



MINISTÉRIO DO EQUIPAMENTO, DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO NA ESTÁTUA DE D. JOÃO VI NO PORTO

RELATÓRIO 303/96 — NQ/DMC

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO NA ESTÁTUA DE D. JOÃO VI NO PORTO

CORROSION DIAGNOSIS ON D. JOÃO VI IN OPORTO

**DIAGNOSTIQUE DE LA CORROSION DANS LE STATUE DE D. JOÃO VI
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	15
4.3 Caracterização da liga de cobre	16
4.4 Caracterização química e mineralógica dos produtos de corrosão	17
4.5 Observação das patinas em microscopia óptica	18
5. CONCLUSÕES	21
5.1 Estado de corrosão	21
5.1 Sugestões para a conservação e restauro	21
BIBLIOGRAFIA	23

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO I - Aspecto visual da patina dos locais de amostragem	16
QUADRO II - Composição química da liga (em %) obtida por análise MEV- AXDE	16
QUADRO III - Resultado da análise mineralógica por DRX	18

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.1 - Estátua de D. João VI	6
Fig.2 - Aspecto geral da estátua de D. João VI	8
Fig.3 - Diferentes aspectos da patina	8
Fig.4 - Patina castanha, cinzenta escura e manchas verdes	9
Fig.5 - Pormenor das patinas cinzenta escura e castanha	9
Fig.6 - Pormenor da patina cinzenta	10
Fig.7 - Pormenor da patina cinzenta escura sob o manto do D. João VI, com algumas manchas verdes	11
Fig.8 - Interstício preenchido com produtos brancos	11
Fig.9 - Aspecto geral da zona inferior da estátua de D. João VI	12
Fig.10 - Pormenor da patina cinzenta com a camada interior verde-vivo	12
Fig.11 - Fissura na base da estátua	13
Fig.12 - Soldadura com manchas verdes	13
Fig.13 - Soldadura com corrosão, na barriga do cavalo	14
Fig.14 - Manchas de cor castanha ferruginosa	14
Fig.15 - Localização das amostras colhidas na estátua de D. João VI	15
Fig.16 - 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	17
Fig.17 - Amostra 11. Pormenor da liga apresentando corrosão generalizada e da patina. (A=150X)	19

Fig.18 - Amostra 11. Pormenor da liga apresentando corrosão intergranular. (A=150X)	19
Fig.19 - Amostra 11. Pormenor da patina. (A=275X)	20
Fig.20 - Pormenor da secção dum placa de patina cinzenta/verde (amostra 3). Aspecto observado na lupa. (A ≈ 50X)	20

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO NA ESTÁTUA DE D. JOÃO VI 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 de diagnóstico da corrosão da estátua de D. João VI, situado na Praça Gonçalves Zarco, na cidade do Porto, com vista a disponibilizar elementos técnicos para suporte de trabalhos futuros de conservação e restauro. Para tal foi efectuada uma visita à estátua por técnicos do LNEC acompanhados da Dr.^a Maria Augusta e de outros funcionários da CM do Porto, durante a qual se procedeu à inspecção visual 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 do monumento.

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 e restauro da estátua.

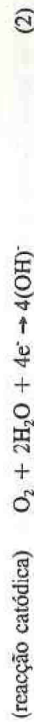
2. CORROSÃO DE ESTÁTUAS DE LIGA DE COBRE

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 estatuária. 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 manganês, 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 perfodos iniciais de exposição formam-se óxidos de cobre, *cuprite* (Cu_2O - de cor vermelha a castanho) e *tenorite* (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:



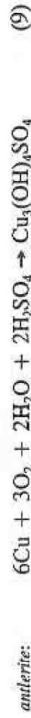
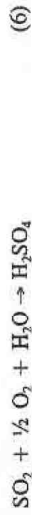
Os óxidos de cobre têm características protectoras e não havendo poluição ou se a atmosfera for muito seca, a superfície do cobre manterá o tom escuro durante muitos anos.

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 (CO_2) do ar, segundo as reacções:



Nas atmosferas poluídas (ambientes urbanos e industriais) onde existe contaminação por dióxido de enxofre (SO_2), formam-se preferencialmente sulfatos básicos de cor verde, como a *brochantite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e a *antlerite* ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) (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, *nantoquite* (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 amostras marítimas poluídas com 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 benzotriazolol) 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*

Esta estátua representa o rei D. João VI a cavalo sobre um pedestal de pedra, com cerca de 3-4 metros de altura. Foi inaugurada em 1966 tendo, portanto, cerca de 30 anos de exposição.

