina foram estudadas por Vernon (1932), em cobre. A utilização de oxidação química pura resultou em pátinas frágeis e quebradiças, com desagregação notória em baixas temperaturas, indício de baixa adesão ao substrato metálico sob contração térmica. Alternativamente, foi experimentado anodização de corpo de prova em meio contendo eletrólitos, resultando em formação de pátina firme. Em ensaio de exposição, as pátinas anódicas se mostraram resistentes, mas ainda sim escureceram ao longo do tempo observado. Também foram realizados os mesmos ensaios com ligas comumente utilizadas em estátuas, mais precisamente bronze ligado com 10% de estanho e bronze quaternário (Sn 3%, Zn 15%, Pb 1,5%). Foi observada pátina mais azulada em relação ao cobre puro. O autor aponta, também, a boa formação de pátina para a liga de bronze quaternário, em concordância esperada com a aplicação dessa liga. Essa observação constituiu indício de que, ao contrário do *modus operandi* neste período, era necessário considerar os elementos de liga nas investigações.

#### **4.1.1 Reflexões finais sobre o período de estudos iniciais**

As evidências encontradas do efeito humano, marcado pela poluição e emissões atmosféricas, sobre a corrosão atmosférica das ligas não ferrosas, “inocorrosíveis” em relação ao

ação, colocou em pauta o importante papel das investigações realizadas. Os últimos estudos examinados lançam destaque sobre o patrimônio cultural ao ar livre que é, tipicamente, constituído de liga de bronze quaternário e encontra-se em exposição constante às intempéries de todo tipo. A melhor formação de pátina, como observado por Vernon para a liga quaternária, consiste em indício importante da necessidade de considerar os elementos de liga, em contramão da tendência de extrapolar os dados de cobre puro, característico dos estudos nessa época. A queima de combustíveis fósseis e naturais e atividade industrial crescente caracterizam não apenas Londres mas os ambientes urbanos comuns dos países do hemisfério norte. A contribuição da queima doméstica para aquecimento das casas ajuda a explicar as variações bruscas de corrosão observadas nos meses de frio, como mostrado por Hudson (1929).

Nos anos subsequentes, poucas publicações contribuíram com vistas ao patrimônio cultural. Tracy (1946) avaliou a perda de massa e propriedades mecânicas de amostras expostas por vinte anos, em ambiente rural, marinho e industrial dos Estados Unidos, de maneira similar aos estudos anteriores citados. Os resultados vão ao encontro dos obtidos por Vernon e Hudson.

#### 4.2 CORROSÃO DO PATRIMÔNIO EM BRONZE: RETOMADA NO PÓS-GUERRA

A Segunda Guerra Mundial (1939-1945) não só mobilizou a comunidade acadêmica para pesquisar tecnologias bélicas como também investiu pesadamente na infraestrutura e força de trabalho científica, como bem discutido por Bullard (1975). As benfeitorias generalizadas impulsionaram indiretamente também a pesquisa básica. A destruição em massa de obras de arte e patrimônio cultural em decorrência da guerra colocou em pauta a valorização e conservação desses objetos. Nesse sentido, cresceu o interesse pela comunidade científica em relação ao estado do patrimônio sobrevivente. Norteados pelas preocupações de conservadores e artistas, e apoiados pelas novas técnicas de análise que surgiram nos anos precedentes, os estudos nesse período procuraram caracterizar a pátina formada e o seu comportamento com relação à corrosão.

Os ensaios de exposição ao ar livre de longa duração, de relevância e necessidade já apontadas previamente por Vernon e Hudson, foram realizados por Holm (1982) e Costas (1982). Com exposições de 16 e 20 anos, os estudos avaliaram corpos de prova de diferentes

ligas de cobre, verificando ganho e perda de massa, inspeção visual e difratometria de raios-x de produtos formados. Os resultados obtidos em ambos os estudos são compatíveis tanto entre si quanto com Hudson (1929) e Vernon (1927), indicando maior atividade corrosiva em ambiente urbano e industrial em relação ao marinho, com ambiente rural obtendo a menor atividade.

A tabela 2 compara taxas de corrosão de ligas de bronze com diferentes concentrações de estanho, em ensaios de exposição prolongada. Os resultados obtidos por Tracy, apesar das amostras conterem o dobro de estanho, obtiveram resultados próximos aos de Costas. Ambos os estudos foram realizados nos Estados Unidos, ou seja, submetidos a condições climáticas próximas. Os resultados obtidos por Holm, realizados na Suécia, demonstram a influência direta das diferenças atmosféricas sobre as peças.

Tabela 2 - Comparativo entre taxas de corrosão obtidas por diferentes pesquisadores

Ligas (cobre balanço)	Taxa de corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )			Ref. (tempo exposição)
	Rural	Marinho	Industrial	
8% Sn	0,5	1,3	2,28 - 2,54	Tracy (1956) (20 anos)
7% Sn	0,3	0,5	0,8	Holm (1982) (16 anos)
4% Sn	0,7	1,7	2	Costas (1982) (16 anos)

A comparação de dados obtidos nesses ensaios é meramente norteadora, colocando em evidência a grande quantidade de variáveis envolvidas nas observações. A partir delas, iniciaram-se investigações especializadas, ocupadas da caracterização superficial das peças tanto frente à exposição externa quanto através de ensaios em laboratório.

#### 4.2.1 Formação da pátina e manutenção do processo corrosivo

A composição usual das pátinas formadas em bronzes foi determinada mais uma vez com o desenvolvimento e estabelecimento da difratometria de raios-X. Antes, a determinação

por via úmida apenas fornecia a composição iônica do material raspado. Já a análise por raios-X forneceria um espectro caracterizando, por comparação com espécies puras, os compostos cristalinos que compõem a pátina.

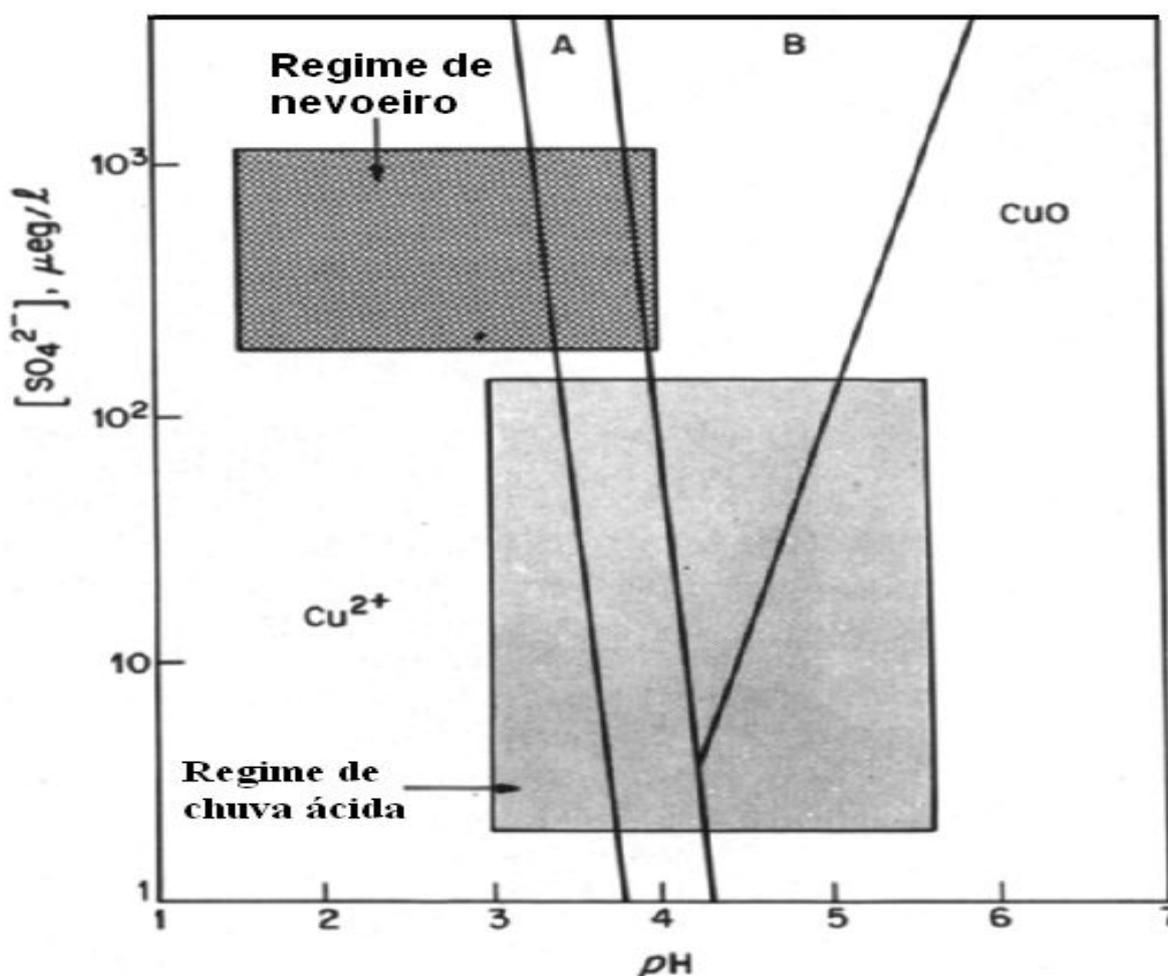
Graedel *et al.* (1987a) iniciou uma importante discussão acerca da caracterização da corrosão instaurada, lançando olhar sobre a formação da pátina e correlacionando com os fenômenos sofridos pelas peças expostas. Nesta discussão introdutória, o autor compilou os principais compostos usualmente identificados em pátinas, sendo os principais óxido de cobre I e II, hidroxicloretos e hidroxissulfatos de cobre, como antlerita ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ), atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) e brochantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) agora já identificáveis por difratometria, além de componentes minoritários como sais orgânicos, oxalatos, acetatos e formatos. Discutiu também a presença de material heterogêneo, depositado por condensação ou pela ação do vento, como fuligem, óxidos terrosos e excrementos de aves. A variedade desse material está relacionada com as condições diversas às quais as obras estão submetidas em situações reais, e que geralmente são desconsideradas nos estudos de corrosão.

A origem atmosférica e a agregação dos íons constituintes da pátina em bronze foi discutida por Graedel (1987b). Para iniciação e manutenção da formação de pátina, o autor pontua como necessário a presença de (i) uma camada de água, seja na forma de umidade condensada ou resquícios de chuva; (ii) fontes de íons cloreto ou sulfato, provenientes da atmosfera, de partículas carregadas pelo vento ou da própria precipitação e; (iii) de fonte de cobre oxidado, transportados através da camada de óxido (ou originário dela). O fenômeno de oxidação de cobre do substrato a cobre (I) por oxigênio, e posterior oxidação a cobre (II) na interface metal-eletrólito, somam-se às reações intermediárias ocorridas na atmosfera e no seio do eletrólito, como a conversão do dióxido de enxofre para anidrido sulfuroso, precursor do sulfato por hidratação. O mecanismo de formação de intermediários era desconhecido, mas hipotetizado por estudos como este, onde se buscava delimitar as condições que provocavam maiores variações no processo de corrosão e formação da pátina. Suspeitava-se de que a formação de brochantita seja catalisada por espécies como  $\text{PbO}$ , o que explicaria a preferência de artistas por ligas quaternárias, que contém  $\text{Pb}$ .

As figuras 4 e 5 representam os diagramas de estabilidade entre cobre, cloreto (ou sulfato) e água, em função do pH. Foram produzidos por Mattsson (1982, *apud* Graedel 1987b) e lembram os diagramas de Pourbaix. São destacadas as regiões produzidas pela chuva e pelo nevoeiro, em contraste com as regiões de estabilidade das possíveis espécies formadas. É

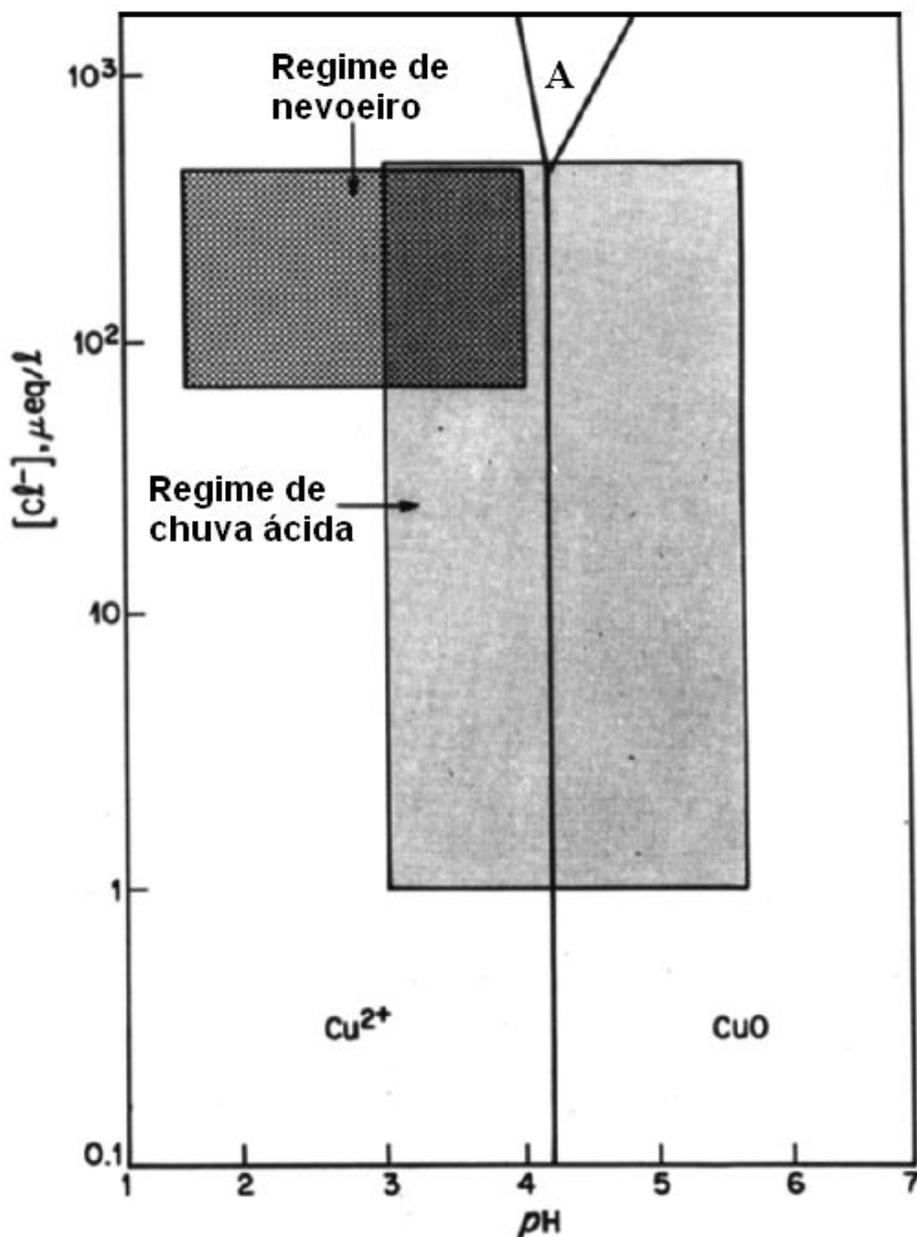
importante destacar que os diagramas retratam um sistema puro, produzidos através de dados de equilíbrio, mas ainda assim são norteadores na observação do fenômeno real. Para o sistema cobre-sulfato-água, ambas as formas polimórficas dos hidroxissulfatos estão situadas nas condições produzidas pela chuva e em maior parte, a antlerita na região mais agressiva produzida pelo nevoeiro. Para o sistema cobre-cloreto-água não é esperado formação de hidroxicloretos de cobre seja nas condições de chuva ou de nevoeiro, indicando que há ação de intermediários não contemplados no diagrama, pois a ocorrência de atacamita em cobre exposto a condições litorâneas é amplamente conhecida. Era sabido que não só as chuvas, normalmente ácidas e carreadoras de íons quando em atmosferas urbanas, como também os nevoeiros, que condensam facilmente a poluição ambiente, eram deletérios para as amostras expostas.

