



MINISTÉRIO DO EQUIPAMENTO, DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO DAS ESTÁTUAS METÁLICAS DO MONUMENTO AO DUQUE DE SALDANHA EM LISBOA

RELATÓRIO 309/98 — NQ

MINISTÉRIO DO EQUIPAMENTO, DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

NÃO CONFIDENCIAL

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Núcleo de Química

Proc. 024/19/12836

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO DAS ESTÁTUAS METÁLICAS DO MONUMENTO AO DUQUE DE SALDANHA EM LISBOA

RELATÓRIO 309/98 — NQ

Lisboa, Novembro de 1998

Estudo subsidiado por:
Agência de Inovação no âmbito do Projecto
EUREKA EU316 EUROCORE-COPAL

I&D
MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO DAS ESTÁTUAS METÁLICAS DO MONUMENTO AO DUQUE DE SALDANHA EM LISBOA

Neste relatório apresentam-se os resultados obtidos no estudo da corrosão das estátuas metálicas do Monumento ao Duque de Saldanha. Este estudo visou fundamentalmente o diagnóstico do estado de corrosão das estátuas e das suas causas. Para tal, realizou-se a caracterização química e mineralógica dos produtos de corrosão pelas técnicas MEV-AXDE e DRX. Verificou-se que os principais produtos de corrosão existentes eram constituídos essencialmente por *cuprite* (Cu_2O), *brochantite* ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) e cloreto básico hidratado $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Os dois últimos resultam, respectivamente, da acção agressiva dos gases poluentes SO_x provenientes do tráfego rodoviário e dos iões cloreto provenientes da proximidade do mar. Observou-se que a *cuprite* era o principal constituinte de uma camada mais interior dos produtos de corrosão, inicialmente depositada uniformemente sobre toda a superfície do metal, tendo-lhe conferido alguma protecção.

CORROSION DIAGNOSIS OF THE METALIC STATUES OF THE MONUMENT TO DUKE OF SALDANHA AT LISBON

In this report, the results obtained in the study of the corrosion of the metallic statues of the monument to Duke of Saldanha are presented. The aim of this study was the diagnosis of the corrosion state and its causes. For that, chemical and mineralogical analysis of the corrosion products were made by SEM-EDS and XRD. It was found that *cuprite* (Cu_2O), *brochantite* ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) and the basic copper chloride hydrate $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were the main corrosion products. The latter two products result, respectively, from the aggressive action of SO_x gaseous pollutants, caused by the automobile traffic, and chloride ions coming from the sea near. *Cuprite* was found to be the main constituent of an inner layer of the corrosion products, initially distributed uniformly all over the metal surface giving it some protection to corrosion.

DIAGNOSTIQUE DE LA CORROSION DANS LES STATUES METALIQUES DU MONUMENT AU DUC DE SALDANHA À LISBONNE

Dans ce rapport, on présente les résultats obtenus dans l'étude de la corrosion des statues métalliques du monument au Duc de Saldanha. Cette étude tient comme principal objectif le diagnostic de l'état de corrosion et de ses causes. Pour cela, des analyses chimiques et minéralogiques des produits de corrosion ont été effectuées au MEB avec microanalyse et à la DRX. On a trouvé que les principaux produits de corrosion sont essentiellement formés par *cuprite* (Cu_2O), *brochantite* ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) et le chlorure basique de cuivre $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les deux derniers produits résultent respectivement de l'action agressive des polluants gazeux SO_x dus au trafic automobile et des ions chlorure provenant de la proximité de la mer. La *cuprite* est le principal constituant de la couche plus intérieure des produits de corrosion, qui a été formée initialement d'une façon uniforme sur la surface du métal et a eu une certaine action protective.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Corrosão atmosférica das ligas de cobre	1
1.2 – Descrição geral do monumento ao Duque de Saldanha.....	3
2 - EXAME VISUAL DAS ESTÁTUAS.....	4
3 – ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DA LIGA E DOS PRODUTOS DE CORROSÃO.....	5
3.1 – Composição química da liga metálica.....	7
3.2 – Composição química e mineralógica dos produtos de corrosão.....	8
4 – ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	10
BIBLIOGRAFIA.....	14
ANEXO	A1