A sua localização na marginal, junto à foz do rio Douro, numa zona bastante exposta a ventos marítimos, origina que o ambiente envolvente seja muito agressivo em consequência da presença de iões cloreto.



Fig.1 - Estátua de D. João VI

A estátua, escultoricamente apresenta um aspecto muito tosco com pouca expressão na definição das formas (*vide* cara do rei). O acabamento superficial da estátua é muito imperfeito, apresentando muitas irregularidades, com locais e interstícios onde é fácil a acumulação dos agentes agressivos. As soldaduras foram realizadas sem quaisquer preocupações de acabamento.

A superfície da estátua, na generalidade, está coberta por uma patina muito heterogénea de tonalidade castanho claro, esverdeada e cinzenta (Fig.2). Descrevem-se a seguir os principais aspectos observados:

- as zonas mais expostas da estátua estão cobertas por patina castanho claro-esverdeado (Fig.2 a 6). Nestas zonas, as superfícies horizontais apresentam uma maior acumulação da patina castanha, pouco misturada com verde. Nas superfícies verticais, a patina é verde-clara, ligeiramente amarelada;
- principalmente sobre a barriga do cavalo e, de um modo geral, em todas as superfícies horizontais cobertas, observa-se uma patina de cor cinzento-esverdeado, espessa e rugosa, composta por camadas de produtos de corrosão que se destacam facilmente em pequenas placas, deixando à vista camadas interiores de produtos de corrosão verde-vivo (Fig.9 e 10). Por baixo destas camadas é visível a superfície metálica brilhante;
- nos recantos e superfícies mais abrigadas das zonas mais expostas (por exemplo nas costas do D. João VI, do lado direito e por baixo do manto) existe também uma patina cinzenta escura (diferente da anterior) (Fig.4 a 7);
- manchas verdes dispersas pelo monumento, em alguns pontos da patina cinzenta (Fig.7,9);
- sobre algumas juntas e uniões das placas que formam a estátua e em alguns pontos nas pernas do cavalo, observam-se manchas de patina verde mais azulada (Fig.3,4,11,12);
- fissuras longitudinais na placa metálica onde assenta a estátua e na perna dianteira direita do cavalo (Fig.11);
- manchas de cor castanha ferruginosa em alguns pontos do cavalo (Fig.14);
- superfície da liga muito irregular com depósitos de produtos brancos nos interstícios (Fig.8).



Fig.2 - Aspecto geral da estátua de D. João VI.



Fig.3 - Diferentes aspectos da patina.



Fig.4 - Patina castanha, cinzenta escura e manchas verdes.



Fig.5 - Pormenor das patinas cinzenta escura e castanha.

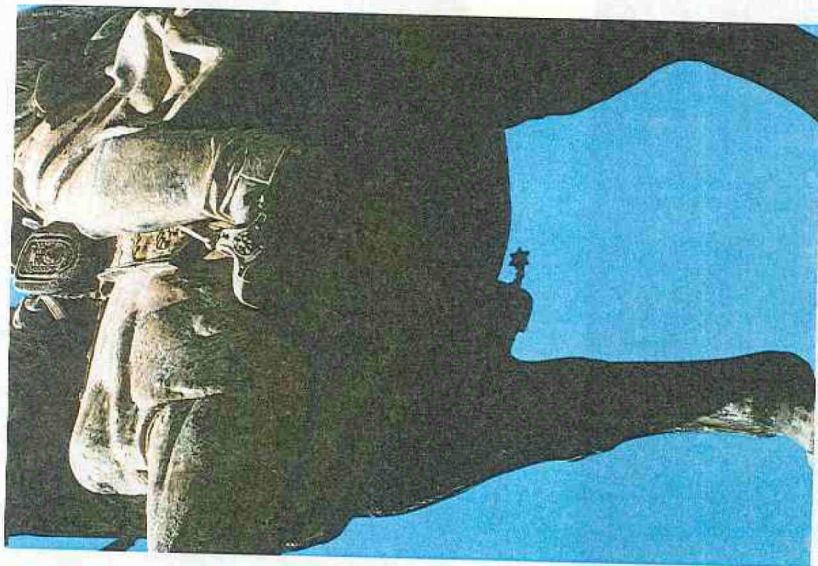


Fig.6 - Pormenor da patina cinzenta.