Figura 4: Diagrama de estabilidade  $\text{Cu-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  para (A) antlerita e (B) brochantita



Adaptado de Graedel (1987b)

Figura 5: Diagrama de estabilidade Cu-Cl-H<sub>2</sub>O para (A) atacamita.



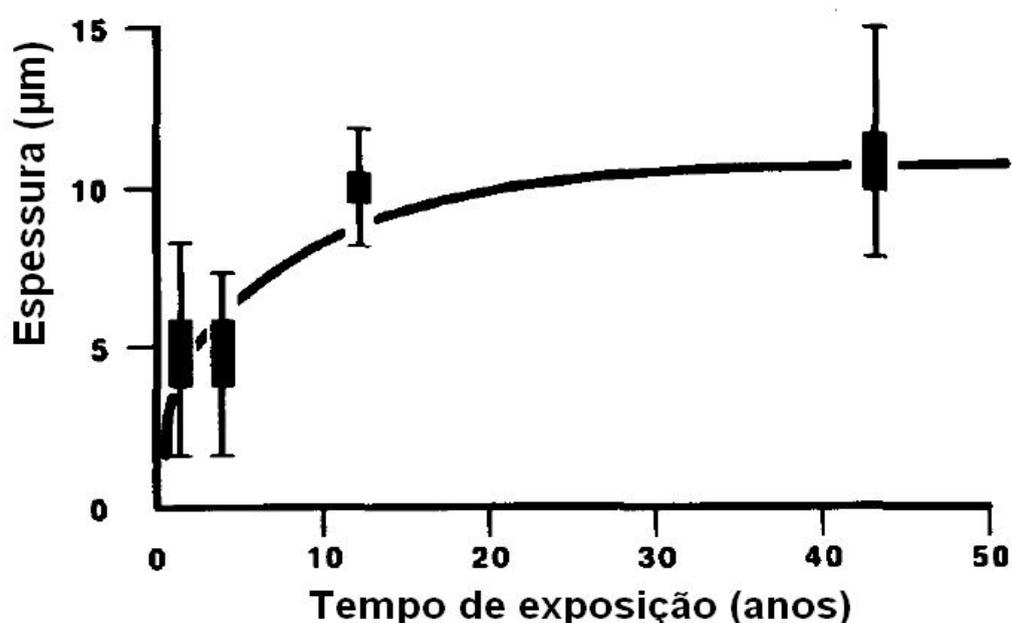
Adaptado de Graedel (1987b)

Nevoeiros ácidos provocados por emissões provenientes de queima de combustíveis fósseis, *smogs*, são notórios pela sua alta carga de sulfatos, cloretos e baixo pH, afetando fortemente as características químicas da umidade condensada. Conforme observado por Waldman *et al.* (1982), a condensação de umidade durante nevoeiros de emissão produziam concentrações de sulfato, nitrato e amônio até dez vezes maiores do que aquelas encontradas em amostras de

precipitação. Apesar da ocorrência de eventos marcantes como O Grande Nevoeiro de 1952, que provocou milhares de mortes por problemas respiratórios em Londres, e mesmo com a criação de leis para limitar emissões atmosféricas por volta de 1970, os nevoeiros ácidos ainda ocorriam até a data desses estudos. Por contribuírem com deposição em períodos em que não há chuva, e mesmo com sua frequência freada pela força legal, era pertinente considerar os nevoeiros ácidos, principalmente em países frios.

A disponibilidade de sulfatos, cloretos e lâmina d'água discutidos no segundo estudo foram discutidos novamente em revisão realizada por Graedel (1987c). Considerando as concentrações de sulfato e cloreto pluviais nos anos investigados, estas não seriam limitantes na formação de pátina e ataque superficial, mas sim o transporte de íons cobre pela camada de óxido instaurada. Ao longo dos anos de exposição, a espessura da camada de óxido observada atingiria um platô, onde suspeitava-se da limitação do crescimento de pátina devido à baixa difusão de íons cobre. A tendência observada na figura 6, cujos dados foram obtidos em estudo de fragmentos da Estátua da Liberdade com diferentes tempos de exposição, converge com dados obtidos para outras ligas de bronze em estudos anteriores de menor duração, como Hudson (1929) e Tracy (1956). O espessamento da pátina ocorre até determinado momento e após isso, mantém-se constante.

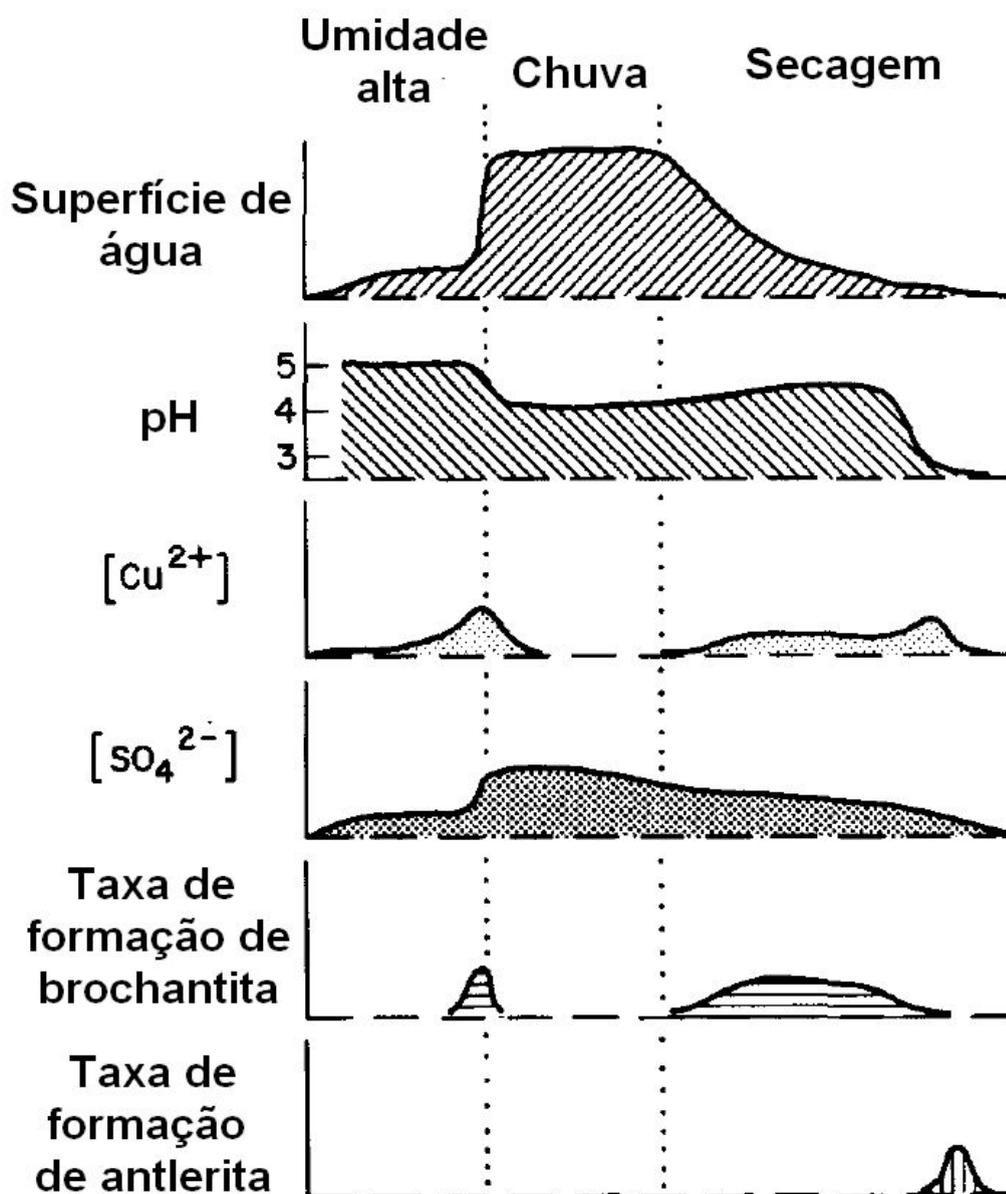
**Figura 6:** Crescimento de pátina ao longo de anos de exposição, em cobre puro



Adaptado de Graedel (1987c), dados de Franey (1987)

O autor também propõe um diagrama (figura 7) representando de maneira ampla as condições necessárias para corrosão do cobre e formação da pátina, bem como o impacto dos eventos de chuva e secagem sobre essas condições formadas.

**Figura 7:** Diagrama relacionando diferentes fatores na formação de pátina



Adaptado de Graedel (1987c)

Sob influência da chuva, há enriquecimento da camada de óxido em íons sulfato, provenientes da chuva ácida. Apesar da queda no pH local, os íons cobre formados pela corrosão do substrato metálico são imediatamente lixiviados. Com o início da etapa de secagem, ainda com

a presença de água residual, a corrosão do substrato se mantém, gerando aumento na concentração de íons cobre que contribuem, junto com os íons sulfato, para a formação da brochantita. Com maior evaporação da água e consequente redução do pH, a oxidação de cobre eleva-se e a forma cristalina preferencialmente formada passa a ser a antlerita. A secagem completa, seguida de condensação de umidade posterior, eleva o pH e cessa a formação da pátina. Essa modelagem cíclica descrita por Graedel já havia sido sugerido anteriormente por outros pesquisadores, mas sua planificação inicial data deste estudo.

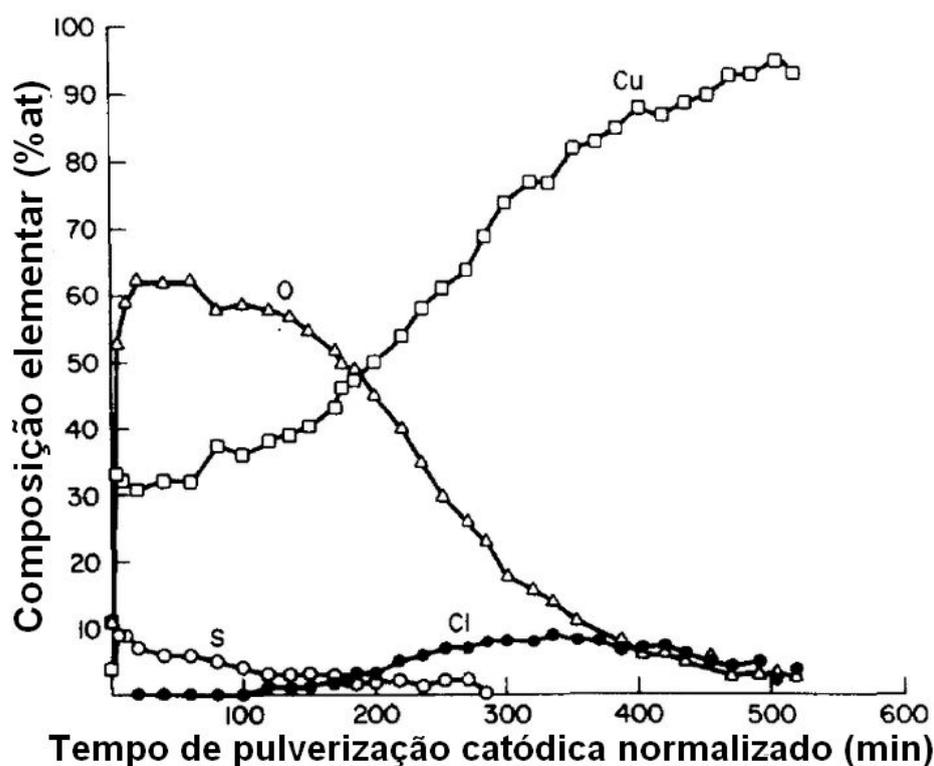
Análises de difratometria de raios-x realizadas por Nassau (1987a) revelam, por comparação com biblioteca de espectros, a formação majoritária de brochantita, em amostras de telhado e fragmentos da Estátua da Liberdade. Foram observadas também formações de atacamita e, minoritariamente, antlerita. Em pontos de maior severidade do processo corrosivo, verificou-se a formação de antlerita, cuja estabilidade está condicionada a pHs mais baixos. Isso também foi verificado por Matyi (1986), que se ocupou de analisar por difração de raios-x amostras de pátina coletadas da Estátua da Liberdade por raspagem. De imediato, pode-se hipotetizar a presença de antlerita no filme como um marcador para a severidade das condições às quais determinada porção está exposta, com relação ao pH e concentração de sais. Em estudo na mesma revista, Nassau (1987b) verificou a fragilidade da pátina formada em pHs abaixo de 2,5, considerando formação de brochantita sobre cobre. Nesse contexto a ocorrência de nevoeiros ácidos e momentos finais da evaporação da chuva ácida atingiriam acidez suficiente para iniciar o processo de dissolução dos cristais hidroxissulfatados.

A fim de investigar a distribuição de material ao longo da pátina formada, Opila (1987) utilizou-se de espectroscopia Auger, aplicada em conjunto com pulverização catódica (*sputtering*) com  $Ar^+$ , que neste caso tem por finalidade erodir a superfície de pátina para que o feixe de elétrons interaja com o material em diferentes profundidades. Os materiais avaliados foram três amostras de telhado em cobre, de tempos de exposição de 1, 12 e 44 anos, além de amostra retirada da Estátua da Liberdade, advinda da restauração comemorativa de 100 anos, portanto um fragmento do substrato original com 100 anos de exposição. Os resultados observados revelam, de maneira generalizada, a deposição de compostos carbonados na superfície das amostras, onde suspeitava-se de substâncias orgânicas, ácidos graxos, fuligem e afins. Para todas as amostras é observado alto sinal de oxigênio, decrescente com a profundidade, e baixo sinal de cobre, crescente com a profundidade, evidenciando a presença decrescente de óxidos de cobre ao longo da camada. As amostras em maior tempo de exposição

apresentam, a partir de 44 anos, considerável concentração de sulfatos e cloretos, distribuídos nessa sequência ao longo da profundidade: sulfatos concentrados próximos da superfície, enquanto cloretos mantêm-se presentes próximos do substrato metálico. Os dados discutidos referem-se a porcentagem atômica dos elementos, como enxofre, cobre e cloreto.

