



MINISTÉRIO DO EQUIPAMENTO, DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

# Laboratório Nacional de Engenharia Civil

**DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO  
NA ESTÁTUA DE D. PEDRO IV  
NO PORTO**

RELATÓRIO 302/96 — NQ/DMC

**DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO NA ESTÁTUA DE D. PEDRO IV NO PORTO**

**CORROSION DIAGNOSIS ON D. PEDRO IV STATUE IN OPORTO**

**DIAGNOSTIQUE DE LA CORROSION DANS LA STATUE DE D. PEDRO IV  
AU PORTO**

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. CORROSÃO EM ESTÁTUAS DE LIGA DE COBRE .....	1
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE LIMPEZA E CONSERVAÇÃO DE ESTÁTUAS DE LIGA DE COBRE .....	4
4. AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EXISTENTE .....	6
4.1 Observações <i>in situ</i> .....	6
4.2 Colheita de amostras .....	17
4.3 Caracterização da liga de cobre .....	18
4.4 Caracterização química e mineralógica dos produtos de corrosão .....	19
5 - CONCLUSÕES .....	21
5.1 Estado de corrosão .....	21
5.1 Sugestões para a conservação .....	21
BIBLIOGRAFIA .....	23

## ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO I - Aspecto visual da patina dos locais de amostragem . . . . .	18
QUADRO II - Composição química da liga (em %) obtida por análise MEV- AXDE . . . . .	18
QUADRO III - Resultado da análise mineralógica por DRX . . . . .	20

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.1 - Estátua de D. Pedro IV . . . . .	6
Fig.2 - Aspecto geral da estátua de D. Pedro IV . . . . .	8
Fig.3 - Patina verde nas zonas mais expostas e película castanha-ferruginosa nas zonas mais cobertas e recantos . . . . .	8
Fig.4 - Predominância da patina verde contínua na parte superior do corpo do D. Pedro IV (lado nascente) . . . . .	9
Fig.5 - Diferentes aspectos da patina verde nas zonas mais expostas da gola, mão e rédea. Nas zonas mais protegidas observa-se a película castanha ferruginosa . . . . .	10
Fig.6 - Pormenor da patina verde de cor intensa, na mão direita . . . . .	11
Fig.7 - Patina verde e escorrimentos verdes sobre a patina cinzenta na pata traseira esquerda do cavalo . . . . .	11
Fig.8 - Pormenor das patinas verde e cinzenta . . . . .	12
Fig.9 - Escorrimentos de patina verde sobre a cinzenta na pata dianteira direita do cavalo . . . . .	12
Fig.10 - Uniões das chapas onde predomina a patina verde . . . . .	13
Fig.11 - Mancha verde no pedestal . . . . .	13
Fig.12 - Pormenor da patina verde mais amarelada, entre a orelha e a crina . . . . .	14
Fig.13 - Pormenor da película castanha-ferruginosa sobre o dorso do cavalo . . . . .	14
Fig.14 - Patina verde sob a película castanha-ferruginosa e escorrimentos provocados pelos dejectos dos pombos . . . . .	15
Fig.15 - Dejectos dos pombos com escorrimentos e película castanha-ferruginosa . . . . .	16

Fig.16 - Painel lateral nascente. Patina castanho escuro e pequenas manchas verdes . . .	16
Fig.17 - Localização das amostras colhidas no monumento a D. Pedro IV . . . . .	17
Fig.18 - Percentagens relativas dos diferentes elementos químicos existentes nas amostras de produtos de corrosão. Cu - cobre; Sn - estanho; Zn - zinco; Pb - chumbo; S - enxofre; Cl - cloro; O - oxigénio; outros - alumínio, silício, cálcio, magnésio, potássio, fósforo. . .	19

# DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO NA ESTÁTUA DE D. PEDRO IV NO PORTO

## 1. INTRODUÇÃO

A Câmara Municipal do Porto, através do seu Departamento de Museus e Património Cultural solicitou ao LNEC a elaboração de um estudo para diagnóstico da corrosão na estátua de D. Pedro IV, situada na Praça da Liberdade na cidade do Porto, com vista a fornecer elementos técnicos que permitam avaliar a necessidade e a extensão de trabalhos futuros de conservação e restauro. Para tal foi efectuada uma visita à estátua por técnicos do LNEC acompanhados da Dr.<sup>a</sup> Maria Augusta e de outros funcionários da CM do Porto, durante a qual se procedeu à inspecção visual, ao registo fotográfico e à recolha de amostras da liga metálica e dos produtos de corrosão para posterior caracterização em laboratório.

A CM do Porto forneceu ainda elementos adicionais relativos à idade e constituição da estátua e o relatório de um estudo anterior.

No presente relatório, após algumas considerações sobre corrosão de estátuas de ligas de cobre e sua conservação, apresentam-se os resultados das observações efectuadas *in situ* e dos ensaios realizados em laboratório, faz-se a sua análise, extraem-se conclusões sobre o estado de corrosão e apresentam-se sugestões para a conservação da estátua.

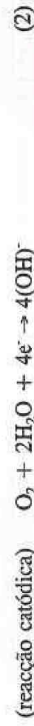
## 2. CORROSÃO DE ESTÁTUAS DE LIGA DE COBRE

O cobre e as suas ligas, entre elas os bronzes e os latões, têm sido usados desde a antiguidade no fabrico de esculturas, peças e monumentos arquitectónicos devido à sua boa resistência à corrosão. A estabilidade destas ligas metálicas, nomeadamente na atmosfera, resulta de se poder formar à sua superfície uma camada de produtos de corrosão com propriedades protectoras, vulgarmente designada por *patina*. À medida que se vai formando esta camada, a velocidade de corrosão reduz-se. As patinas, além do efeito protector, têm também um efeito de estética devido à sua cor e textura. Actualmente, o aumento da poluição atmosférica origina a formação de patinas com composições menos protectoras e produz alterações nas patinas já existentes, modificando-lhes a sua capacidade de protecção do metal, favorecendo a corrosão. Assim, verifica-se que muitos monumentos, começaram nas últimas décadas a apresentar fenómenos de corrosão mais intensos, conduzindo nalguns casos à sua

degradação ainda que localizada.