Fig.7 - Pormenor da patina cinzenta escura sob o manto do D. João VI, com algumas manchas verdes



Fig.8 - Intersfício preenchido com produtos brancos.

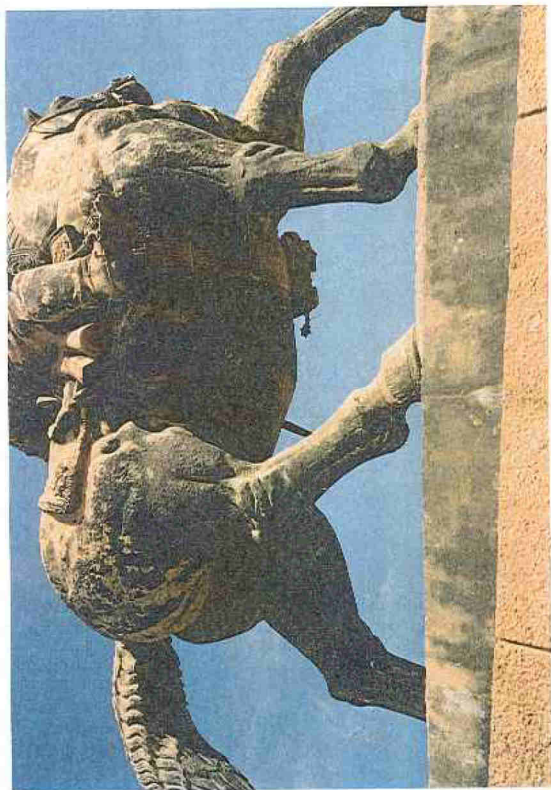


Fig. 9 - Aspecto geral da zona inferior da estátua de D. João VI.



Fig. 11 - Fissura na base da estátua.



Fig. 10 - Pormenor da patina cinzenta com a camada interior verde-vivo.

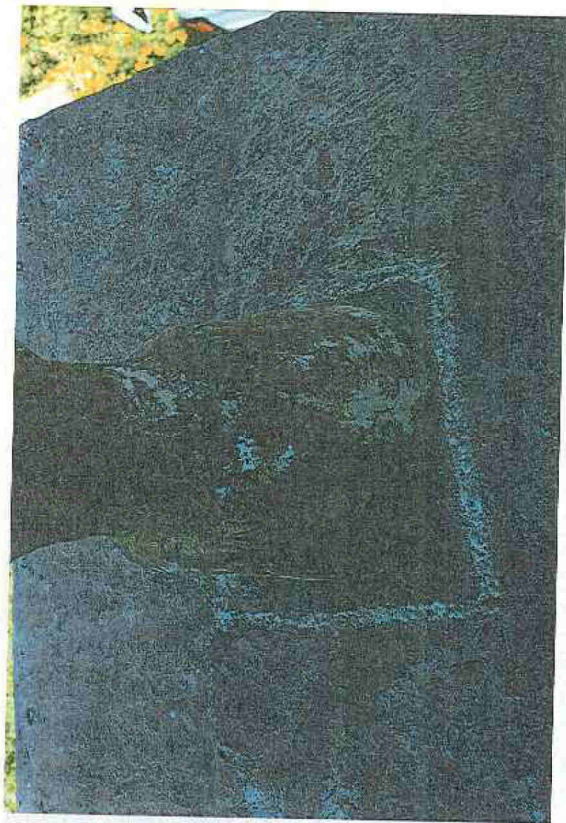
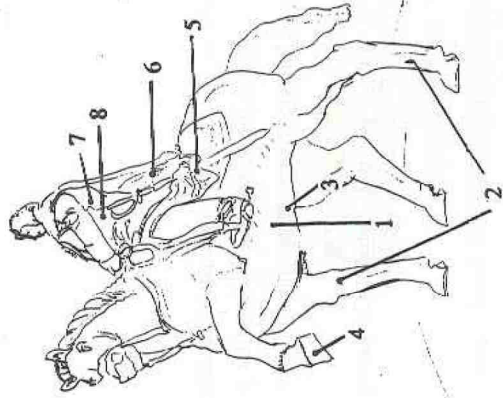


Fig. 12 - Soldadura com manchas verdes.