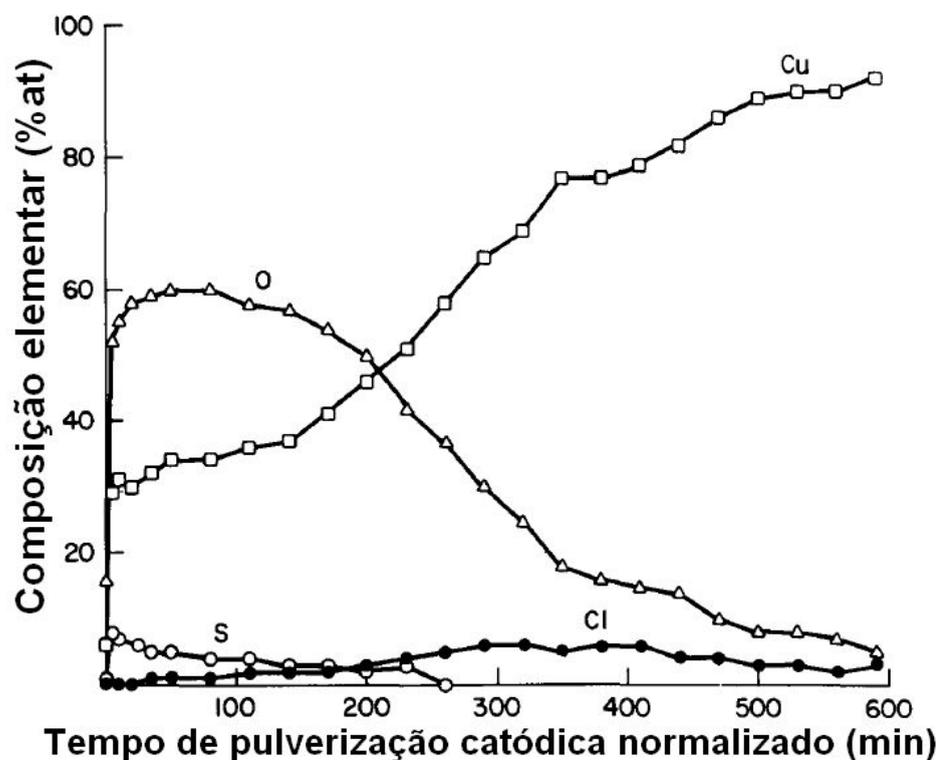
Os perfis obtidos, conforme figuras 8 e 9, exibem comportamento quase idêntico, indicando que para tempos de exposição longos, as pátinas em cobre puro atingem composição similar, mesmo comparando amostras diferentes (telhado e estátua). A distribuição dos elementos em função da profundidade dá indícios da presença dos respectivos hidróxidos. Em ambos os perfis representados os sinais referentes ao carbono foram suprimidos pois são observados apenas até os primeiros minutos de *sputtering*.

Figura 8: Perfil de profundidade revelando a composição elementar em função do tempo de *sputtering*. Amostra de telhado, 44 anos de exposição



Adaptado de Opila (1987)

Figura 9: Perfil de profundidade revelando a composição elementar em função do tempo de *sputtering*. Amostra de 100 anos de exposição, braço da Estátua da Liberdade



Adaptado de Opila (1987)

Com exceção da amostra em exposição por apenas um ano, que possuía aspecto marrom, as outras amostras observadas, verde azuladas, mostraram composição relativamente próxima. Apesar das diferenças inerentes ao local de exposição, entre telhado e Estátua da Liberdade, as composições relativas parecem tender a um valor comum, como mostrado na tabela 3.

Tabela 3: Composição relativa ao longo de toda a pátina

Idade da amostra (anos)	Sulfatos	Cuprita	Cloretos
1	13	83	4
12	25	64	11
44	31	52	17
100	25	58	17

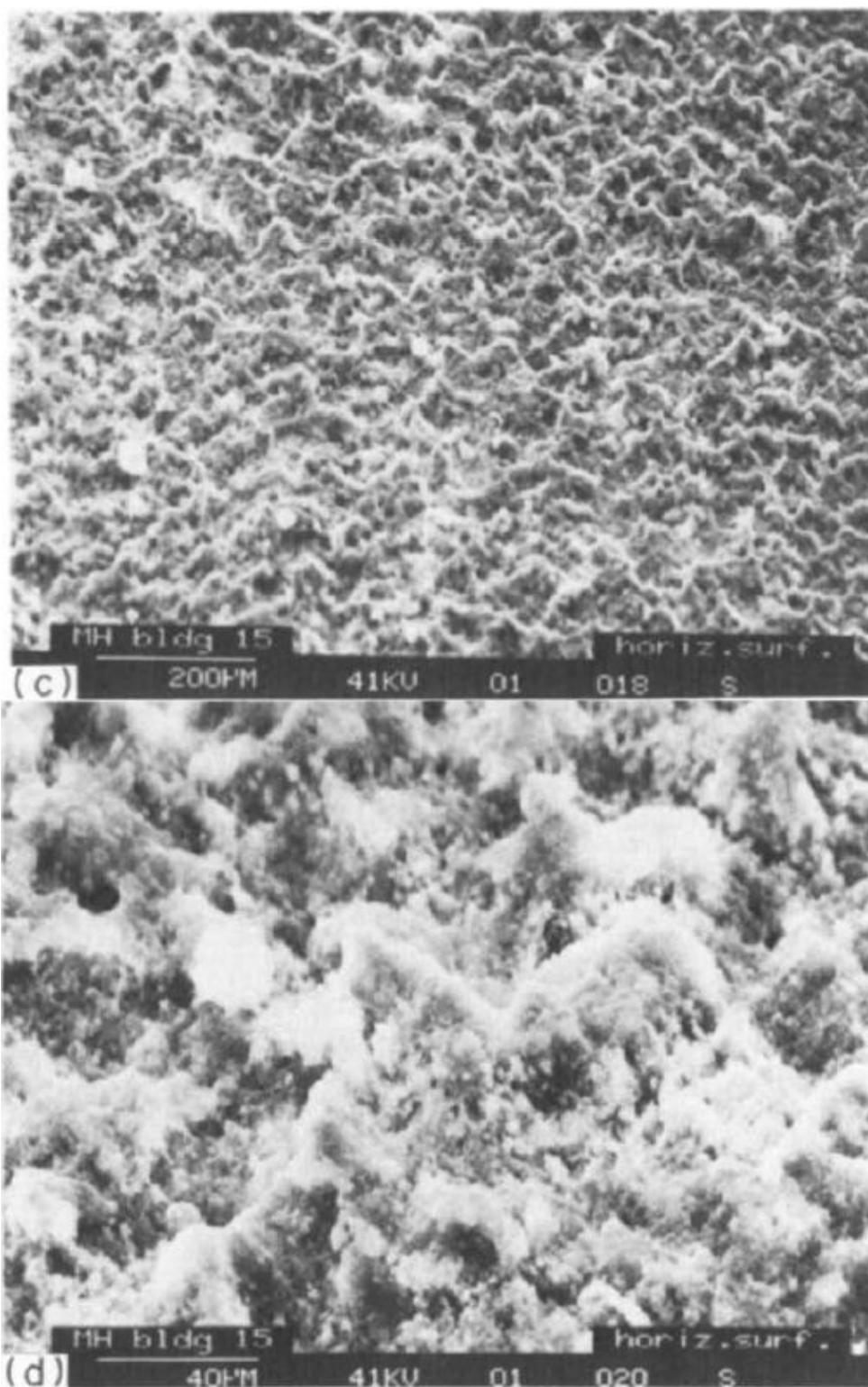
Adaptado de Opila (1987)

A pouca quantidade de informações em função dos anos de exposição é um dos pontos que fragiliza essa hipótese, porém sua verificação seria custosa demais. O autor também salienta, com base em dados termodinâmicos, a formação preferencial de brochantita em detrimento de atacamita, quando em presença de ambos os íons. O processo de formação dos hidróxidos cristalinos de cobre, seja sulfatados ou clorados, depende da concentração adequada desses íons e de um limite inferior de pH, onde só seria observado formação de cristais acima de determinado valor. A manutenção da concentração dos íons patinantes, bem como dos cátions cobre provenientes da corrosão do substrato, estariam intimamente relacionados com os ciclos de molhamento e secagem, como indicados por Graedel (1987c).

Em Franey (1987), encontramos dados sobre a morfologia da camada de pátina em amostras de cobre puro de telhado (AT&T Bell Laboratories) e de substrato original da Estátua da Liberdade, as mesmas amostras utilizadas anteriormente por outros pesquisadores.

O autor observa que há formação cristalina irregular sobre a superfície metálica, com maior frequência de descontinuidades na pátina, conforme mostrado na figura 10. Porém, é difícil verificar tais afirmações apenas com imagens de microscopia eletrônica. Análises complementares auxiliariam fortemente na caracterização superficial da pátina, como, por exemplo, perfilometria óptica.

Figura 10: Microscopias eletrônicas de varredura em diferentes ampliações de amostra de telhado exposta por 44 anos.

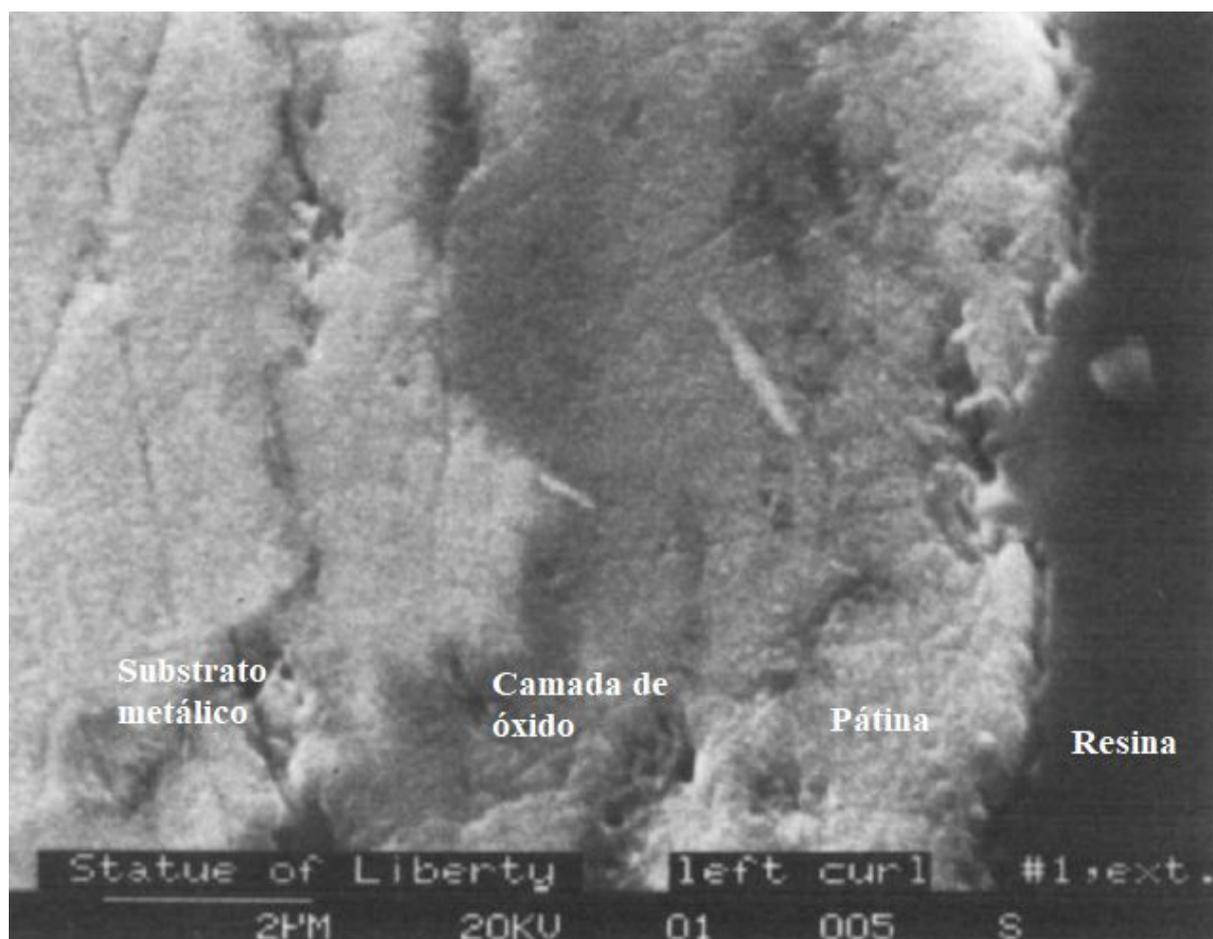


Adaptado de Franey (1987)

A amostra examinada, por compor a estrutura de um telhado, sofreu frequente lixiviação, além de outros fenômenos cíclicos já citados. Isso suscita o questionamento da estabilidade da pátina formada, cuja dissolução poderia ser suficientemente lenta dada a ação atmosférica, mas ainda da ordem de formação de camada de óxido e de pátina, revelando-se assim um processo de formação constante mas de espessura de pátina estacionária.

A figura 11 traz indícios da formação descontinuada da pátina sobre a camada de óxido, como observado na porção central onde a resina utilizada para montagem do material encontra-se com a camada interna de óxido. Apesar disso, após a montagem em resina, a amostra foi lixada e polida, o que pode ter arrancado parte da pátina superficial. Ademais, é importante observar que apenas uma seção foi avaliada e apresentada no trabalho.

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura de seção transversal de amostra da Estátua da Liberdade, com 100 anos de exposição.



Adaptado de Franey (1987)

#### 4.2.2 Reflexões finais sobre os estudos do período pós-guerra

Os estudos nesse período foram iniciados por ensaios de exposição prolongada e ganho de massa, que procuravam revisitar e dar sequência aos estudos de Vernon e Hudson. Porém verificou-se a dificuldade na comparação dos dados, em virtude da variação climática e do tipo de liga exposta. Os estudos subsequentes ocuparam-se da análise minuciosa da pátina formada, já amparados por técnicas de análise mais avançadas com relação ao início do século, como difratometria de raios-x, microscopia eletrônica e técnicas espectroscópicas. O objetivo era, de maneira geral, identificar em amostras expostas por longo tempo os parâmetros de influência tanto na corrosão quanto na formação e manutenção da pátina nos artefatos, considerando em sua discussão os efeitos locais atmosféricos, confirmando correlações já conhecidas e verificando novas. A ação cíclica de molhamento e secagem, bem como a concentração de sais e aumento da acidez, foram evidências importantes para o esboço de um mecanismo de corrosão dos artefatos expostos. A porosidade observada, sua formação heterogênea e variação topográfica nas obras foram fatores importantes determinados pelos últimos estudos nesses anos. A lixiviação, marcada pelas listras vindas do topo das peças, já apontada desde o início do século, ganha ainda mais importância e significado. Várias das investigações foram realizadas em cobre puro, sobretudo por força da restauração comemorativa dos cem anos da Estátua da Liberdade, além da utilização histórica de cobre como material em telhados. Fragmentos da estátua pós restauração e outros fragmentos facilmente obtidos dos telhados dos laboratórios constituíram amostras importantes para análise e discussão. Apesar da experimentação em cobre puro, a comunidade científica estendeu hipóteses e resultados para ligas altas em cobre, como os próprios bronzes. Em linhas gerais, pode-se observar similaridades nos processos de corrosão entre as ligas, porém para maior entendimento, como apontou previamente Weil (1982), é necessário estudar individualmente cada liga, dadas as suas especificidades. A intensificação das leis ambientais para mitigação das emissões atmosféricas, além da criação de instituições de conservação do patrimônio, como o *International Institute for Conservation* (IIC) em 1950 e *International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property* (ICCROM) em 1956, cujas atividades se intensificaram ao longo dos anos, contribuíram para o financiamento e divulgação dos estudos científicos direcionados ao patrimônio histórico, onde estão inclusos os artefatos em bronze. A mobilização científica em conjunto com as iniciativas públicas intervêm positivamente nas

práticas adotadas em relação ao patrimônio, bem como em ações imediatas de prevenção. O recolhimento de obras como os Cavalos de São Marcos, atribuídos a Lísipo (século IV A.E.C.) (figura 12), dramatiza a preocupação emergente com o patrimônio ao ar livre. Antes exposta no terraço da Basílica de São Marcos, em Veneza, a obra foi transferida para o museu da basílica em 1980 e substituída por cópia.

Figura 12: Réplica de um dos Cavalos de São Marcos, produzido em bronze quaternário, visivelmente agredido pela ação do meio.