Como se sabe, a natureza dos produtos de corrosão de um metal, formados num determinado ambiente vai depender das características desse ambiente e da composição do metal. O bronze, liga de cobre e estanho, é o tipo de liga mais comum em estatúária. O tradicionalmente usado contém cerca de 90% de cobre e 10% de estanho, mas outros elementos, como o zinco, o chumbo, o alumínio e a prata, que são adicionados para melhoria das propriedades mecânicas, podem estar presentes em pequenas quantidades[1]. O latão, liga de cobre e zinco, tem sido extensivamente usado em elementos arquitetónicos. Nesta liga, a proporção do cobre pode variar desde 90% a 60% ou menos, influenciando a cor e as propriedades da liga, podendo conter também outros elementos em pequenas quantidades como o estanho (que aumenta a resistência à corrosão), o manganés, o alumínio, o chumbo, o cromo, o berílio ou o fósforo, que são adicionados para melhoria das propriedades mecânicas[1]. No caso de latões com teores em zinco superiores a 15%, em meios muito húmidos e na presença de agentes agressivos, pode ocorrer a deszincificação da liga, i.e., a corrosão selectiva do zinco da liga. Nestas ligas é benéfica a adição de cerca de 1% de estanho[2]. Tratando-se de ligas de cobre, os principais produtos de corrosão dos bronzes e dos latões, são naturalmente semelhantes aos produtos de corrosão do cobre.

Segundo vários estudos[1 a 4], nos períodos iniciais de exposição formam-se óxidos de cobre, *cuprite* ( $\text{Cu}_2\text{O}$  - de cor vermelha a castanho) e *tenorite* ( $\text{CuO}$  - mais raro e de cor negra) e a superfície das ligas de cobre adquire um tom castanho-avermelhado uniforme. A formação da *cuprite* dá-se segundo o processo electroquímico:



correspondendo-lhe a reacção global:



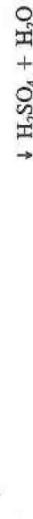
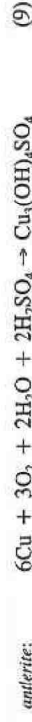
Os óxidos de cobre têm características protectoras e não havendo poluição ou se a atmosfera for muito seca, a superfície do cobre manterá o tom escuro durante muitos anos. Em atmosferas não poluídas mas húmidas, ao fim de alguns anos forma-se o carbonato básico

*malaquite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), de cor verde escura, por reacção com o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) do ar, segundo as reacções:



Nas atmosferas poluídas (ambientes urbanos e industriais) onde existe contaminação por dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), formam-se preferencialmente sulfatos básicos de cor verde, como a *brochantite* ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) e a *antilerite* ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ) (equações 7 e 9). Em presença de elevada poluição e humidade forma-se o sulfato não básico, *calcanthite* ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (equação 10), de cor azul[5,6].

Os sulfatos básicos são aderentes, proporcionando alguma protecção, mas a *calcanthite* é muito solúvel na água, sendo removida pela chuva, provocando o desaparecimento da patina e favorecendo a progressão da corrosão.



Na presença de cloretos (zonas marítimas) formam-se cloretos de cobre, sendo o mais comum a *atacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), de cor verde. Os cloretos básicos são medianamente estáveis e conferem alguma protecção ao metal. Os outros não são protectores, como é o caso do cloreto cuproso, *nanoquite* ( $\text{CuCl}$ ), designado por "cancro do bronze", cuja hidrólise dá origem a *paracatamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) e a *cuprite*, que são produtos mais volumosos, provocando rapidamente a degradação das patinas, dando origem à formação de picadas de cor verde-maçã da paracatamite. Nas atmosferas marítimas poluídas com  $\text{SO}_2$  os sulfatos predominam sobre os cloretos nos produtos de corrosão[6].

Podem ainda formar-se outros produtos de corrosão do cobre como: sulfuretos, nitratos, fosfatos e compostos orgânicos e ainda produtos minoritários resultantes da corrosão dos outros elementos da liga, como por exemplo: óxidos e hidróxidos ou cloretos de zinco e óxidos de estanho ou de chumbo (de cor branca). É frequente que as patinas não revelem as verdadeiras cores dos produtos de corrosão devido à deposição de poeiras, constituídas em geral por quartzo, partículas de poluição atmosférica como o negro de fumo e outros elementos metálicos existentes no ar.

### 3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE LIMPEZA E CONSERVAÇÃO DE ESTÁTUAS

#### Limpeza da superfície e remoção das patinas

Uma das melhores formas de limpar as estátuas de bronze expostas ao ar livre é efectuar a sua lavagem com água, aplicando pequenos jactos sobre a superfície. Eventualmente poderá adicionar-se à água um detergente com pH neutro para mais fácil remoção das partículas. Esta limpeza arrastará os produtos de corrosão solúveis e algumas partículas de sujidade soltas. Para destacar sujidades mais aderentes podem ser usadas escovas macias não metálicas (de cerdas naturais ou sintéticas). Este processo não arrastará os produtos de corrosão insolúveis que constituem a patina[1].

Um passo seguinte pode corresponder à remoção da patina existente, seguida de repatinação.

A remoção dos produtos de corrosão mais aderentes pode ser encarada essencialmente por três razões: os próprios produtos serem fontes de agentes agressivos e estarem a promover a corrosão, por questões de estética (existência de manchas, riscas, etc. que desfeiam a superfície) ou por a camada existente não proporcionar uma base estável para a aplicação de um revestimento protector. Existem várias técnicas para efectuar estes trabalhos[1]:

- *técnicas abrasivas*: por exemplo jacto de água ou de ar com esferas de vidro;
- *técnicas químicas*: usando soluções alcalinas ou ácidas que solubilizam os produtos de corrosão. Este processo é bastante agressivo, implica normalmente alguma perda de metal e é apenas usado para resolver problemas de corrosão muito localizada;
- *técnicas mistas*: usando produtos abrasivos finos e soluções ligeiramente alcalinas

ou ácidas. Exemplos: soluções de carbonato de sódio juntamente com parafina sólida ou soluções de ácido oxálico com a adição de pedra-pomes finamente dividida.