4.2. Colheita de amostras

Foi retirada uma amostra da liga para análise da sua composição química. Apenas se retirou uma amostra, de uma zona de excrecências de fundição, dado que os aspectos observados não evidenciavam a existência de ligas diferentes nas várias partes constituintes da estátua. Apenas a base metálica poderá, eventualmente, ser de liga diferente.

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

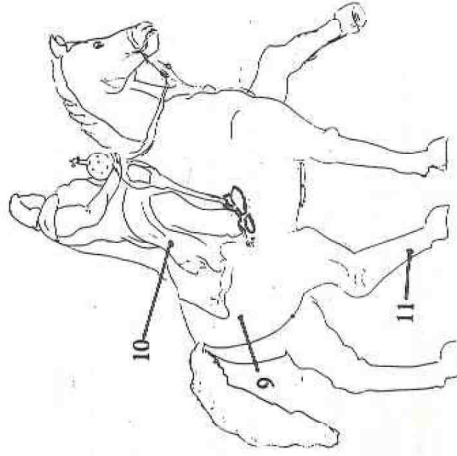


vista lateral esquerda

Fig. 13 - Soldadura com corrosão, na barriga do cavalo.



Fig. 14 - Manchas de cor castanha ferruginosa.



vista lateral direita

Fig. 15 - Localização das amostras colhidas na estátua de D. João VI

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

Quadro I - Aspectos cromáticos da patina

Amostra	Aspecto visual da patina
1	patina cinzenta com manchas verde-vivo
2	manchas verdes-azuladas
3	patina cinzenta com o interior verde-vivo
4	castanho claro
5	castanho
6	cinzento escuro
7	cinzento escuro
8	verde-azulado claro
9	A mancha branca acastanhada
	B mancha branca esverdeada
10	castanho claro

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 11), 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. Os valores indicados correspondem à média de 5 determinações.

Quadro II - Composição química da liga (em %) obtida por microanálise MEV-AXDE¹

Amostra	Cobre - Cu (%)	Estanho - Sn (%)	Zinco - Zn (%)	Chumbo - Pb (%)
11	73.4	1.6	20.9	4.3

A análise da composição química da amostra de liga retirada da estátua (de uma das pernas do cavalo) revelou tratar-se de um latão - liga de cobre (Cu) e zinco (Zn) -

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

aproximadamente 73%Cu-21%Zn, contendo também chumbo (Pb) e estanho (Sn), cerca de 4% e 2% respectivamente.

4.4 Caracterização química e mineralógica dos produtos de corrosão

A análise da composição química elementar dos produtos de corrosão foi 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. Na Fig.16 resumem-se os resultados das análises MEV-AXDE dos produtos de corrosão, correspondentes à média de pelos menos três análises por produto.

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

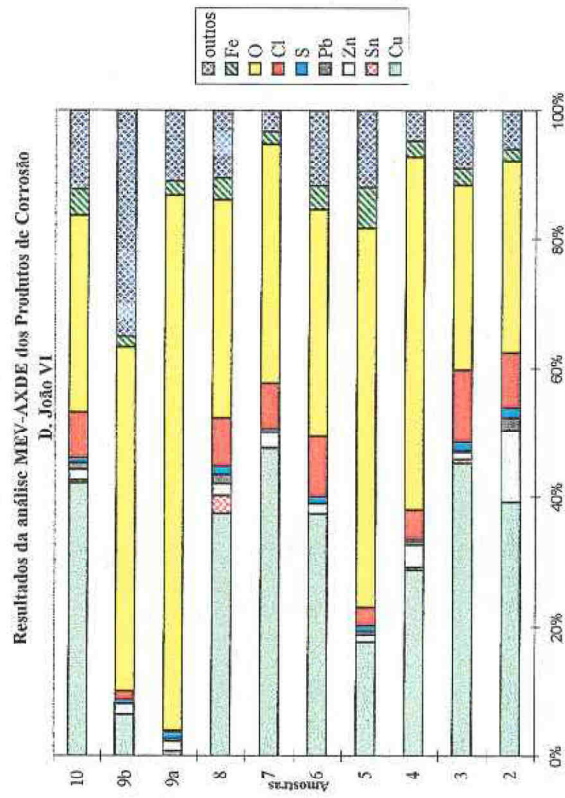


Fig.16 - Percentagens relativas dos diferentes elementos químicos existentes nas amostras de produtos de corrosão.