Fonte: [bestveniceguides.it](http://bestveniceguides.it)

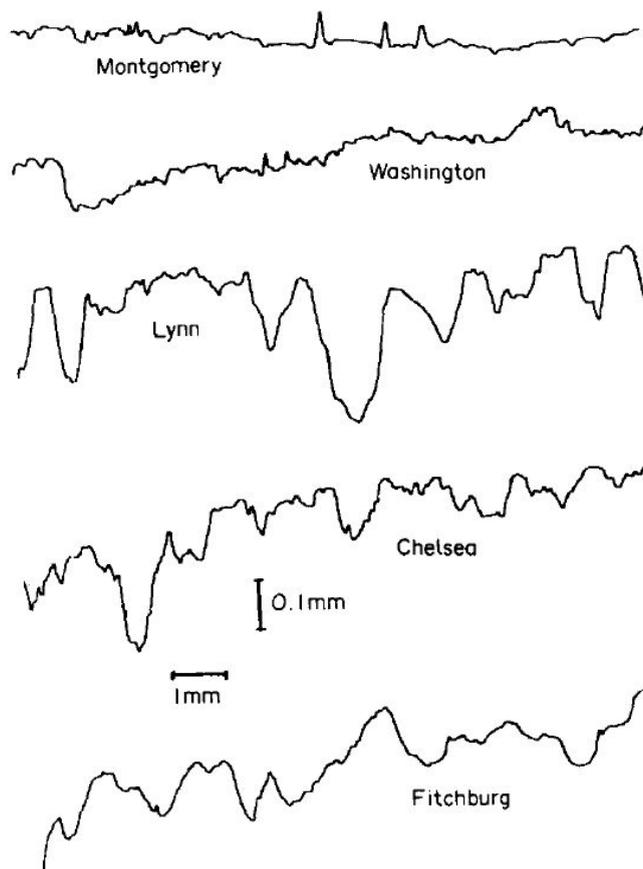
### 4.3 CORROSÃO DO PATRIMÔNIO EM BRONZE, FINAL DO SÉCULO XX

Alicerçados tanto pelos esforços científicos nas últimas décadas, quanto pelo crescente interesse das instituições e universidades na conservação do patrimônio, intensificaram-se, na década de 1990, as investigações de escopo especializado, voltadas para a corrosão pura do bronze, com vistas para o patrimônio cultural. Por compor grande parte do patrimônio metálico exposto ao ar livre, destaca-se o bronze quaternário, hoje designado C83600, escolhido como liga representativa de obras de arte expostas. Essa liga contém 85% de cobre e cerca de 5% de cada um dos principais elementos de liga, a saber: zinco, chumbo e estanho, possuindo boas características de preenchimento de molde e resistência à corrosão, sendo valorizada pelas fundições artísticas e escultores (Gullman, 1994). Nesse sentido, foram realizados estudos de caracterização da corrosão em bronze quaternário propriamente dito, verificando suas peculiaridades e contribuindo para a construção de um mecanismo geral de corrosão deste material.

Em busca de abordagens minimamente invasivas para examinação da corrosão corrente em obras expostas, Meakin (1992) propôs a replicação da superfície das obras para então análise posterior em laboratório, utilizando vinil polisiloxano, material comumente utilizado para produção de moldes dentários. Foram examinadas réplicas da obra *The Hiker* de Theo Kitson, erguida inicialmente em 1906. Mais de 50 réplicas foram produzidas, com composição de bronze quaternário, espalhadas pelos Estados Unidos. Réplicas de diferentes localidades foram submetidas a replicação de superfície com polisiloxano, avaliando o mesmo local em todas as obras, para fins de comparação. O autor observa que a técnica possui boa aplicabilidade para monitorar a corrosão localizada, severa em superfícies oclusas. Uma vez produzido o molde, ele é satisfatoriamente estável por longo tempo, sendo possível comparar a evolução de superfícies ao longo dos anos com base nos moldes. Essa abordagem, apesar de nada invasiva, desconsidera em parte a mutabilidade da pátina ao longo do tempo, sob exposição à atmosfera. A sua aplicação em superfícies horizontais das peças, comumente lixiviadas pela ação da chuva, parece ser a mais proveitosa para avaliar o curso da corrosão, visto que superfícies verticais sofrem deposição variada. A perfilometria dos moldes, aplicados em diferentes réplicas da obra original, é representada na figura 13. A réplica localizada em

Montgomery está exposta em museu, em contraste com as outras réplicas, diretamente expostas ao ar livre por anos.

Figura 13: Perfilometrias de moldes obtidos de diferentes localidades dos E.U.A.

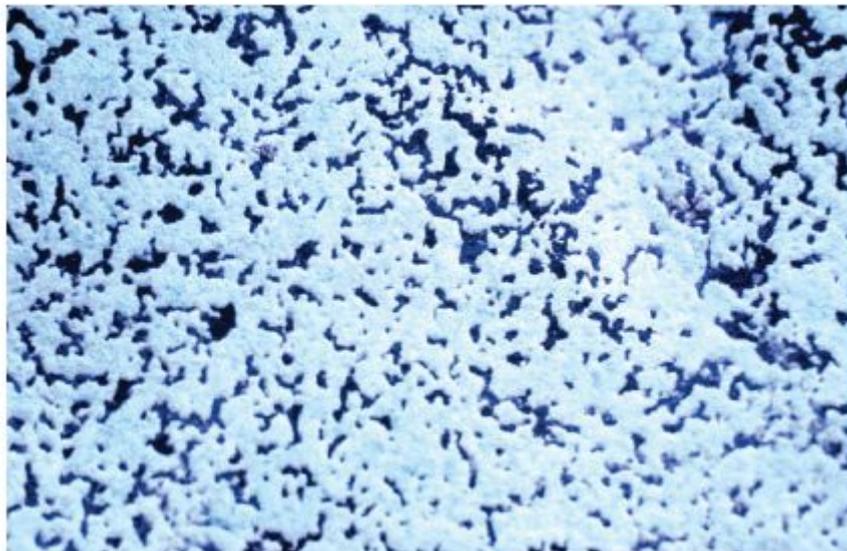


Adaptado de Meakin (1992)

Adicionalmente, o trabalho avaliou a concentração de íons escoados pela ação da chuva, em placas de bronze quaternário, localizadas em *The Gettysburg National Military Park*. Foi produzido um aparato de coleta, imediatamente montado antes de cada chuva pela equipe do parque. A lixívia foi analisada por cromatografia de íons e absorção atômica. Foi encontrado forte correlação, com coeficiente de 0.9, entre a concentração de íons cobre e sulfato no lixiviado, confirmando de mais uma perspectiva, o papel do sulfato na corrosão do bronze. Foram observadas correlações medianas entre concentração de cobre e nitrato, bem como cobre e zinco. A correlação entre o pH da chuva e o pH da lixívia foi de 0.1, confirmando o papel da evaporação, já discutidos anteriormente, além das deposições a seco nos períodos entre chuvas.

Robbiola (1992), discutiu o comportamento do estanho durante processo de corrosão do bronze. Examinando a razão Sn/Cu em superfícies de diferentes obras, o autor verifica o enriquecimento de estanho em filmes de superfícies expostas, indicando dissolução de sais de cobre e formação de depósitos porosos de óxido de estanho. Devido a sua natureza amorfa, a identificação por métodos como difratometria de raios-x e infravermelho, os métodos mais utilizados até então, é complexa. A presença desses óxidos de estanho, compondo parte das pátinas raspadas por pesquisadores, é atestada em análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Por serem estáveis na faixa de pH desenvolvida na superfície do bronze, o autor atribui à camada de óxido de estanho papel de manutenção no processo corrosivo instaurado, através do represamento tanto de água para constituição do filme de umidade quanto dos diversos sais formados, cristalizados pela evaporação de água. A redissolução desses sais em fenômenos de orvalho e nevoeiro constituiria a força motriz para o andamento da corrosão. Outras observações do autor vão ao encontro de Weil (1982), sobretudo acerca das formações de incrustações negras (*black crusts*), próximas das zonas erodidas. Weil havia verificado diferença de potencial entre essas duas zonas em torno de 280 mV, indicando que as incrustações eram catódicas em relação às zonas erodidas (corrosão ativa). Ambos os autores apontam que a formação dessas ilhas de incrustação estão relacionadas com microsegregação de componentes de liga. Essa observação é importante para a caracterização da corrosão em ligas de bronze, uma vez que, até o momento, as incrustações eram entendidas apenas como fuligem, pó e agregados orgânicos sedimentados na superfície. A figura 14 retrata a distribuição aleatória de incrustações sobre bronze patinado, denotando uma distribuição de plausível relação com a microestrutura subjacente.

Figura 14: Imagem macroscópica das incrustações distribuídas na pátina



Fonte: Robbiola (1992)

Do ponto de vista restaurativo, Robbiola, Weil e, posteriormente Strandberg (1996) sugerem a necessidade de remoção mecânica de parte da pátina formada, tanto das zonas porosas erodidas quanto das incrustações, ambas perpetuadoras da corrosão.

A composição do bronze e da pátina de diferentes obras em Ottawa foi estudado por Selwyn (1996). A análise da pátina por difração de raios-x e do substrato metálico por absorção atômica produziram resultados já esperados, reforçando o entendimento tanto sobre a preferência de bronze quaternário pelos artistas e fundições quanto pela presença majoritária de brochantita e atacamita. Apesar da região onde as obras se encontram estar longe do litoral, a aplicação de cloreto de sódio em rodovias para impedir a formação excessiva de gelo é apontada como fonte de cloretos para a formação de atacamita. O carregamento do aerossol contendo cloretos até as obras é a proposta mais aceita, como discutido nas referências anteriores. As autoras também identificaram a presença de sais de cobre contendo amônia e fosfato, além de ácido úrico em várias obras examinadas, verificando, assim como Graedel (1987a) a influência dos excrementos de aves na superfície metálica, que podem gerar uma considerável diminuição do pH local, além de dar lugar ao crescimento fúngico também promotor de acidez (Del Monte 1987 *apud* Selwyn 1996).

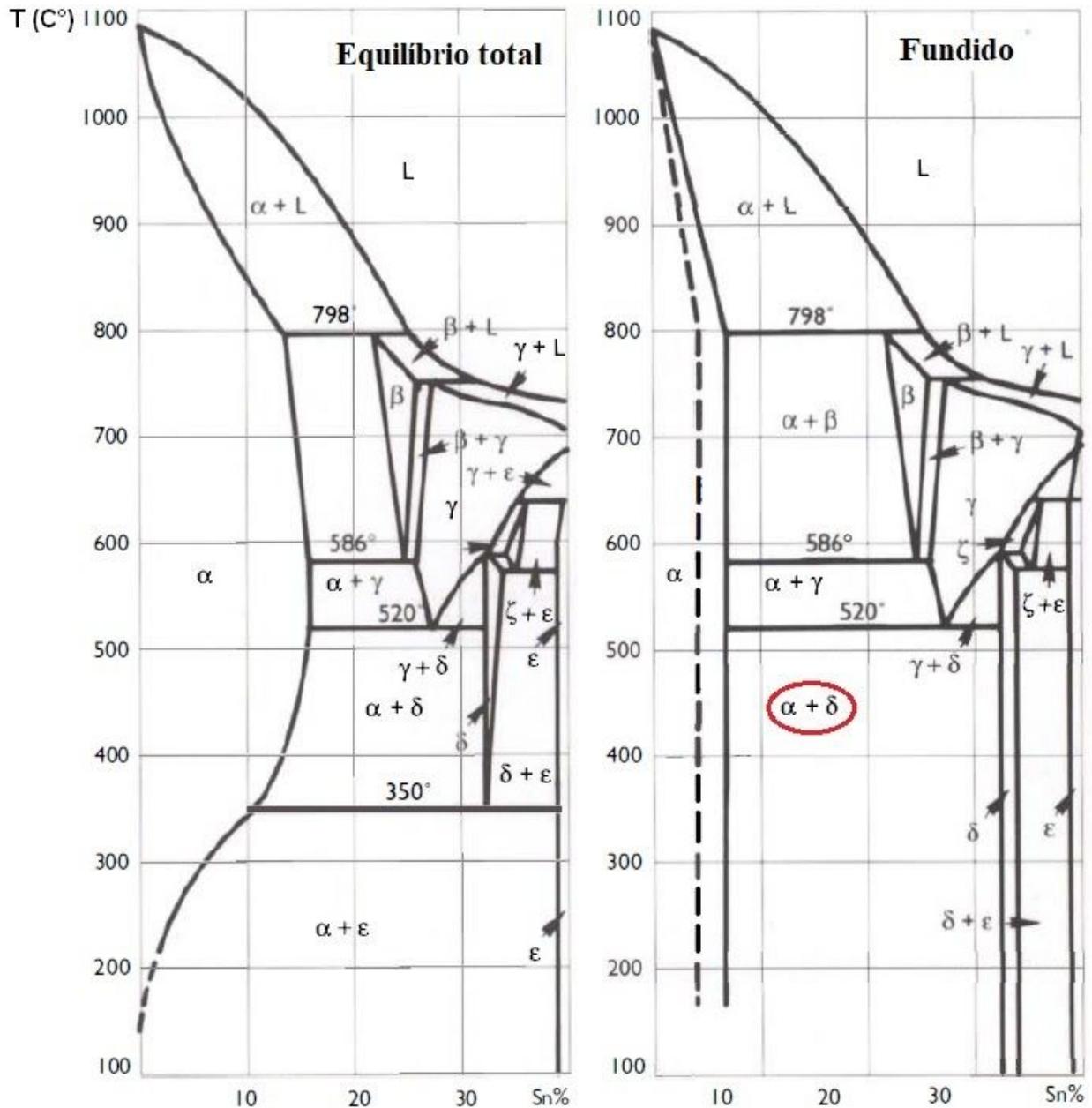
Em trabalho publicado em 1997, Helena Strandberg congrega em sua tese de doutorado, uma série de investigações importantes acerca do comportamento do bronze e da pátina. Em ensaio laboratorial, foi verificado por Strandberg (1997b), não só a necessidade de umidade relativa alta para que ocorra o processo corrosivo, assim como apontado por Vernon (1931), como também a aceleração do processo, na presença de um oxidante, como óxido nítrico. Essa constatação foi realizada com ensaios de ganho de massa de amostras sob atmosferas com diferentes composições de dióxido de enxofre, óxido nítrico e umidade. Apresentaram ganho de massa significativo, ao longo de 20h, amostras expostas apenas a umidades relativas altas. A exposição a dióxido de enxofre somado a óxido nítrico produziu ganhos de massa significativamente maiores. É importante observar que, ao contrário de Vernon que utilizou concentrações altas de dióxido de enxofre, neste estudo foram utilizadas concentrações da ordem de ppb, como encontrado usualmente em atmosferas urbanas nos países nórdicos. Evidências de transformação química sofrida pela pátina foram verificadas em Strandberg (1998), em avaliação de diferentes sais e óxidos constituintes da pátina usual. Os principais dados mostram que a tenorita ( $\text{CuO}$ ) prontamente absorve  $\text{SO}_2$  sob presença de  $\text{NO}_2$  produzindo hidroxissulfatos de cobre, o que explicaria sua rara observação em superfícies erodidas. A presença de  $\text{O}_3$  também promoveu a absorção de dióxido de enxofre pela tenorita, indicando que o efeito promotor envolve a presença de uma espécie oxidante. Foi observado também a conversão de sais hidroxiclорados de cobre em sulfatos solúveis sob corrente de  $\text{SO}_2$ , como já indicado por Opila (1987), liberando cloreto e prótons na superfície, realimentando o processo corrosivo de maneira cíclica.