É necessário ter em atenção que, quando se efectua a remoção das patinas, o metal fica directamente exposto ao meio agressivo e por isso mais sujeito a corrosão. Assim, a decisão de eliminação das patinas implica sempre a repatinação acelerada da superfície do metal, com posterior aplicação de um revestimento protector.

#### Aplicação de um revestimento protector

A protecção do metal da acção agressiva do meio ambiente pode ser efectuada aplicando-lhe um revestimento que actue por acção barreira e/ou por reacção com os produtos da patina ou com o metal, inibindo a corrosão. Para este fim, têm vindo a ser usados vários produtos do tipo ceras e lacas. Recentemente têm sido aplicadas ceras microcristalinas sintéticas, lacas baseadas em resinas acrílicas contendo inibidores de corrosão (por exemplo o benzotriazole) e silanos. Mais recentemente têm vindo a ser desenvolvidas misturas de produtos contendo compostos orgânicos modificados com base em silanos.

A durabilidade destes revestimentos vai depender essencialmente de vários factores inerentes ao tipo de aplicação e às condições de exposição: as ceras podem necessitar de manutenção/substituição anual e as resinas acrílicas apenas necessitar de renovação ao fim de 5 anos. Por vezes são aplicadas ceras microcristalinas sobre as resinas acrílicas para melhorar a durabilidade das resinas[1, 8].

A escolha do produto a usar deve ser efectuada com a ajuda dum especialista em conservação de estátuas, sendo desejável que cumpra os seguintes requisitos[8]:

- que seja efectivo na inibição da corrosão do cobre;
- de preferência que seja invisível, por razões estéticas;
- seja de fácil aplicação;
- seja resistente à água e aos detergentes usados em eventuais operações de limpeza de manutenção;
- seja de remoção pouco complicada;
- apresentar boa durabilidade sob as condições climáticas existentes.



#### 4. AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EXISTENTE

##### 4.1 Observações *in situ*

O monumento a D. Pedro IV (Fig.1) é constituído por uma das mais antigas estátuas equestres de Portugal, tendo sido inaugurado em 1866. A estátua metálica, representando o D. Pedro IV a cavalo, encontra-se assente num pedestal em pedra (calcário branco), a cerca de 5 metros de altura. Nas duas faces laterais do pedestal existem dois painéis em liga de cobre, cuja data exacta de colocação não é conhecida, mas que deverá ser de 1928 ou posterior, atendendo que este é o ano de fundição, segundo inscrições nos próprios painéis. Como já se referiu, este monumento encontra-se localizado em pleno centro da cidade do Porto, numa zona de intenso tráfego automóvel.

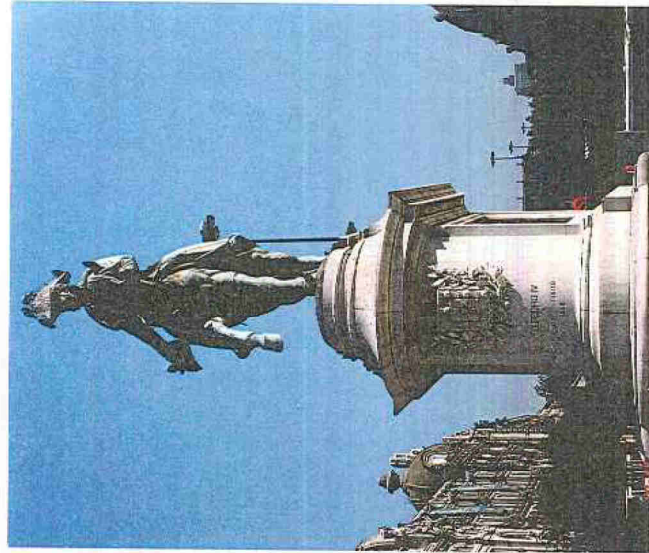


Fig.1 - Estátua de D. Pedro IV

A estátua apresenta-se esculturalmente muito perfeita com grande pormenor de formas e acabamento de superfície bastante cuidado, não sendo visíveis imperfeições

macroscópicas significativas. Evidencia alterações cromáticas da sua superfície, sendo algumas características de corrosão das ligas de cobre em ambientes urbanos (patinas verdes e pretas) e outras devidas à deposição de poeiras e de dejectos de aves (Fig.2). Apesar dos 130 anos de exposição atmosférica, a estátua apresenta visualmente um relativo bom estado de conservação. Descrevem-se a seguir os principais aspectos observados:

- as zonas mais expostas à chuva e ao sol - superfícies horizontais não protegidas e algumas superfícies verticais mais expostas - estão cobertas por patina verde contínua (Fig.2 a 7);
  - as zonas mais abrigadas - sob a barriga do cavalo, sob o chapéu, sob a cabeça do cavalo, em recantos e nalgumas superfícies horizontais protegidas - apresentam uma patina escura, variando do cinzento escuro-preto ao preto esverdeado (Fig. 8 a 10);
  - nas superfícies verticais, principalmente do lado poente e de um modo geral em todas as zonas mais abrigadas da chuva, mas onde há a acção directa das chuvas, formou-se patina verde sobre a patina preta, formando escorrimentos (Fig.7 e 9);
  - sobre as juntas e na união das chapas que formam a estátua, principalmente nas superfícies verticais do corpo do cavalo observa-se também patina verde (Fig.10);
  - de baixo da pata dianteira direita do cavalo, a pedra do pedestal apresenta-se ligeiramente manchada de verde, resultante da deposição de produtos de corrosão da liga de cobre, solúveis pelas águas das chuvas, provenientes da patina verde que cobre a perna do cavalo (Fig.11);
  - verifica-se que a patina verde é muito aderente e em alguns pontos adquire uma tonalidade mais azulada e noutros mais amarelada (Fig.12);
  - em grande parte das superfícies horizontais expostas e em alguns recantos, existe uma película de cor castanha ferruginosa, que se sobrepõe às patinas verde e preta (Fig.3,13 e 14). Esta película castanha não é muito aderente, destacando-se facilmente da superfície;
  - a estátua apresenta-se muito suja com dejectos dos pombos, principalmente sobre o dorso do cavalo e sobre o chapéu do D. Pedro IV (Fig.4,12 e 15).
- Os painéis laterais, mais recentes, estão em muito bom estado de conservação. Apresentam-se cobertos por uma patina castanho escuro, muito fina. Apenas em alguns pontos mais interiores do alto relevo se observam pequenas manchas verdes, como se vê na Fig.16, junto dos pés da segunda personagem à esquerda.