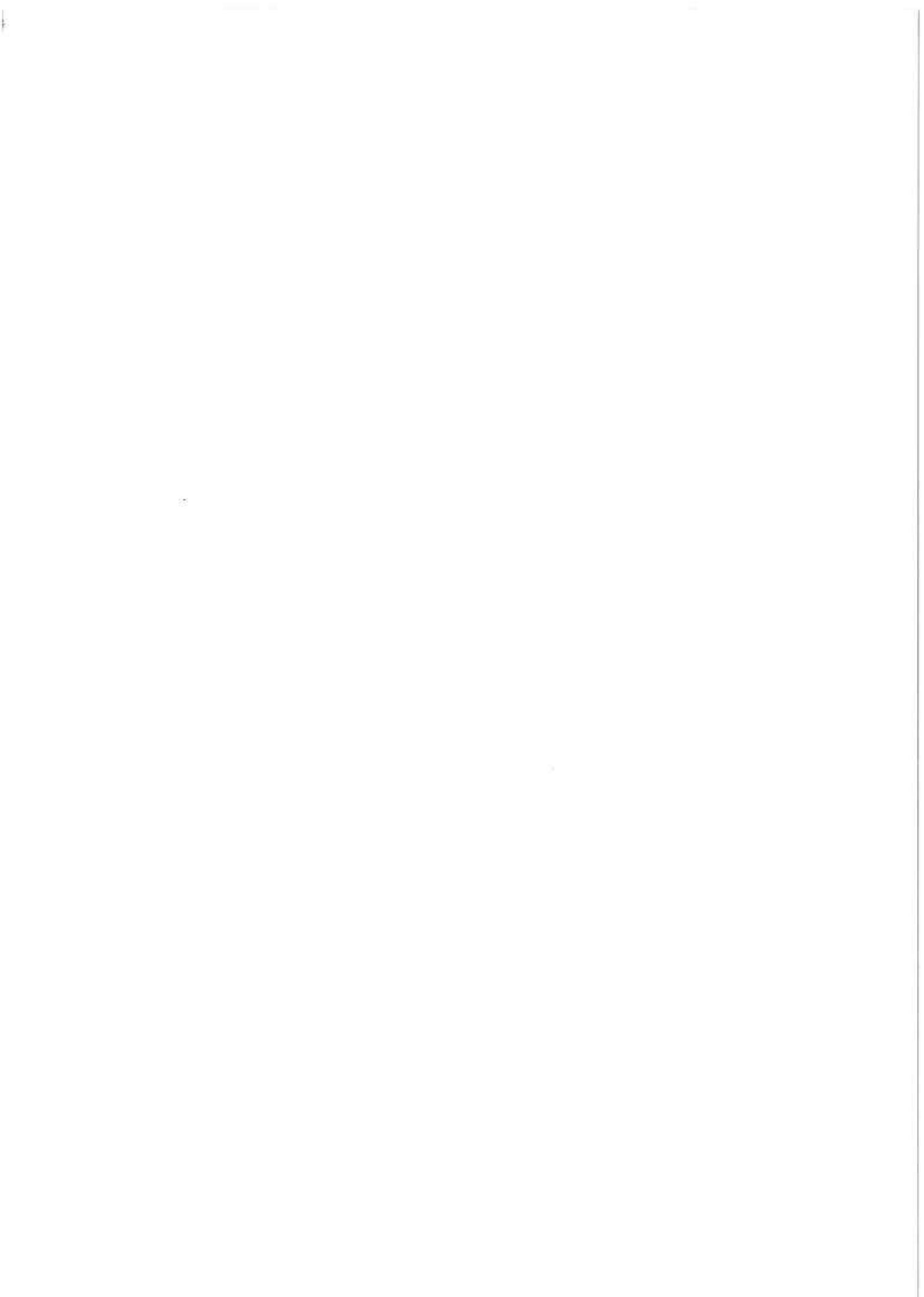
ÍNDICE DE QUADROS

Quadro I – Descrição das amostras de produtos de corrosão colhidas e correspondente tipologia da patina.....	7
Quadro II – Análise semiquantitativa dos principais elementos da liga metálica (em %) obtida por MEV-AXDE.....	8
Quadro III – Resultados da análise dos produtos da patina por DRX.....	8
Quadro IV – Composição química e mineralógica dos produtos de corrosão que compõem os diferentes tipos de patina obtida por MEV-AXDE e por DRX.....	10

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.1 – Monumento ao Duque de Saldanha.	3
Fig.2 – Localização das amostras de liga e de patina colhidas nas estátuas do monumento ao Duque de Saldanha	6
Fig.3 – Resultados da análise semiquantitativa MEV-AXDE dos produtos de corrosão que constituem as patinas das estátuas do Duque de Saldanha e da figura feminina.	9
Fig.A1 – Estátua do Duque de Saldanha (lado Sul).....	A2
Fig.A2 – Estátua do Duque de Saldanha (lado Norte).....	A3
Fig.A3 – Estátua da figura feminina. (A) Vista do lado Sul. (B) Vista do lado Este.....	A4
Fig.A4 – (ao lado) Estátua do Duque de Saldanha. Patina verde.....	A5
Fig.A5 – (em baixo) Estátua do Duque de Saldanha. Patina verde, patina verde com pontos pretos e sobrecamada amarela	A5

Fig.A6 – Estátua do Duque de Saldanha, painel lateral. Patina preta e escorrimentos na pedra.....	A6
Fig. A7 - Estátua da figura feminina. Escorrimentos verdes sobre a patina preta.....	A7
Fig.A8 – Estátua do Duque de Saldanha. Zona abrigada com patina verde-vivo sob acumulações de produtos cinzentos pulverulentos.....	A8
Fig.A9 – Estátua do Duque de Saldanha. Cordões da farda com a superfície cinzenta e verde.....	A8