#### **4.3.1 A microestrutura do bronze subjacente**

Além dos efeitos de composição atmosférica sobre a pátina, Strandberg (1997b) examina a influência da microestrutura sobre a corrosão atmosférica do bronze. A investigação microestrutural se faz necessária pois diferenças na microestrutura ao longo de uma peça podem originar zonas de corrosão preferencial. Microsegregação, como apontado por Robbiola (1993), foi observada para ligas de bronze quaternário com composição de Sn acima de 1,38%. Considerando uma liga binária cobre e estanho, a fase  $\alpha$ , de maior concentração em cobre, solidifica formando as primeiras dendritas, enquanto os outros elementos enriquecem a

estrutura interdendrítica, que se solidifica por último. Além disso, em função da taxa de resfriamento relativamente alta em peças fundidas, é esperado uma estrutura dendrítica com núcleo rico em cobre, pois este possui maior temperatura de fusão, com conseqüente enriquecimento do líquido em estanho. Com isso, a estrutura dendrítica apresenta fenômeno de *coring*, ou seja, crescentes concentrações de estanho ao longo do crescimento dos braços secundários e terciários. A fase  $\delta$ , enriquecida em estanho, compõe parte dos contornos interdendríticos, ao contrário do esperado pelo diagrama de fases Cu/Sn, que prevê a transformação eutetóide  $\delta$  em fases  $\alpha$  e  $\epsilon$ . Esta última não é visualizada na prática, apenas em condições de arrefecimento lentas o suficiente. Em vez disso, segundo Scott (1991), é verificada a presença de fase  $\alpha$  e  $\delta$ , mesmo para concentrações de estanho baixas. A figura 15 revela as diferenças entre os diagramas de fase previstos para equilíbrio total (resfriamento suficientemente lento) e no caso de ligas fundidas (resfriamento mais rápido). A linha tracejada no diagrama para peças obtidas por fundição indica fundição fria, enquanto que a linha cheia ao lado indica fundição em areia. É esperado, para o artefato fundido, que a microestrutura externa, de arrefecimento mais rápido por conta do contato com o molde, seja diferente da microestrutura interna, de arrefecimento mais lento. Isso tem implicações diretas sobre a microsegregação de constituintes, originando maiores heterogeneidades e, conseqüentemente, razões diferentes entre áreas catódicas e anódicas, que irão impulsionar a corrosão localizada nestas ligas.

Figura 15: Diagramas de fase Cu/Sn para equilíbrio total e liga fundida



Adaptado de Scott (1991)

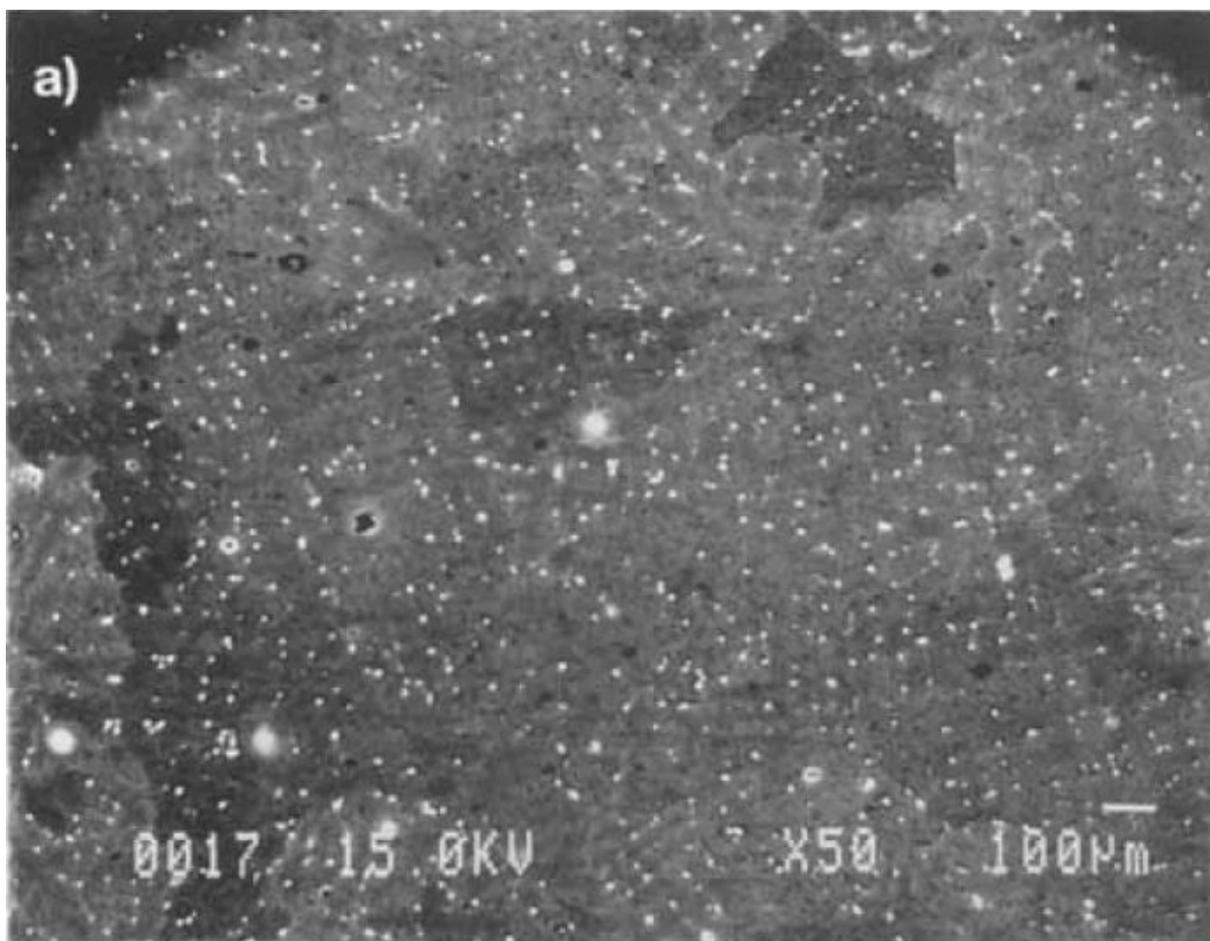
O caráter anódico da fase  $\alpha$ , rica em Cu, com relação a fase  $\delta$ , rica em estanho, foi relatado por Lins (1987, *apud* Strandberg 1987b). A dissolução preferencial de cobre em conjunto com a formação de incrustações sobre as zonas catódicas corroboram com essa observação.

Ainda no caso de bronzes binários, encontramos em ligas baixas em estanho pouca microsegregação. Para ligas intermediárias, com concentração de 2 a 5%, há segregação como

observado por Strandberg, com dendritas ricas em Cu e zonas de contorno preenchidas majoritariamente com fase  $\delta$ , de concentração de Sn em torno de 32%.

Com a adição de zinco e chumbo para formar a liga quaternária, há deposição interdendrítica de glóbulos de chumbo, como observado na figura 16, e dissolução uniforme de zinco na matriz de cobre, como previsto pelo diagrama de fases do cobre e zinco.

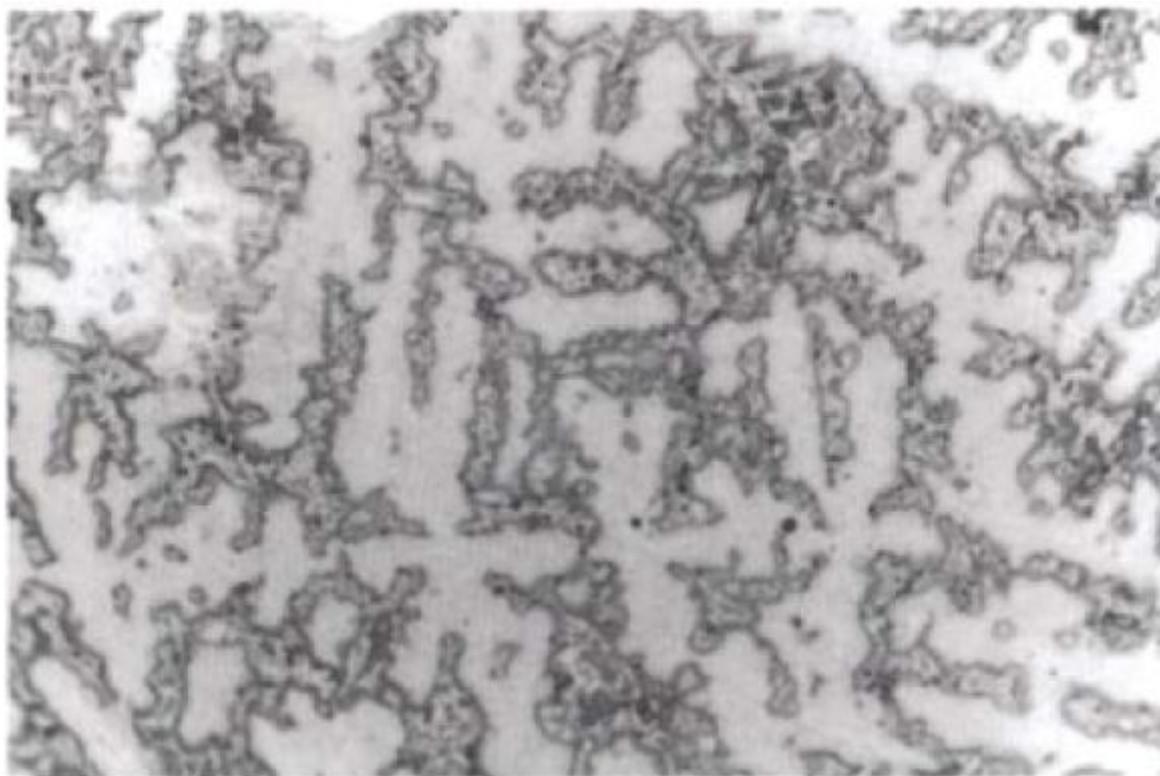
Figura 16: Imagem obtida por EPMA de bronze quaternário fundido



Adaptado de Strandberg (1997b)

A figura 17 revela a metalografia de um pino fundido encontrado no Irã. É possível observar com maior nitidez as dendritas, fases claras ricas em cobre, contornadas por uma mistura das fases  $\alpha+\delta$ , região mais escura, que compreende também as impurezas.

Figura 17: Metalografia de pino iraniano em bronze quaternário. Ataque metalográfico realizado com  $\text{FeCl}_3$



Fonte: Scott (1991)

Em artefatos concebidos pela técnica de cera perdida, o metal troca calor rapidamente ao entrar em contato com o molde, resultando em grãos menores com maior teor de cobre. O interior da obra também entra em contato com um núcleo de gesso frio, colocado lá para produzir uma peça oca e diminuir tanto o peso quanto o uso de liga. Com respeito a exposição ao ar livre, uma microestrutura superficial proveniente de rápido arrefecimento é proposta como mais resistente à corrosão com relação a uma microestrutura recozida<sup>1</sup>, uma vez que grãos maiores implicam maior heterogeneidades ao longo da superfície (Naudé 1983 *apud* Strandberg 1997a), indo de encontro ao observado por Gullman (1994), que relata não observar relação entre estrutura metalográfica e taxas de corrosão nas obras avaliadas. Brunoro *et al.* (2001) também verificou diferenças significativas com respeito a impurezas e segregados interdendríticos, ao comparar duas ligas de bronze contendo 6% de estanho, uma pura e outra

---

<sup>1</sup> Recozimento (annealing) é um tratamento térmico que visa aliviar tensões internas e produzir mudanças microestruturais, através de exposição a alta temperatura e resfriamento lento. Em bronze, isso se traduz na reabsorção de estanho pela fase  $\alpha$ , reduzindo a microsegregação (Callister 2010).

impura. Em ensaios de polarização em meios compostos de chuva sintética e NaCl 5% em massa, as amostras de bronze impuro obtiveram curvas deslocadas, por cerca de 80 mV, em sentido de menor nobreza. A diferença, embora pareça significativa, retrata pouco do esperado entre amostras de microestruturas tão diferentes: uma quimicamente mais pura, composta exclusivamente de fase  $\alpha$ , enquanto que a segunda apresenta cerca de 1% de impurezas, originando uma microestrutura composta de dendritas contornadas pelo eutetóide  $\alpha+\delta$  rico em Sn.

#### 4.3.2 Reflexões finais sobre os estudos do final do século XX

As investigações e ensaios em bronze quaternário produziram importantes avanços na compreensão do processo de corrosão próprio dessa liga, contrariando a tendência anterior de avaliação de metais puros e extrapolação para o comportamento das ligas. Nesse sentido, destaca-se a constatação da estrutura amorfa e porosa de óxido de estanho sobre a liga corroída e seu papel no represamento de água e manutenção da corrosão. Em associação aos estudos sobre a microestrutura do bronze, onde verificou-se uma fase  $\alpha$ , rica em cobre, contornada por mistura de fases rica em estanho, é plausível admitir, até o momento, que a corrosão se dê preferencialmente nas dendritas de fase  $\alpha$ , com dissolução de cobre e imediata precipitação dos óxidos de estanho hidratados. Para a estrutura de bronze quaternário propriamente dito, é esperado dissolução simultânea de Cu e Zn, onde Sougrati (2006) sugere redeposição de parte do cobre, proposição que alude ao mecanismo de dezincificação em latões. Os ensaios de ganho de massa e reatividade de compostos da pátina realizados por Strandberg (1997b, 1998), ambos sob atmosfera sintética, revelaram a ação conjunta de SO<sub>2</sub> e espécies oxidantes, comumente presentes na atmosfera real. Para hidroxicloreto de cobre, foi observada sua conversão em sulfato solúvel sob presença de SO<sub>2</sub>, com liberação de cloreto e prótons no seio do eletrólito, sendo um indicativo importante para processos cíclicos análogos a doença<sup>2</sup> do bronze, frequentemente observada em bronzes arqueológicos. A manutenção desse processo análogo dependeria de localização específica na obra, como reentrâncias ou cavidade, uma vez que seria afetado fortemente pela ação lixiviadora da chuva.

---

<sup>2</sup> A doença do bronze caracteriza-se pela corrosão cíclica do substrato, cobre e suas ligas, sob a presença constante de cloreto, oxigênio e umidade

#### 4.4 ESTUDOS ATUAIS SOBRE A CORROSÃO DO PATRIMÔNIO EM BRONZE QUATERNÁRIO

Este capítulo congrega a exposição sucinta e discussão sobre os estudos publicados nos últimos anos, ocupados da caracterização da pátina e do substrato metálico. Mais uma vez, é destacado o uso de bronze quaternário nas investigações, pautado por sua grande utilização, observada em obras que datam desde o século XIX até nas recentemente concebidas (Young, 2009). Em contraste com o capítulo anterior, os estudos atuais empregam métodos de envelhecimento artificial, simulando erosão e represamento de chuva, com vistas tanto para ampliar o entendimento sobre a corrosão pura do bronze quanto para constituição de metodologia padronizada de envelhecimento.