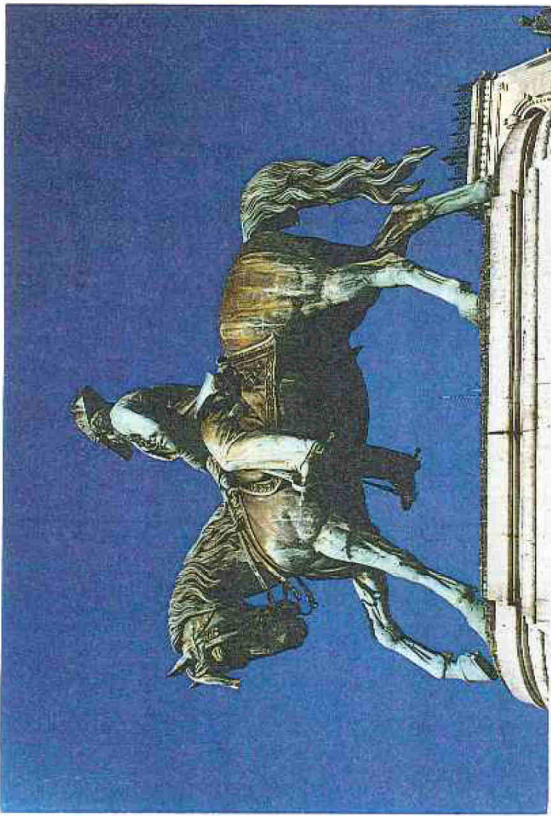


Fig. 2 - Aspecto geral da estátua de D. Pedro IV.

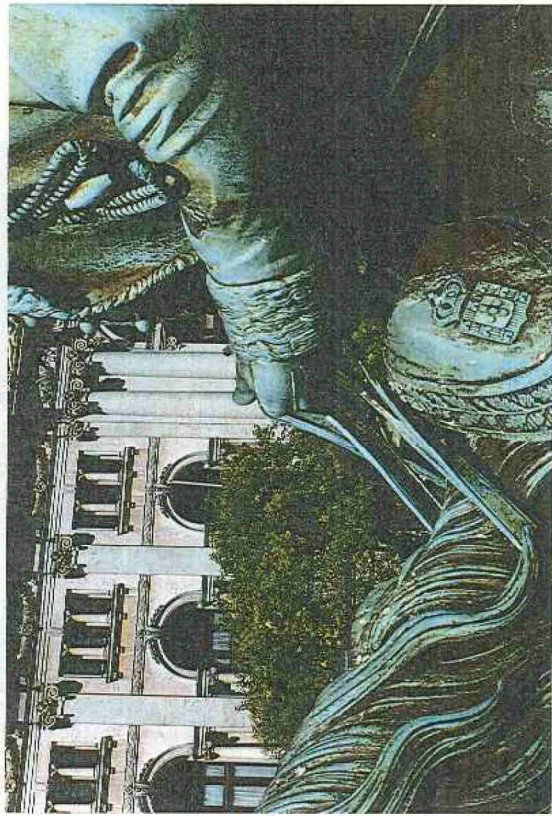


Fig. 3 - Patina verde nas zonas mais expostas e película castanha-ferruginosa nas zonas mais cobertas e recantos.

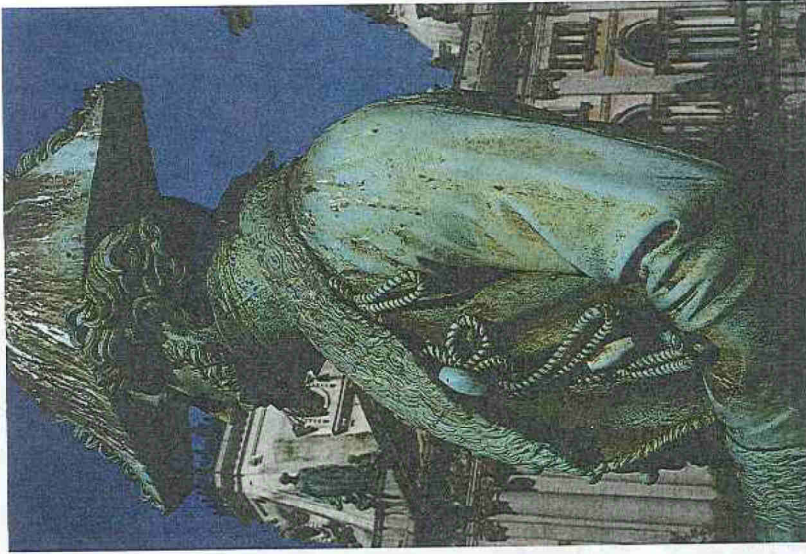


Fig. 4 - Predominância da patina verde contínua na parte superior do corpo do D. Pedro IV (lado nascente).

Fig.6 - Pormenor da patina verde de cor intensa, na mão direita.