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

Quadro III - Resultado da análise mineralógica por DRX

Amostra	Patina	Compostos cristalinos identificados
1	cinzenta e verde-vivo	(predominante) cloreto de cobre hidratado- $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, cloreto básico de cobre <i>atacamite</i> - $\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{OH})_3$, cloreto de cobre <i>nantoquite</i> - CuCl , óxido de cobre <i>cuprite</i> - Cu_2O e quartzo - SiO_2
5	castanho	cloreto de cobre hidratado- $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, quartzo - SiO_2 e vestígios de <i>cuprite</i> - Cu_2O

De acordo com os resultados da análise por difração de raios X (DRX) e comparando com os resultados das análises MEV-AXDE, pode dizer-se que as patinas que cobrem a estátua são essencialmente constituídas por vários tipos de cloretos de cobre e alguma *cuprite* (óxido de cobre). O cloreto básico hidratado ($\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$) é comum aos dois tipos de patina analisados enquanto que na patina cinzenta/verde também se identificaram a *nantoquite* (CuCl) e a *atacamite* ($\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{OH})_3$). Este último composto, corresponde à cor verde-vivo observada nas camadas interiores da patina da barriga do cavalo e, juntamente com a *cuprite*, pode resultar da hidrólise do CuCl (vide capítulo 2).

Segundo os resultados das análises MEV-AXDE, devem existir também produtos resultantes da corrosão do zinco (óxidos e cloretos) nas patinas, embora em muito pouca quantidade.

A presença de elementos como silício, alumínio, cálcio, magnésio, potássio, etc., detectados por MEV-AXDE resulta da deposição, na superfície da estátua, de arcias e poeiras, às quais deve também pertencer o quartzo identificado por DRX nas amostras das patinas. Esta deposição de poeiras deverá ser responsável pelo tom acastanhado geral que se observa em toda a estátua.

4.5 Observação das patinas em microscopia óptica

A observação, ao microscópio óptico (MO), de uma secção do troço de metal (amostra 11), coberto com patina verde e cinzenta escura, revelou que a liga se encontra muito atacada, em resultado de corrosão uniforme intensa, apresentando a superfície do metal muito irregular sob a patina e com alguns sinais de deszincificação (Fig.17). Observa-se também a existência de corrosão intergranular (Fig.18).

Em relação às patinas, verificou-se que a patina verde é constituída por uma camada muito espessa de produtos de corrosão (Fig.17), apresentando descontinuidades em alguns pontos (Fig.19). Visualmente verificou-se que, em geral, a patina verde é muito mais espessa que a patina cinzenta escura. Nas figuras seguintes apresentam-se alguns dos aspectos observados no microscópio óptico com luz polarizada.



($\lambda = 150X$)

Fig.17 - Amostra 11. Pormenor da liga apresentando corrosão generalizada e da patina.



($\lambda = 150X$)

Fig.18 - Amostra 11. Pormenor da liga apresentando corrosão intergranular.

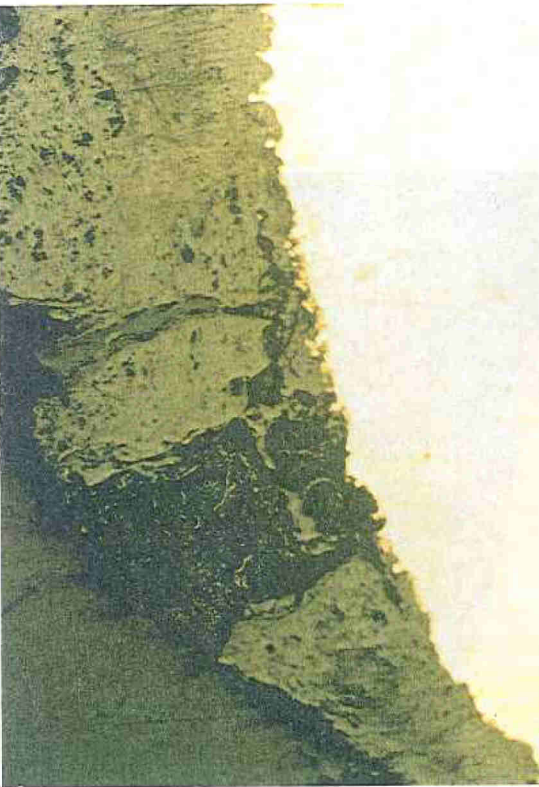


Fig. 19 - Amostra 11. Pormenor da patina. ($A = 275X$)

A observação de uma secção transversal de uma placa de patina (amostra 3), retirada da barriga do cavalo, mostra a existência de duas camadas, uma interior de cor verde-vivo e outra mais exterior misturada de verde e cinzento (Fig. 20).