A caracterização da pátina formada sobre obras expostas ao ar livre há vários anos mostrou-se importante para o entendimento do processo de corrosão e da superfície exposta, como realizado nos trabalhos de Graedel *et al.* Nesse sentido, destaca-se a investigação realizada por Chiavari (2007), que ocupou-se da caracterização da pátina obtida do Monumento à Francis Garnier, que data de 1898, exposto em área de tráfego intenso na cidade de Paris. Amostras de cinco profundidades da pátina foram coletadas por raspagem, sendo a última do substrato metálico, identificado como bronze quaternário Cu 89%, Sn 4,69%, Zn 4 %, Pb 1,24%, acrescido de impurezas como Fe e S. As quatro frações, após homogeneização por moagem, foram submetidas a análise por EDS, conforme mostra a tabela 4. A espessura das camadas superficiais (FG1 e FG2) são da ordem de 200-500  $\mu\text{m}$ , porosas e tem aspecto verde pálido, características que, à luz dos dados de composição, indicam a presença de hidroxissulfatos em meio a camada amorfa de óxidos de estanho. Já as amostras de camadas internas (FG3 e FG4) mostraram-se marrom avermelhadas, finas e compactas, indicando presença óxido cuproso e óxido cúprico.

Tabela 4: Composição da pátina em diferentes estratigrafias, obtido por EDS. Dados em porcentagem atômica normalizados pela soma dos átomos analisados, excluindo C.

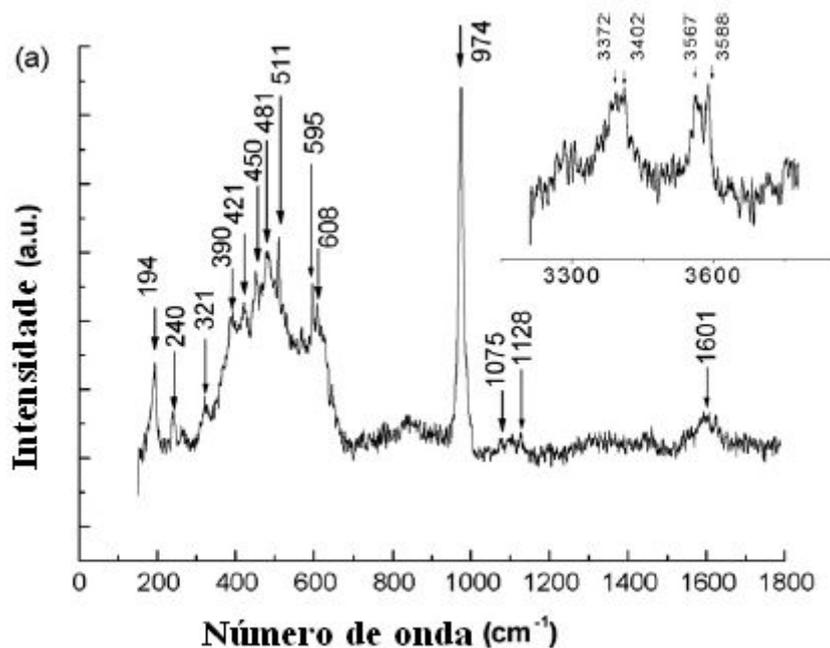
	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
<b>FG-1</b>	69,34	3,72	0,03	16,64	0,49	6,16	0,53
<b>FG-2</b>	72,33	3,30	0,10	15,74	0,48	4,95	0,45
<b>FG-3</b>	48,47	1,41	0,51	42,82	1,75	3,33	0,29
<b>FG-4</b>	19,73	0,41	0,42	71,98	2,81	2,89	0,11

Adaptado de Chiavari *et al.* (2007)

Além disso, o aumento da concentração de estanho na pátina em camadas mais afastadas do substrato vai ao encontro dos dados verificados por Robbiola (1992), enquanto maiores concentrações de cloreto, cuja permanência se dá próximo do substrato, está de acordo com o observado por Opila (1987).

As frações foram analisadas por espectroscopia Raman, onde foi verificado apenas presença de brochantita na fração FG1, conforme mostra a figura 18, estando de acordo com a literatura consultada (Bouchard *et al.* 2001). A sobreposição de bandas entre 400 e 600  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos sinais provenientes de óxido de estanho nanocristalino, da ordem de 4,5 nm. Para a amostra FG3 foi encontrado apenas óxido de estanho, de baixa cristalinidade, além de pequenas quantidades de brochantita, indicadas pela autora com base na banda em 974  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 18: Espectro Raman de amostra FG1



Adaptado de Chiavari *et al.* (2007)

Dados obtidos por voltametria cíclica da fração FG1, em solução de sulfato de sódio 1 g/L acidificada a pH 2, revelam oxidação de cobre (I) identificado como um único pico, indicando sua dissolução no meio. Foi identificado por redox atribuído a  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  em potenciais de -540 mV e -350 mV, persistente mesmo após sete ciclos nesta solução agressiva. A robustez verificada para os óxidos de estanho explica seu acúmulo na superfície, resistindo à erosão, pH baixo e íons agressivos.

Associado aos estudos sobre a corrosão pura do substrato, estão os ensaios que simulam, em meio laboratorial, condições em que se encontra o artefato em bronze exposto ao ar livre. Bernardi (2008) dá início a essa discussão, onde investiga a corrosão de cupons de bronze quaternário (C83600) em ensaios de imersão cíclica, em meios compostos de chuva sintética e natural. Os ciclos consistiram em 50 min em imersão e 10 min em secagem, em aparato próprio para esse teste, durante 40 dias. Não foram encontradas diferenças significativas entre os dois meios, com exceção do chumbo, que obteve maior dissolução em chuva natural, atribuído a estabilização de cátions por impurezas orgânicas. Não foi encontrado Sn dissolvido nos meios, mesmo em análise por absorção atômica por forno de grafite (GF-AAS), cujo limite de detecção é da ordem de 1 ppb, fato que reforça a condição refratária

dos óxidos de estanho sobre a superfície metálica. A autora verifica, em análise de MEV/EDS da liga nua, a presença de áreas ricas em zinco ao redor dos precipitados de chumbo. O objetivo desse experimento era mimetizar a condição de chuva estagnada em patrimônio, porém com mergulho de toda a peça em solução, possivelmente redissolvendo produtos e prejudicando a caracterização superficial.

Em estudo subsequente, Bernardi (2009) avalia a corrosão produzida em ensaio de gotejamento sobre cupons de bronze quaternário, utilizando chuva sintética. O sistema é mostrado na figura 19. Após entrar em contato com o cupom, disposto a 45°, a solução é recolhida e posteriormente analisada por absorção atômica. A taxa de gotejamento foi de 57 mL/h, a uma altura de 2,5 cm, por até trinta dias. Foram realizadas análises de superfície como microscopia óptica e de varredura, além de XRD, EDS e Raman.

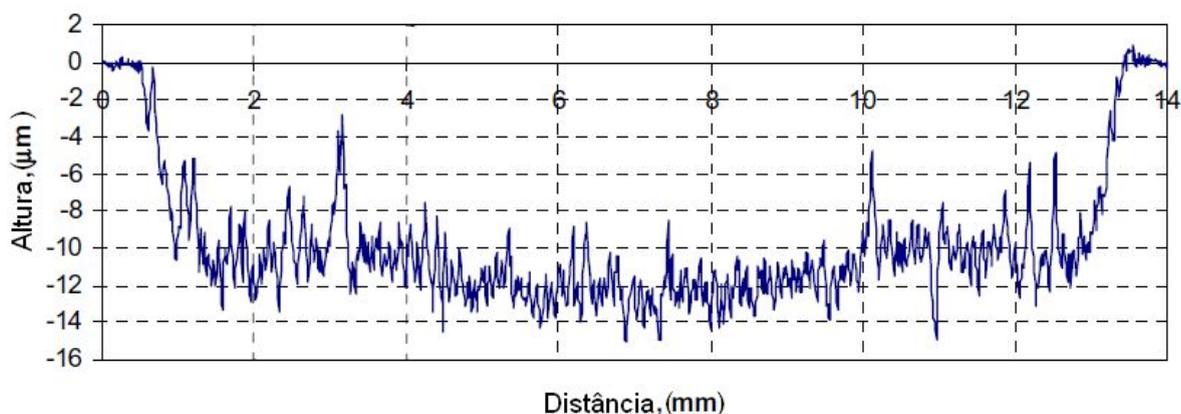
Figura 19: Dispositivo construído para ensaio de gotejamento sobre amostra de bronze



Adaptado de Bernardi (2009)

É possível observar severa erosão do substrato metálico, com penetração em torno de 14  $\mu\text{m}$ , como mostrado pela perfilometria de contato na figura 20. O raio da ponteira utilizada foi de 5  $\mu\text{m}$ .

Figura 20: Perfilometria de contato, realizada em amostra após 30 dias de ensaio



Adaptado de Bernardi *et al.* (2009)

As áreas de maior altitude são atribuídas a deposição de óxidos de estanho, enquanto as zonas baixas apresentam compostos ricos em cobre, formações não-homogêneas relacionadas com a microestrutura do bronze fundido. É importante destacar que a penetração do feixe de elétrons técnica de EDS atinge profundidade da ordem de micrômetros e para camadas finas de corrosão pode haver contribuição do substrato metálico subjacente. Com base nas imagens de MEV e mapeamento de raios-x de seção transversal, a autora destaca corrosão preferencial de áreas entre o centro e a borda da dendrita, de forma localizada. Deve-se considerar possível destruição parcial da camada de corrosão no processo de produção da seção transversal, visto que o método utilizado para tal não foi informado no trabalho e não é trivial ao se tratar de camadas muito finas de material geralmente muito duro e frágil.

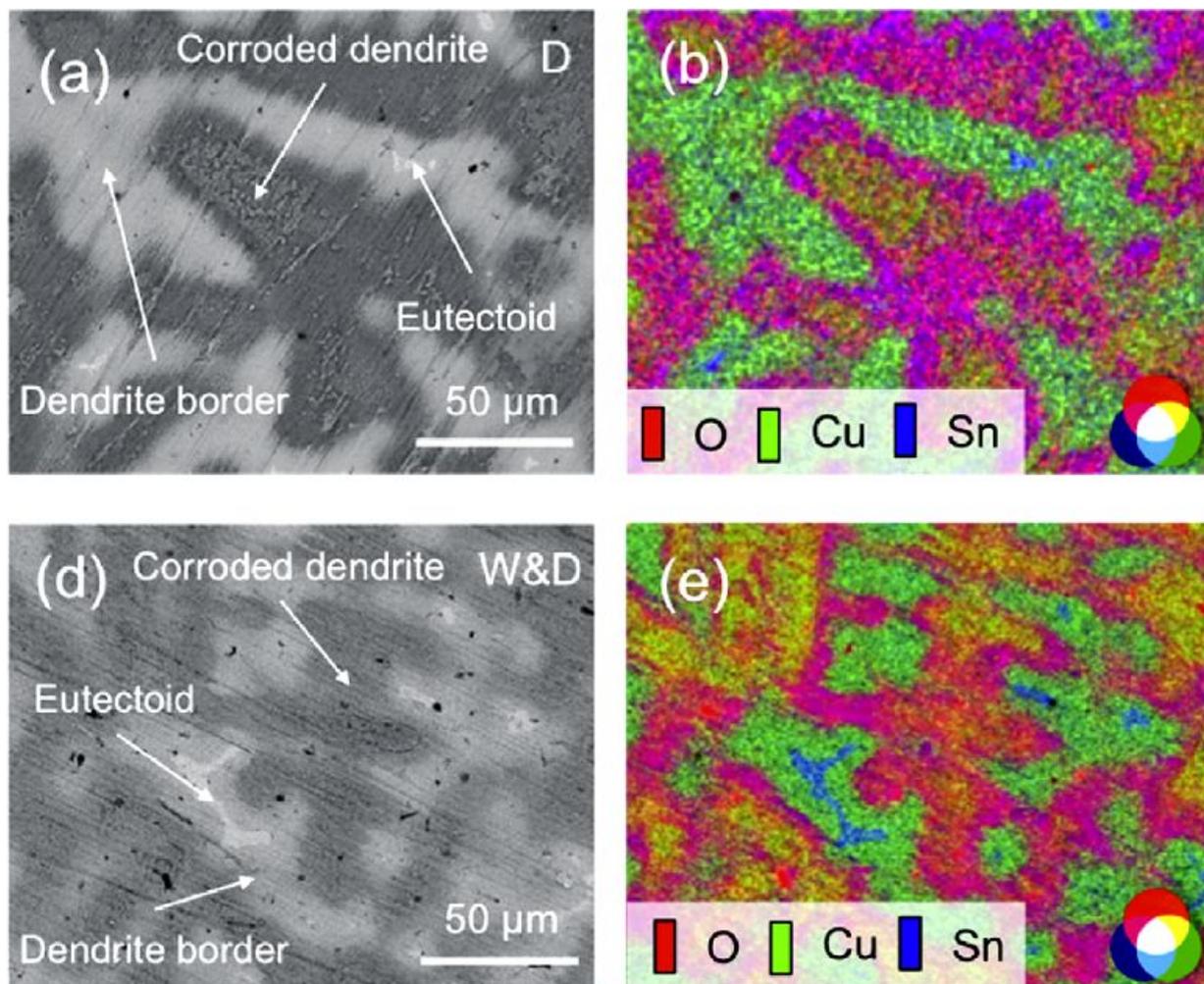
As imagens superficiais e de seção transversal apontam para agregação preferencial de óxidos de estanho nas proximidades das zonas interdendríticas. É possível verificar a presença de dendrita formada sob fenômeno de *coring*, na região central do mapeamento em estanho, com decréscimo desse constituinte em região interna. Além disso, zona de intenso sinal de zinco é encontrada em torno de glóbulos de chumbo, caracterizado posteriormente como sulfeto de zinco, por Raman. Análises da composição superficial ao longo de vários tempos de ensaio, por EDS, resultaram em razão Cu/Sn decrescente com o tempo de ensaio, com valores

de 10,4; 5,10 e 0,42 para 1, 7 e 30 dias, respectivamente. A análise da lixívia vai ao encontro do observado por Bernardi *et al.* (2008), com estanho abaixo do limite de detecção (1,2 ppb), mas observou taxas de dissolução de chumbo inicialmente altas, em detrimento de cobre e zinco, cujas taxas aumentaram até um platô ao longo dos ensaios. A autora atribui a dissolução observada à conjugação de dois fenômenos: distribuição de chumbo na superfície durante a preparação metalográfica, corroborado pela baixa dureza, e corrosão preferencial desse, hipotetizando seu comportamento como ânodo de sacrifício. Por fim, a autora considera o ensaio como efetivo método de envelhecimento, com equivalência de 1,5 anos de envelhecimento por dia de ensaio, com base nos dados de de dissolução obtidos do lixiviado. Porém, é importante ressaltar a importância de que a avaliação do método de envelhecimento seja realizada com base em dados obtidos da superfície agredida, uma vez que o objetivo maior nesse tipo de método seja de reproduzir, com boa semelhança, a superfície agredida de obras reais. Nesse sentido, é plausível indicar, em um primeiro momento, o crescimento de filme de óxido de estanho como marcador comparativo para a corrosão da superfície de bronze quaternário.

O método de ciclos de molhagem e secagem foi mais uma vez explorado em Chiavari *et al.* (2010). Neste trabalho, o tempo de imersão praticado foi de 20 min, com tempo de secagem de 40 min, totalizando ciclos de 1 h. O efeito da renovação regular da solução de imersão em ensaio de maior duração, de até 8 semanas também foi verificado. Ao longo dos ensaios, foi observado aumento do pH, indicador da reação catódica de redução do oxigênio, em ambos os ensaios, tendendo ao valor neutro. Os resultados de composição obtidos por EDS revelaram comportamento anômalo, principalmente em relação a chumbo e estanho, sendo atribuídos a contribuição do substrato metálico, visto que nenhuma camada de produtos de corrosão superou 1  $\mu\text{m}$ . Os resultados da análise das soluções, realizados por absorção atômica, estão de acordo com os estudos anteriores, com dissolução constante de cobre e zinco. O método de ciclos de molhagem e secagem proposto, cuja execução consiste em mergulho cíclico da amostra na solução de chuva sintética, desconsidera fenômenos importantes, já apontados por Graedel (1987c), como concentração de eletrólitos na superfície a cada subsequente evaporação. Diante disso, parece apropriado pensar em deposição de solução na forma de aerossol fino em superfície horizontal, evitando o efeito de escoamento que caracteriza o ensaio de gotejamento.