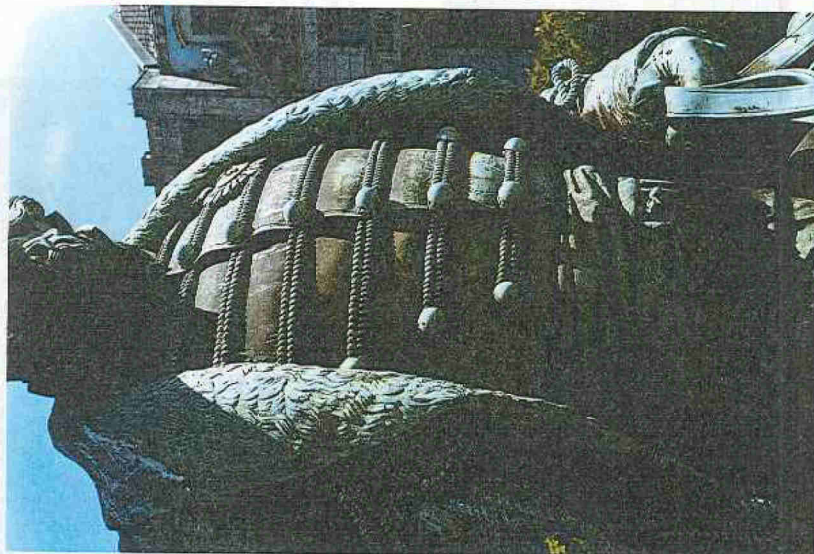
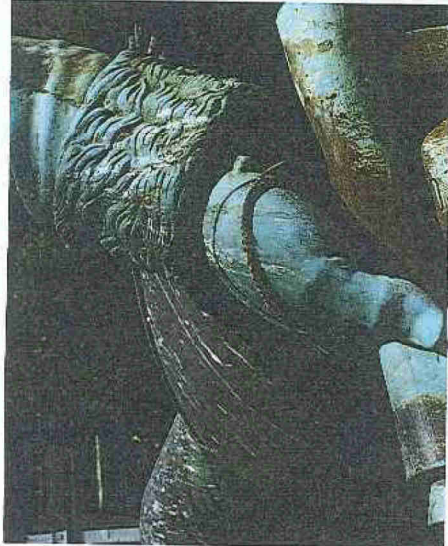


Fig.5 - Diferentes aspectos da patina verde nas zonas mais expostas da gola, mão e rédea. Nas zonas mais protegidas observa-se a película castanha ferruginosa.

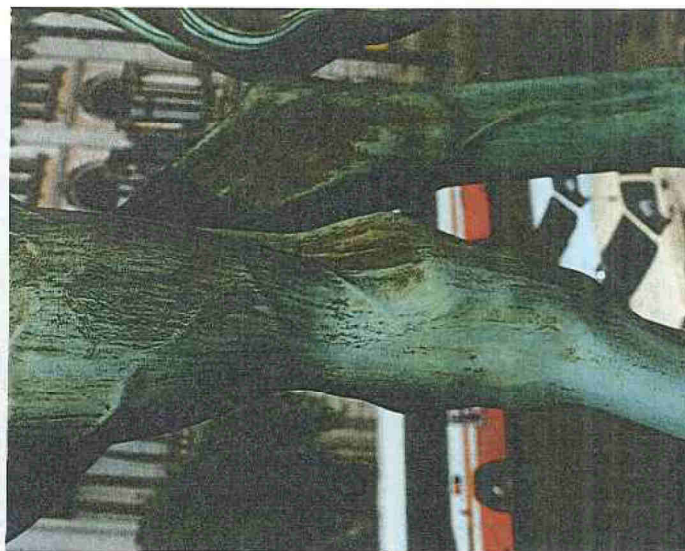


Fig.7 - Patina verde e escorrimentos verdes sobre a patina cinzenta na pata traseira esquerda do cavalo.



Fig.8 - Formenor das patinas verde e cinzenta.

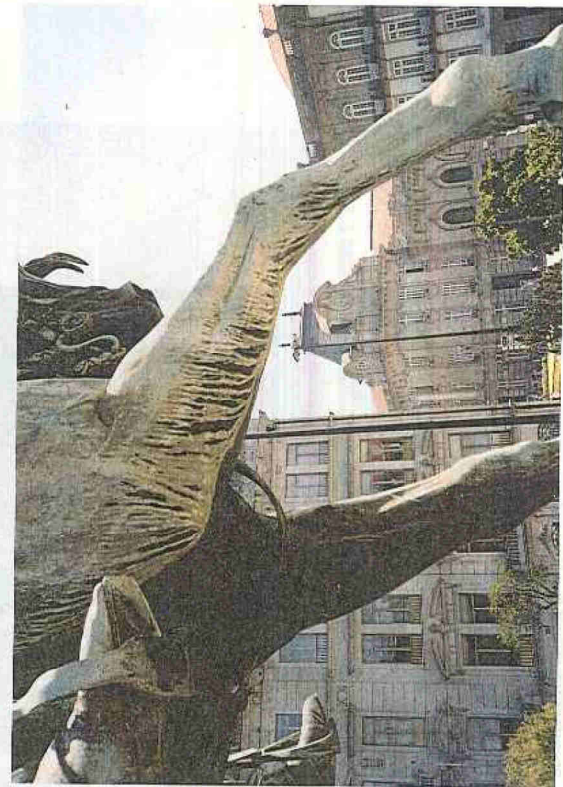


Fig.9 - Escorrimentos de patina verde sobre a cinzenta na pata dianteira direita do cavalo.



Fig.10 - Uniões das chapas onde predomina a patina verde.



Fig.11 - Mancha verde no pedestal.

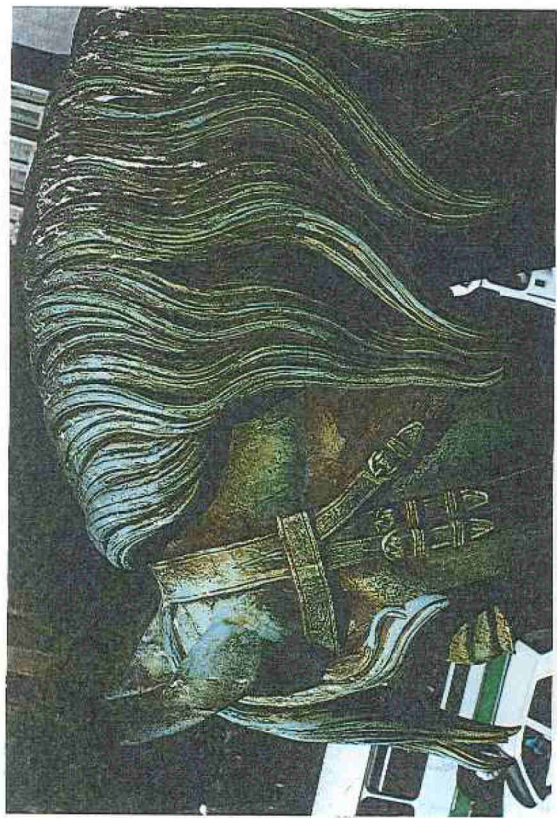


Fig.12 - Pormenor da patina verde mais amarelada, entre a orelha e a crina.