Fig. 20 - Pormenor da secção duma placa de patina cinzenta/verde (amostra 3). Aspecto observado na lupa. ($A \approx 50X$)

5. CONCLUSÕES

5.1 Estado de corrosão

A estátua de D. João VI encontra-se, em geral, muito corroída por acção dos iões cloreto presentes no ambiente envolvente (marítimo). Para além de existir corrosão uniforme, observam-se ainda zonas de corrosão localizada por picadas e algumas soldaduras bastante atacadas.

A existência de elevada agressividade ambiental, o facto de se tratar de uma estátua de latão e não de bronze e de apresentar a superfície metálica com um acabamento muito imperfeito, contribuiu para o estado de corrosão existente.

A zona que se encontra em pior estado de conservação e que constitui uma extensão apreciável da superfície da estátua, localiza-se nas áreas mais protegidas das chuvas, com patina cinzenta sobre a camada de patina verde-vivo, onde existe corrosão activa da liga. Nessa zona existem produtos de corrosão extremamente prejudiciais para o metal, como o $CuCl$, que dão origem a patinas não aderentes que se vão destacando do metal, deixando novas superfícies expostas e promovendo a sua corrosão acelerada.

A patina castanha-clara esverdeada (constituída por cloretos básicos de cobre e *cuprite*) que se observa nas zonas da estátua mais expostas, é mais aderente e mais estável, por isso confere alguma protecção face à agressividade ambiental existente.

Note-se ainda que, em ambientes com elevados teores de cloretos no ar, a acção das chuvas é benéfica pois lava a superfície do metal, arrastando os cloretos depositados.

A presença de manchas de cor castanha ferruginosa, localizadas em algumas zonas da estátua, poderá decorrer da deposição de partículas de poluição do ar ou da possível existência de elementos em aço ou em ferro fundido na estátua, eventualmente correspondentes a elementos de fixação de partes da estátua.

5.2 Sugestões para a conservação e restauro

Atendendo ao estado de corrosão existente, considera-se com alguma urgência a necessidade de se proceder a trabalhos de conservação. Pondo de parte aspectos de natureza estética, considera-se que para a conservação deste monumento deve proceder-se a:

- lavagem profunda das patinas para arrastamento dos produtos de corrosão solúveis e dos produtos depositados por acção externa;
- remoção total da patina cinzenta (que conforme foi referido corresponde a zonas onde por descamação se observam os produtos verdes no interior, nomeadamente na barriga do cavalo) até aparecimento da superfície metálica, assim como em outros pontos de corrosão localizada que se tornem visíveis após a limpeza;
- repassivação química das superfícies metálicas deixadas expostas;
- reparação de juntas e soldaduras;
- verificação da existência de elementos de fixação em aço e observar o seu estado de conservação, pois devido ao caráter menos nobre do ferro em relação ao cobre, estes elementos vão sofrer corrosão galvânica acelerada, degradando-se rapidamente. Recomenda-se, se possível, a sua substituição por outros em liga de cobre;
- aplicação de um produto de protecção que tenha uma acção inibidora da corrosão, nomeadamente do tipo de uma resina acrílica com inibidor, eventualmente seguida da aplicação de uma cera (compatível com a resina acrílica) para protecção adicional, de modo a garantir maior durabilidade da resina.

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

VISTOS

O Engenheiro Chefe do Núcleo de Química

Maria Linda Braga Reis

M. OLINDA BRAGA REIS

O Engenheiro Chefe do Departamento De Materiais de Construção

M. J. Esteves Ferreira

M. J. ESTEVES FERREIRA

AUTORIA

Rute Nunes Fontinha

RUTE NUNES FONTINHA
Engenheira Química
Bolsista de Investigação

M. Manuela R. Salta

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*, 9th ed., ASM International, 1987.
- [3] Shreir, L. L., *Corrosion Vol. 1 - Metal/Environment Reactions*, 2nd ed., Newnes-Butterworths, London, 1979.
- [4] Pürhinger, J., and Johnson, B., *Performance of Utility Bronzes in Public*, Wt. Ber. Naturwiss. Kunst Bd. Doppelband 4/5 1987/1988, Wien, 1988.
- [5] Pichler, B., 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.