Em investigação mais profunda, Masi *et al.* (2017) ocupa-se da comparação entre os métodos de gotejamento e ciclos de molhagem e secagem (W&D), além de produzir mais dados importantes para o entendimento da corrosão na liga quaternária. Nos ensaios empregados, o método de gotejamento previu tempos de secagem de 12h, intercalados, até completar 74 dias. O método de molhagem e secagem manteve-se idêntico ao empregado em Chiavari *et al.* (2010). As superfícies examinadas por MEV e mapeadas por raios-x são mostradas na figura 21. As regiões em cinza escuro denotam as partes internas das dendritas, empobrecidas em estanho e de corrosão preferencial, com esperada lixiviação do cobre solúvel e deposição de óxidos de estanho, evidenciado pelos sinais mistos de cobre e oxigênio, mostrados em rosa no mapeamento. Aqui é possível observar diferenças com relação a deposição de compostos de cobre e lixiviação, indicado pela maior frequência de sinais mistos de cobre e oxigênio, em amarelo, no mapeamento do método de molhagem e secagem. As regiões cinza claro no MEV coincidem com as regiões verdes no mapeamento, denotando as bordas das dendritas, mais concentradas em estanho devido ao efeito de *coring*, com poucos sinais aparentes de corrosão. A região eutetóide é mostrada em branco no MEV e azul claro no mapeamento.

Figura 21: Imagens de MEV e mapas de intensidade por raios-x de amostra envelhecida por (a, b) gotejamento, e (d, e) ciclos de molhagem e secagem



Adaptado de Masi *et al* (2017)

O comportamento observado das diferentes zonas da microestrutura é amparado pela tabela 5. Verifica-se menor corrosão nas bordas das dendritas, manifestado pela baixa concentração de oxigênio. O interior das dendritas apresenta maior teor de oxigênio, decrescente com o distanciamento do centro, evidenciando mais uma vez o gradiente de concentração de estanho, cuja diferença de deposição está em evidência na tabela. Coerente com a natureza do método proposto, é observado maior severidade para o gotejamento, em relação ao ciclo W&D.

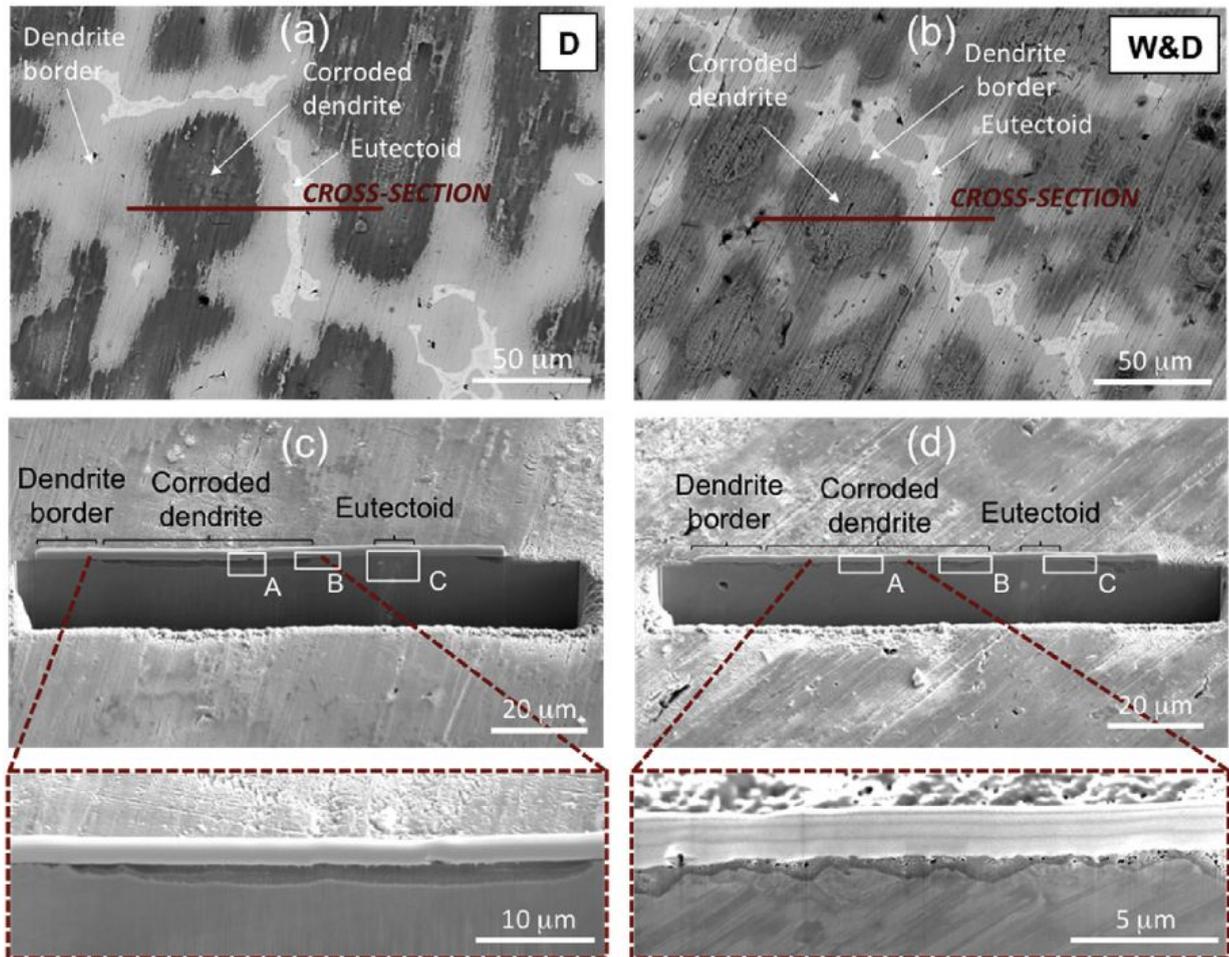
Tabela 5: Composição química média da superfície envelhecida, dados obtidos por EDS.

at%	O	Cu	Zn	Sn	Cu/Sn
Borda da dendrita, próxima do eutetóide					
Gotejamento	11 ± 4	80 ± 4.0	2.6 ± 0.2	6.6 ± 0.3	12.1
Ciclo M&S	14.7 ± 0.5	76.4 ± 0.3	2.3 ± 0.1	6.5 ± 0.1	11.8
Dendrita corroída, parte externa					
Gotejamento	60 ± 1	31 ± 2	0.6 ± 0.1	7.5 ± 0.7	4.1
Ciclo M&S	54 ± 3	37 ± 3	0.4 ± 0.1	7.1 ± 0.1	5.2
Dendrita corroída, parte central					
Gotejamento	48 ± 3	46 ± 4	1.1 ± 0.3	4.5 ± 0.4	10
Ciclo M&S	39 ± 5	55 ± 5	0.9 ± 0.4	3.6 ± 0.4	15.3

Adaptado de Masi *et al.* (2017)

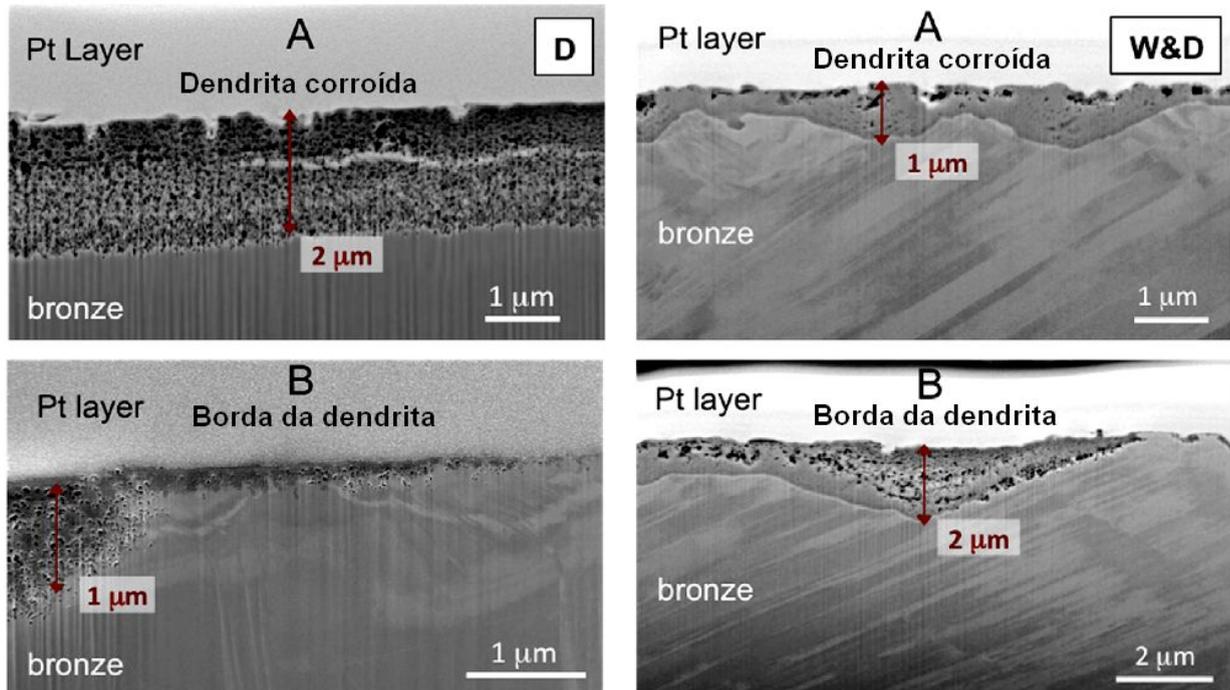
Os dados encontrados para gotejamento destoam do entendimento em Bernardi *et al.* (2009), que propôs corrosão localizada entre o centro e as bordas das dendritas, mas ajudam a explicar o encontrado no mapeamento da superfície naquele trabalho, onde efetivamente as zonas ricas em cobre representam as áreas de borda e interdendríticas, que sofreram pouca corrosão, enquanto as zonas ricas em estanho denotam as zonas anódicas e centrais da dendrita, que fornecem sinais de estanho devido a deposição dos óxidos, em relevo. Foram produzidas imagens de MEV de seção transversal produzida através de pulverização por feixe de íons focalizado (FIB Milling), que são mostrados nas figuras 22, 23 e 24. As linhas vermelhas indicam o local da seção transversal examinada. Foi observado, para método de gotejamento, clara corrosão preferencial do interior das dendritas, de aspecto regular, com lixiviação de cobre e deposição da estrutura de óxidos de estanho, concretizando as hipóteses construídas em estudos progressos, com zonas de borda de dendrita apresentando baixo ataque e zona eutetóide apresentando filme de óxidos de estanho, segundo a autora, na ordem de nanômetros. A corrosão constatada assemelha-se bem ao regime por par galvânico, com zona anódica associada ao interior das dendritas e zona catódica associada às zonas ricas em estanho, sobretudo a região interdendrítica eutetóide. As observações feitas nas imagens de MEV com relação ao método de gotejamento encontram apoio nos dados de mapeamento por raios-x e quantificação superficial EDS.

Figura 22: Imagens de MEV objetivando as seções transversais examinadas, amostras de gotejamento (esquerda) e amostras de ciclo molhagem e secagem (direita)



Adaptado de Masi *et al.* (2017)

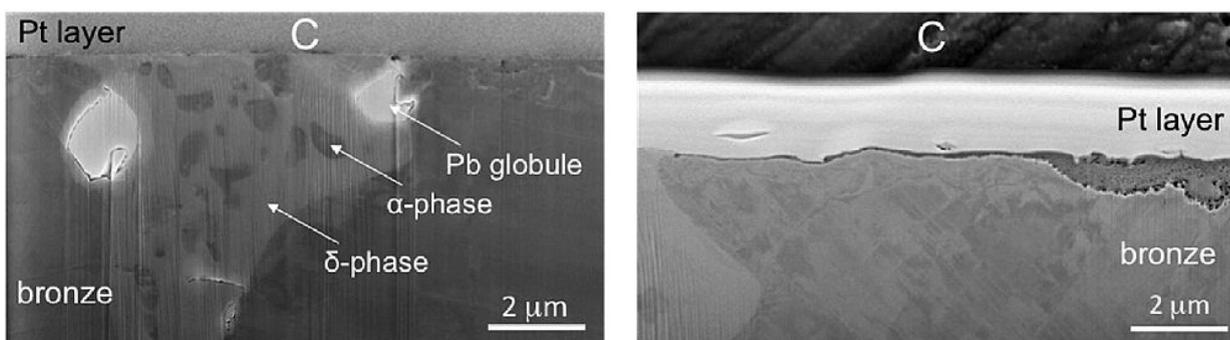
Figura 23: Imagens de MEV de seção transversal de (A) centro da dendrita, (B) borda da dendrita, para método de gotejamento (esquerda) e ciclo molhagem e secagem (direita).



Adaptado de Masi *et al.* (2017)

Ao observar as imagens de seção transversal para o método de ciclos de molhagem e secagem, de maneira geral, foi observada corrosão irregular da superfície. Além da corrosão no interior da dendrita, observa-se corrosão também na região de borda, de mesma ordem da corrosão interior para o método de gotejamento, além de corrosão da região eutetóide.

Figura 24: Imagem de MEV de seção transversal da região eutetóide, amostra de gotejamento (esquerda) e ciclo molhagem e secagem (direita)



Adaptado de Masi *et al.* (2017)

A autora atribui o comportamento observado à convergência de pontos de corrosão localizada, como as ilhas de fase  $\alpha$  banhadas por fase  $\delta$ . Todavia, a corrosão nas zonas de maior concentração de estanho encontrada é inesperada e certamente reflete particularidades do método cíclico de molhagem e secagem, ainda a serem planificadas. Apesar de destoantes da ideia de um único comportamento corrosivo na superfície, ambos os métodos contribuem para o entendimento do processo de corrosão atmosférica do bronze exposto, onde os efeitos de erosão por gotejamento e represamento de chuva acontecem simultaneamente, resultando na desfiguração estética observada.

Nas obras reais, para tempos de exposição longos, o processo corrosivo aparenta ser generalizado, ou seja, é esperada oxidação mesmo das zonas catódicas expostas através de mecanismo específico, cuja manifestação pode ajudar a explicar o observado no método de envelhecimento por ciclos de molhagem e secagem. O trabalho também confirma, em ambos os métodos, a porosidade do filme de óxidos de estanho, além da permanência de cloretos na região de interface metal/pátina, cujo papel no processo corrosivo encontra respaldo, por analogia, em processo cíclico descrito para bronzes arqueológicos. O trabalho dá continuidade aos estudos da corrosão do bronze sob ambos os métodos utilizados, sendo candidatos a compor processo padronizado para produção de superfícies envelhecidas, simulando bronze exposto ao ar livre, norteado pelas boas práticas de pesquisa em engenharia modernas.