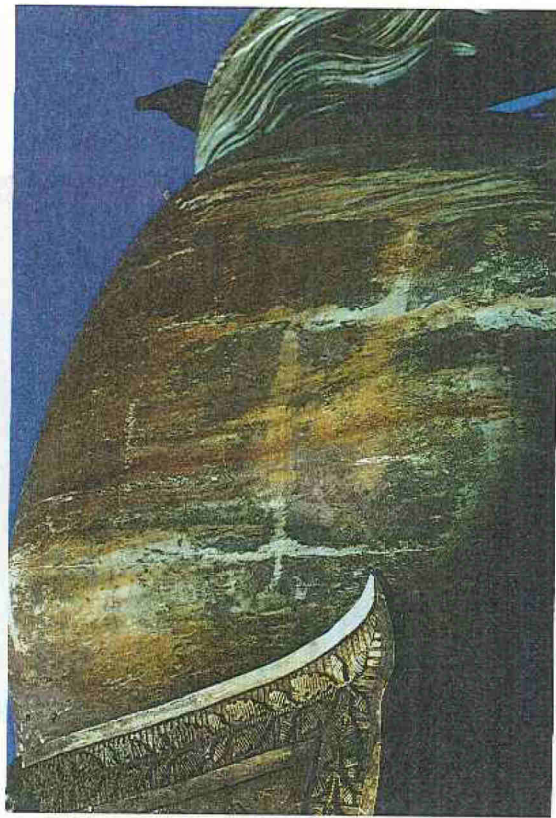


Fig.13 - Pormenor da pelúcula castanha-ferruginosa sobre o dorso do cavalo



Fig. 14 - Patina verde sob a pelúcula castanha-ferruginosa e escorrimentos provocados pelos dejectos dos pombos.

#### 4.2 Colheita de amostras

Foi retirada uma amostra da liga utilizada na estátua para análise da sua composição química. Apenas se retirou uma amostra atendendo à dimensão da estátua e ao aspecto observado que não evidenciava a existência de diferentes ligas na constituição da estátua.

Para a análise da composição química e mineralógica dos produtos de corrosão foram colhidas amostras de diferentes zonas da patina, representativas dos diferentes aspectos observados. A localização das amostras é indicada na figura seguinte:

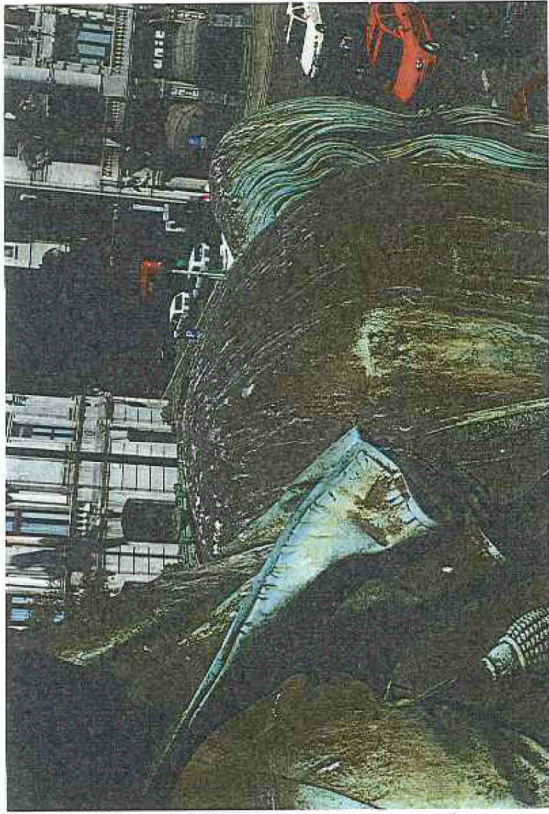


Fig.15 - Dejectos dos pombos com escorrimentos e película castanha-ferruginosa.

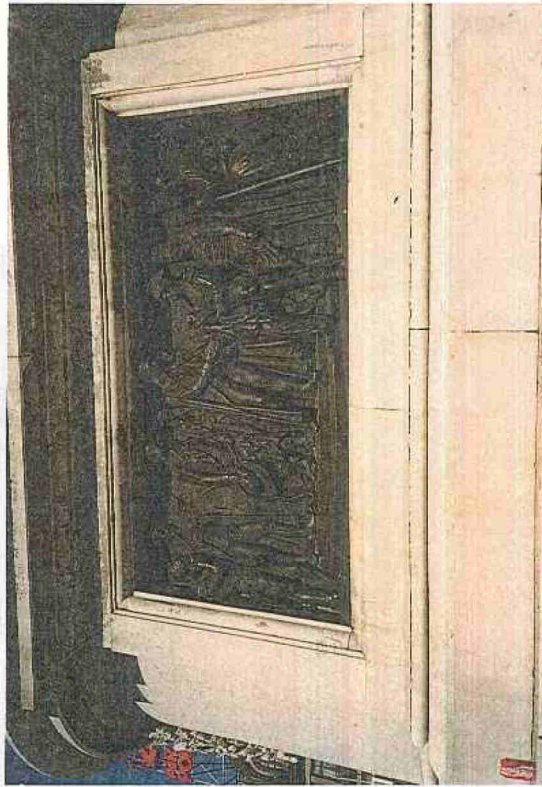


Fig.16 - Patina castanho escuro e pequenas manchas verdes, no painel lateral nascente.