#### **4.4.1 Reflexões finais sobre os estudos atuais**

Os estudos selecionados, representativos do interesse em caracterizar a corrosão pura com vistas ao bronze quaternário exposto ao ar livre, resgatam a atenção dada ao substrato, encontrada nos estudos da década de 80 e 90, como em Graedel *et al.* e Strandberg *et al.*, aqui procurando relações entre a microestrutura e severidade da corrosão. Nesse sentido, os ensaios realizados ocuparam-se da avaliação de diferentes métodos de envelhecimento artificial das amostras, a fim de acessar informações importantes sobre a corrosão do substrato. O método de gotejamento produzido foi eficaz em reproduzir condições de erosão inicialmente instaladas nos monumentos, reproduzindo a superfície lixiviada pela chuva e seus efeitos superficiais. Com respeito ao substrato metálico, foi verificado comportamento determinado pelo fenômeno de microsegregação e *coring*, apresentando gradiente de concentração de estanho ao longo da dendrita, atingindo seu máximo no espaço interdendrítico. Para superfícies já envelhecidas, que

apresentam redissolução de hidróxidos de cobre na forma de listras (*streaks*), como comumente observado em obras reais, ainda há espaço para desenvolvimento do método. Já o método de ciclos de molhagem e secagem, com o intuito de simular chuva represada, apesar de negligenciar processos importantes já hipotetizados em outros estudos, também produziu resultados importantes, principalmente quando comparado ao gotejamento, indicando o comportamento diverso em relação à corrosão, como é encontrado em obras reais. Nele, os produtos de corrosão mais solúveis são ciclicamente redissolvidos na solução, diferentemente do esperado em amostra real, onde se mantém na superfície e são redissolvidos sobre ela a cada evento de chuva. De qualquer maneira, o método de ciclos produziu corrosão em zonas catódicas, por vias ainda desconhecidas, cuja investigação certamente contribuiria tanto para o entendimento da corrosão quanto para o melhor desenvolvimento de métodos de envelhecimento e, eventualmente métodos efetivos de conservação. Não foi encontrado dissolução de estanho, em nenhum método verificado, indicando que todo o estanho oxidado se mantém na superfície. A sua aplicação como marcador da severidade de corrosão e lixívia, quando normalizado pelo teor de estanho da amostra avaliada, parece uma abordagem promissora, a fim de comparação. Quanto ao entendimento sobre a relação entre as zonas anódicas e catódicas na liga de bronze quaternário ainda resta espaço para exploração, com aplicação de técnicas como varredura com eletrodo vibratório (SVET), como em Simões *et al.* (2007) em um sistema ferro-zinco, a fim de examinar as correntes locais desenvolvidas entre as zonas. Por fim, observou-se, nos últimos anos, uma diminuição do número de publicações referentes à pesquisa básica em corrosão do bronze. Isto pode ser explicado pelo maior interesse dos trabalhos envolvendo bronze patrimonial em ciência aplicada, ocupando-se do desenvolvimento de inibidores e revestimentos, em detrimento de investigações da corrosão pura, que visam a descrição de mecanismos de corrosão, escopo deste trabalho.

## 5 REFLEXÕES FINAIS E CONCLUSÃO

A corrosão atmosférica do patrimônio exposto é complexa e apresenta grande número de variáveis que influenciam no seu processo. O desenvolvimento da pesquisa, ao longo do século até a atualidade, tramitou por diversas perspectivas: avaliação dos fatores atmosféricos, como chuva ácida e gases nocivos; examinação das camadas de corrosão formadas (pátinas) e sua composição; e análise da constituição microestrutural do substrato metálico. A convergência dessas frentes resulta no entendimento atual sobre a corrosão do bronze exposto ao ar livre, cujo desenvolvimento prossegue com a exploração de métodos de envelhecimento artificial, a fim de reproduzir a superfície real do patrimônio.

O conhecimento acumulado referente à corrosão do patrimônio histórico em bronze, cuja trajetória foi objeto de pesquisa desta revisão, foi construído sob diversos olhares. Os estudos partem de cobre puro, pois pensava-se que os resultados poderiam ser estendidos, por analogia, para ligas com alta concentração em cobre. Porém verificou-se rapidamente a importância dos constituintes da liga, responsáveis por mudanças profundas em microestrutura e resistência à corrosão. Essa trajetória química e metalúrgica se une, em determinado momento, ao interesse público de conservação e restauração de bens culturais, historicamente guiados pelo empirismo das práticas artesãs. A adoção de um enfoque multidisciplinar mostrou-se como passo importante no desenvolvimento, aprimoramento e substituição das técnicas usuais de conservação e restauração, constituindo as bases da pesquisa do patrimônio em bronze. O papel da pesquisa básica, nesse contexto, é de aprofundar o conhecimento sobre as circunstâncias em que o patrimônio corrói, suas causas e consequências, além de técnicas que permitam acessar mais dados, construindo, assim, alicerces sólidos para o desenvolvimento de ciência aplicada.

Nesse sentido, a investigação dessa trajetória aponta lacunas de conhecimento que foram pouco ou nada preenchidas. Os efeitos de deposição a seco (*dry depositions*), como sugerido em Graedel *et al.* (1987a), Opila (1987) e Strandberg (1997a), caracterizados pela carga orgânica e inorgânica depositada sobre a pátina, tem papel sugerido de represamento de umidade e acúmulo de íons. Sua relação, na forma de incrustações, com as zonas catódicas não é bem entendida. Destaca-se também a análise e realização de ensaios em amostras fundidas (*chill-casted*), onde a microestrutura produzida em arrefecimento rápido é caracterizada pela alta microsegregação superficial, em detrimento de camadas mais internas, que resfriam

lentamente. Nos estudos de bronze quaternário, com exceção daqueles cujo objeto foi obra exposta, foram utilizadas chapas industrializadas, para conveniência dos testes. Dessa forma, há espaço para ensaio comparativo entre amostras fundidas (*as-casted*) e usinadas mecanicamente. Ainda considerando aspectos do substrato, mostra-se importante a investigação do comportamento local da liga nua, utilizando-se de técnicas de análise localizadas, tendo em vista não só o desenvolvimento de áreas catódicas e anódicas pelo gradiente de concentração de estanho, mas também devido à atuação das ilhas de chumbo como ânodos de sacrifício, como sugerido por Chiavari *et al.* (2010). Por fim, em caráter aplicado, sugere-se a investigação do uso de proteção catódica nas obras expostas, seja por corrente impressa ou por ânodo de sacrifício, comumente utilizada na proteção de tubulação, cercamentos e outros metais expostos. Menções à sua utilização em proteção do patrimônio em bronze não foram encontradas.

Tendo em vista a tendência observada nos estudos publicados nos últimos anos, parece improvável a repetição de exposição de corpos de prova ao ar livre por longo tempo, como encontrado em Holm (1982) e Costas (1982), tanto quanto improvável a análise destrutiva de peças reais, prevenida pelos seus altos valores estéticos e culturais. Nesse contexto, destaca-se o desenvolvimento de ensaios de corrosão acelerada, tendo em vista o patrimônio externo e suas particularidades, como uma direção importante dos estudos atuais.

Por fim, a despeito de todo o conhecimento desenvolvido com respeito a corrosão pura do bronze em patrimônio cultural, este ramo ainda carece de pesquisa, tanto básica, como levantada ao longo do trabalho, mas também aplicada, com intuito de desenvolver métodos eficientes de conservação e proteção das obras expostas ao ar livre.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J.R.; MERZ, A.R. "Hygroscopicity of Fertilizer Materials and Mixtures". **Industrial and Engineering Chemistry**. 21 (4): 305–307, 1929

BERNARDI, E.; CHIAVARI, C.; LENZA, B.; MARTINI, C.; MORSELLI, F.; OSPITALI, L.; ROBBIOLA, L. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain. **Corrosion Science**, vol. 51, pg 159–170. 2009.

BERNARDI, E.; CHIAVARI, C.; MARTINI, C.; MORSELLI, L. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: An evaluation of the dissolution rate of the alloying elements. **Applied Physics A** 92, pg. 83–89. 2008.

BOUCHARD, M.; SMITH, D. C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. **Spectrochim. Acta, Part A** 59 pg. 2247-2266. 2003.

BRUNORO, G.; LAGUZZI, G; LUVIDI, L.; CHIAVARI, C. Corrosion evaluation of artificially aged 6 wt-% tin bronze, **British Corrosion Journal**, 36:3, 227-232, 2001

BULLARD, E., LOVELL, B., & DEACON, G. The Effect of World War II on the Development of Knowledge in the Physical Sciences. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, 342(1631), 519-536, 1975

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.; Applications and Processing of Metal Alloys, in **Materials science and engineering: An introduction**. 8 ed. United States. John Wiley & Sons inc, 2010. pg 391-449.

CHIAVARI, C.; BERNARDI, E.; MARTINI, C.; PASSARINI, F.; OSPITALI, L.; ROBBIOLA, L. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The action of stagnant rain water. **Corrosion Science**, vol. 52, pg. 3002–3010, 2010.

CHIAVARI, C.; RAHMOUNI, K.; TAKENOUTI, H.; JOIRET, S.; VERMAUT, P.; ROBBIOLO, L. Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. **Electrochimica Acta**, 52, pg. 7760–7769. 2007.

COSTAS, L. P., Atmospheric Corrosion of Copper Alloys Exposed for 15 to 20 Years, **Atmospheric Corrosion of Metals**. ASTM STP 767. S. W. Dean, Jr., and E. C. Rhea, Eds., American Society for Testing and Materials, pp. 106-115, 1982

DILLMANN, P.; WATKINSON, D.; ANGELINI, E.; ADRIAENS, A. **Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts**; Woodhead Publishing Limited, 2013

FRANEY, J. P. Metallographic studies of the copper patina formed in the atmosphere. **Corrosion Science** vol. 27, Issue 7, pg. 659-668, 1987

GRAEDEL, T. E. Copper patinas formed in the atmosphere—II. A qualitative assessment of mechanisms. **Corrosion Science** vol. 27, Issue 7, pg. 721-740, 1987b

GRAEDEL, T. E. Copper patinas formed in the atmosphere—III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area. **Corrosion Science** vol. 27, Issue 7, pg. 741-769, 1987c

GRAEDEL, T. E., NASSAU, K., FRANEY, F. P. Copper patinas formed in the atmosphere—I. Introduction. **Corrosion Science** vol. 27, Issue 7, pg. 639-657, 1987a

GULLMAN, J.; TÖRNBLÖM, M. **Bronze Sculpture - Its Making and Unmaking**: A Study of Outdoor Bronze Sculpture Conservation. 1 ed. Stockholm, The Central Board of National Antiquities, 1994, 185 p.

HOLM, R., MATTSSON, E., Atmospheric Corrosion Tests of Copper and Copper Alloys in Sweden—16-Year Results, **Atmospheric Corrosion of Metals**, ASTM STP 767, S. W. Dean, Jr., and E. C. Rhea, Eds., American Society for Testing and Materials, pp. 85-105, 1982

HUDSON, J. C. Third (experimental) report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non-Ferrous Metals Research Association), **Transactions of the Faraday Society**, London, 25, 177-252, 1929

LIVINGSTON, R. A. Influence of the environment on the patina of the Statue of Liberty. **Environmental Science & Technology** 25 (8), 1400-1408, 1991.

LOWENTHAL, D. **The Past Is a Foreign Country - Revisited**, Revised and updated edition.; Cambridge University Press: Cambridge, 2013

MASI, G.; ESVAN, J.; JOSSE, C.; CHIAVARI, C.; BERNARDI, E.; MARTINI, C.; BIGNOZZI, M. C.; GARTNER, N.; KOSEC, T.; ROBBIOLA, L. Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 200, pg. 308-321, 2017.

MATYI, R.; BABOIAN, R. An X-Ray Diffraction Analysis of the Patina of the Statue of Liberty. **Powder Diffraction**, vol. 1, issue 4, 299-304, 1986.

MEAKIN, J. D.; AMES, D. L.; DOLSKE, D. A. Degradation of Monumental Bronzes. **Atmospheric Environment**. Part B. Urban Atmosphere. Vol. 26, Issue 2, pg. 207-215. 1992.

NASSAU, K.; GALLAGHER, P. K.; MILLER, A. E.; GRAEDEL, T. E.; The characterization of patina components by x-ray diffraction and evolved gas analysis. **Corrosion Science** vol. 27, Issue 7, pg. 669-684, 1987a.

NASSAU, K.; MILLER, A. E.; GRAEDEL, T. E.; The reaction of simulated rain with copper, copper patina and some copper compounds. **Corrosion Science** vol. 27, Issue 7, pg. 703-719, 1987b.

OPILA, R. L. Copper patinas: an investigation by Auger electron spectroscopy. **Corrosion Science** vol. 27, Issue 7, pg. 685-694, 1987

ROBBIOLA, L.; FIAUD, C.; PENNEC, S.; New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation. *In*: **ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION**, 10th meeting, Aug 1993. Washington DC, United States. pp. 796-802.

SCOTT, D. The microstructure of tin bronzes. In **Metallography and microstructure of ancient and historic metals**, The Getty Conservation Institute, J. Paul Getty Trust, 1991, pg. 25-29

SIMÕES, A. M.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell. **Corrosion Science**, vol. 49, pg. 726–739, 2007.

SOUGRATI, M. T.; JOUEN, S.; HANNOYER, B.; BARBIER, A. A study of Copper and Copper alloys runoff in urban atmosphere. **Copper 2006: better properties for innovative products**. Compiègne, France, Sept 12–15. 2006.

STEVENSON, C. E. T. New Description of Box for Holding Thermometers. **Journal of Scottish Meteorological Society**. 1: 122, 1864.

STRANDBERG, H. **Perspectives on Bronze Sculpture Conservation: Modelling Copper and Bronze Corrosion**, Tese de doutorado, Göteborgs Universitet, Göteborgs, Suécia, 1997a

STRANDBERG, H. Reactions of copper patina compounds - I. Influence of some air pollutants. **Atmospheric Environment** Vol. 32, No. 20, pg. 3511-3520, 1998.

STRANDBERG, H.; JOHANSSON, L. G.; LINDQVIST, O. The atmospheric corrosion of statue bronzes exposed to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Materials and Corrosion** vol. 48, pg. 721 -730, 1997b.

TRACY, A. Effect of Natural Atmospheres on Copper Alloys: 20-Year Test, in **Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-Ferrous Metals**, edited by Committee B-3 (West Conshohocken, PA: ASTM International, 10.1520/STP44085S), 76, 1956

VERNON, W. H. J. First (experimental) report to the atmospheric corrosion research committee (of the british non-ferrous metals research association). **Transactions of the Faraday Society** Londres, vol. 19, 839-845, 1924

VERNON, W. H. J. A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. **Transactions of the Faraday Society**, London, 27 255-277, 1931

VERNON, W. H. J. Second experimental report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non-Ferrous Metals Research Association), **Transactions of the Faraday Society**, London, 23, 113-183, 1927

VERNON, W. H. J. The open air corrosion of copper: Part III - The artificial production of green patina. **Journal of the Institute of Metals**, London, 49, 153-163, 1932

VERNON, W. H. J. The open air corrosion of copper: Part II - A chemical study of the surface patina. **Journal of the Institute of Metals**, London, 42, 181-194, 1929

WALDMAN, J. M. *et al.* Chemical Composition of Acid Fog. **Science** 12, vol. 218, Issue 4573, pg. 677-680, 1982.

WEIL, P. D. **The conservation of outdoor bronze sculpture: A review of modern theory and practice.** AIC Preprints, San Francisco 129-140, 1980

WEIL, P. D.; GASPAR, P.; GULBRANSEN, L.; LINDBERG, R.; ZIMMERMAN, D. The corrosive deterioration of outdoor bronze sculpture. **Studies in Conservation**, vol. 27. pg. 130-134. 1982