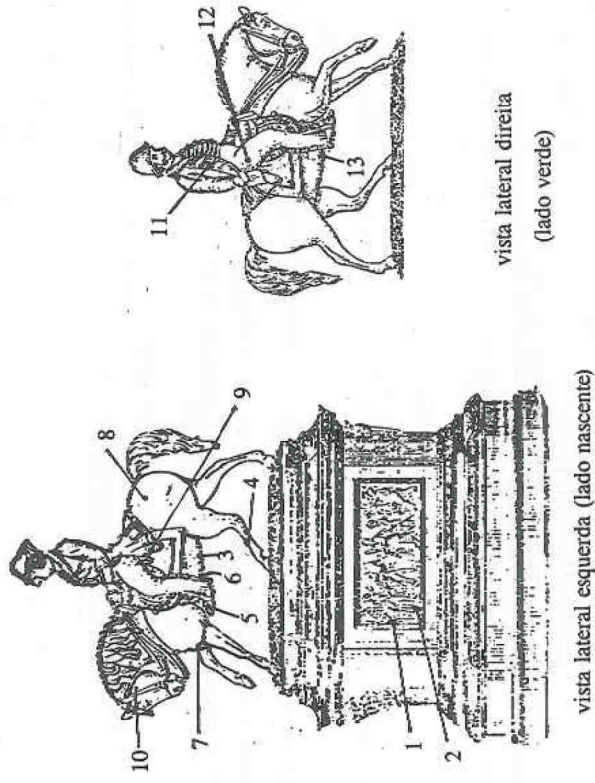


Fig.17 - Localização das amostras colhidas no monumento a D. Pedro IV.

No quadro seguinte resumem-se os aspectos cromáticos da patina dos locais onde foram colhidas as amostras de produtos de corrosão.

Quadro I - Aspecto visual da patina dos locais de amostragem

Amostra	Aspecto visual da patina
1	preto acastanhado
2	manchas verdes
3	preto cinzento-esverdeado
4	verde
5	castanho-ferrugem sobre verde
6	escorrimentos verdes sobre preto
7	verde-cinzento
8	castanho-ferrugem sobre verde
9	preto e castanho
10	verde-"alface"
11	verde e preto
12	castanho e preto

#### 4.3. Caracterização da liga de cobre

Para a identificação da composição química da liga foi efectuada a análise semiquantitativa da amostra colhida na estátua (amostra 13), usando o sistema de análise de raios X por dispersão de energia acoplado ao microscópio electrónico de varrimento (MEV-AXDE).

No quadro II apresentam-se os resultados obtidos por este método, correspondentes à média de 5 determinações.

Quadro II - Composição química da liga (em %) obtida por análise MEV-AXDE<sup>1</sup>

Amostra	Cobre - Cu (%)	Estanho - Sn (%)	Zinco - Zn (%)	Chumbo - Pb (%)
13	89.9	3.5	5.3	1.3

A análise da composição química da amostra de liga retirada da estátua (da barriga

<sup>1</sup>Os valores indicados por este tipo de análise reflectem as proporções dos principais elementos existentes na liga

do cavalo) revelou tratar-se de um bronze - liga de cobre (Cu) e estanho (Sn) - aproximadamente 90%Cu-4%Sn, contendo também chumbo (Pb) e zinco (Zn), cerca de 1% e 5% respectivamente.

#### 4.4 Caracterização química e mineralógica dos produtos de corrosão

A análise da composição química elementar dos produtos de corrosão foi também efectuada por MEV-AXDE e a sua composição mineralógica foi determinada por análise difracométrica de Raios X (DRX), que permite identificar os compostos cristalinos existentes. No gráfico da figura seguinte resumem-se os resultados das análises MEV-AXDE dos produtos de corrosão, correspondentes à média de pelo menos 3 análises por amostra.

Resultados da análise MEV-AXDE dos Produtos Corrosão D. Pedro IV

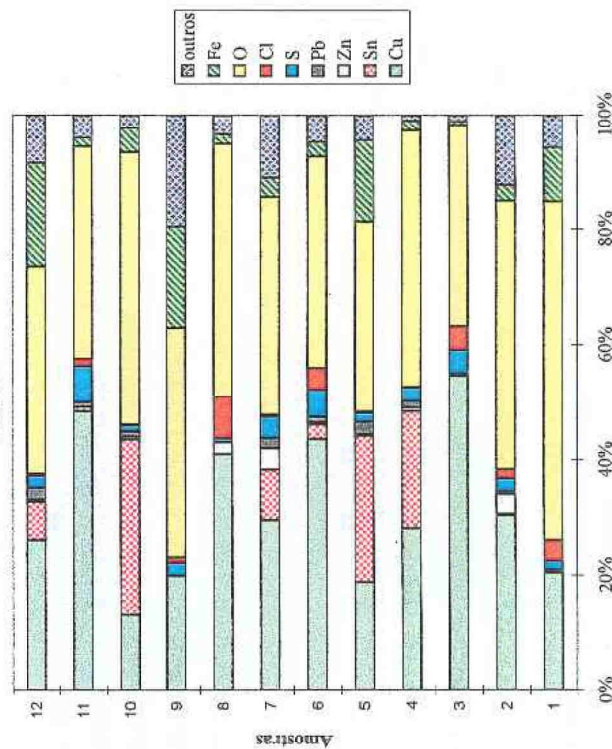


Fig.18 - Percentagens relativas dos diferentes elementos químicos existentes nas amostras de produtos de corrosão.

Cu - cobre; Sn - estanho; Zn - zinco; Pb - chumbo; S - enxofre; Cl - cloro; O - oxigénio; outros - alumínio, silício, cálcio, magnésio, potássio, fósforo.

Para a análise mineralógica por DRX foram seleccionadas amostras de produtos de corrosão de três zonas distintas e representativas da patina. No quadro seguinte resumem-se os resultados obtidos para as diferentes amostras.

Quadro III - Resultado da análise mineralógica por DRX

Amostra	Patina	Compostos cristalinos identificados
3	preto cinzento-esverdeado	sulfato básico de cobre <i>antlerite</i> - $Cu_3SO_4(OH)_4$ , cloroeto de cobre hidratado - $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$ e vestígios de quartzo - $SiO_2$
4 <sup>(1)</sup>	verde	sulfato básico de cobre <i>brochantite</i> - $Cu_5SO_4(OH)_6$ (predominante) e cloroeto de cobre - $CuCl$
10 <sup>(1)</sup>	verde-alface	<i>brochantite</i> - $Cu_5SO_4(OH)_6$ (predominante) e cobre-estanho - $Cu_{3,5}Sn$

<sup>(1)</sup>a amostra deve conter também material amorfo ou mal cristalizado

De acordo com os resultados da análise por DRX, o principal constituinte da patina verde é o sulfato básico de cobre *brochantite* ( $Cu_5SO_4(OH)_6$ ), com algum cloroeto de cobre ( $CuCl$ ) e pontualmente com produtos de corrosão com estanho. A patina preta-acinzentada, normalmente misturada com patina verde, o que lhe confere o tom esverdeado, parece ser constituída por cloroeto básico de cobre hidratado ( $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$ ), sulfato básico de cobre *antlerite* ( $Cu_3SO_4(OH)_4$ ) e vestígios de quartzo.

Nas amostras de patina contendo produtos da película castanha-ferruginosa, a análise MEV-AXDE indicou a presença de quantidades significativas de ferro, o que implica que esta película deve ser maioritariamente constituída por compostos de ferro. Estes produtos têm uma origem externa à corrosão do bronze.

A presença dos elementos silício, alumínio, cálcio, magnésio, potássio, etc., detectados por MEV-AXDE, resulta da deposição na superfície da estátua de poeiras e dos dejectos das aves.

De um modo resumido pode dizer-se que as patinas que cobrem a estátua são essencialmente constituídas por sulfatos básicos de cobre, com alguns cloritos e cloroetos básicos de cobre misturados e pontualmente por produtos resultantes da corrosão do estanho, eventualmente óxidos e/ou hidróxidos. A película castanha observada nesta estátua sobre as patinas, pode ser devida à deposição de partículas ferrosas existentes na atmosfera ou resultar

da corrosão de eventuais elementos de fixação em aço, da sela ao dorso do cavalo.

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1 Estado de corrosão

Não se detectaram fenómenos de corrosão activa do tipo picadas. A patina verde, que cobre grande parte da estátua é constituída predominantemente por sulfatos básicos de cobre, resultantes da acção agressiva de poluentes do tipo  $SO_x$ , provenientes do tráfego automóvel urbano. Estes produtos são, em geral, relativamente estáveis, sendo pouco solúveis e muito aderentes, conferindo por isso alguma protecção ao bronze. A reduzida existência de manchas esverdeadas no pedestal, resultantes de zonas com escorrimento de patina verde, confirma a baixa solubilidade dos produtos que constituem aquela patina.

Note-se ainda que o tipo de patinas observado na estátua de D. Pedro IV é essencialmente o mesmo que tinha sido detectado numa observação efectuada há cerca de 17 anos, de acordo com o respectivo relatório fornecido pela CM do Porto, o que mostra que o processo de corrosão está mais ou menos estabilizado.

Os cloroetos de cobre, em especial, o cloroeto cuproso  $CuCl$ , que é muito solúvel, pode originar corrosão localizada por picadas.

A existência de produtos de cor castanha-ferruginosa, que, segundo as análises efectuadas, serão constituídos essencialmente por compostos de ferro, embora confirmem mau aspecto, não representam perigo significativo para a conservação do bronze. Contudo, se for comprovado que estes produtos resultam de elementos de fixação de partes constituintes da estátua, convém avaliar o seu estado de conservação.

As juntas e as uniões das partes da estátua aparentam bom estado de conservação. Pode dizer-se que, de um modo geral, o estado de conservação da estátua metálica de D. Pedro IV é satisfatório.

### 5.2 Sugestões para a conservação

Atendendo ao estado geral satisfatório de conservação do monumento, a realização de algumas operações de restauro, não apresenta grande urgência e serão de pequeno vulto,



desde que não se tomem como opção de base considerações de natureza estética de uniformização da cor da estátua.

Assim, do ponto de vista da conservação do bronze da estátua de D. Pedro IV, os eventuais trabalhos de restauro deverão compreender os seguintes procedimentos:

- limpeza dos produtos depositados por acção externa (zonas de manchas ferruginosas, dejectos de aves);
- pesquisa da existência de elementos de ligação em aço, para sua eventual substituição;
- lavagem das patinas existentes para arrastamento dos produtos de corrosão solúveis, como o CuCl.

Não se considera aconselhável proceder, em nenhuma zona, à remoção das patinas a não ser nalgum ponto de corrosão localizada que se torne visível após a limpeza com água.

Às operações de restauro anteriormente referidas deve seguir-se a aplicação de um produto de protecção do tipo de uma resina acrílica, eventualmente com introdução de um inibidor, apenas na estátua de D. Pedro IV.

Os painéis de bronze existentes, lateralmente, no pedestal necessitam apenas de limpeza em zonas muito localizadas onde há patina verde e lavagem para extracção de poeiras, seguindo-se a aplicação de um produto de protecção.

Lisboa e Departamento de Materiais de Construção, em Dezembro de 1996.

VISTOS  
O Engenheiro Chefe do  
Núcleo de Química



M. OLINDA BRAGA REIS

O Engenheiro Chefe do Departamento  
De Materiais de Construção



M. J. ESTEVES FERREIRA

AUTORIA



RUTE NUNES FONTINHA  
Engenheira Química  
Bolsêira de Investigação



M. MANUELA R. SALTA  
Engenheira Química  
Investigadora Principal

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Ashurst, J., and Ashurst, N., *Practical Building Conservation: English Heritage Technical Handbook Vol. 4 - Metals*, Gower Technical Press, Hants, 1989.
- [2] *Metals Handbook Vol. 13 - Corrosion*, 9<sup>th</sup> ed., ASM International, 1987.
- [3] Shreir, L. L., *Corrosion Vol. 1 - Metal/Environment Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., Newnes-Butterworths, London, 1979.
- [4] Pühinger, J., and Johnson, B., *Performance of Utility Bronzes in Public*, Wt. Ber. Naturwiss. Kunst Bd. Doppelband 4/5 1987/1988, Wien, 1988.
- [5] Pichler, E., and Vendl, A., *EUREKA-Project EUROCARE COPAL EU 316*, Wt. Ber. Naturwiss. Kunst Bd. Band 6/7/8 1989/90/91, Wien, 1991.
- [6] Livingston, R. A., *Influence of the Environment on the Patina of the Statue of Liberty*, Environ. Sci. Technol. 25, 8(1991), pp. 1400-1408.
- [7] Leoni, M., *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte*, Opus Libri, Firenze, 1984
- [8] *New conservation methods for outdoor bronze sculptures*, Protection and Conservation of European cultural heritage, Report No 3, EUR 16637.