Fig.A10 – Patina verde mais azulada num dos elementos decorativos do pedestal.....	A9
Fig.A11 – Estátua do Duque de Saldanha. Subcamada alaranjada.....	A9
Fig.A12 – Estátua do Duque de Saldanha.(A), (B) Manchas castanho-ferruginoso.....	A10



DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO NAS ESTÁTUAS METÁLICAS DO MONUMENTO AO DUQUE DE SALDANHA EM LISBOA

1 – INTRODUÇÃO

No programa do projecto nacional "Tecnologias de conservação de monumentos em ligas de cobre" financiado no âmbito do projecto internacional EUREKA EU316 EUROCORE COPAL previa-se o estabelecimento de um protocolo com a Câmara Municipal de Lisboa, com o objectivo de ser feito o diagnóstico da corrosão em algumas das estátuas metálicas mais antigas da cidade de Lisboa. Com este objectivo, foi enviada uma carta ao Presidente da C.M.L. que remeteu o assunto para o Departamento de Património Cultural. Foram assim feitos contactos com Sr. Eng. Rui Macara, chefe daquele Departamento. Nestes contactos, embora não tenha sido estabelecido um protocolo, ficou acordado que o LNEC procederia ao estudo das estátuas na Praça Duque de Saldanha e, eventualmente, das da Praça de Entrecampos. Efectivamente veio apenas a concretizar-se a disponibilização de meios pela C.M.L. para o acesso às estátuas da Praça Duque de Saldanha, e assim no dia 26 de Setembro de 1997 o LNEC efectuou uma inspecção a estas estátuas metálicas, durante a qual se procedeu à observação visual, registo fotográfico e recolha de amostras da liga metálica e dos produtos de corrosão para estudo laboratorial no LNEC, com vista ao diagnóstico do estado de corrosão das estátuas metálicas do monumento ao Duque de Saldanha.

Neste relatório, após algumas breves considerações sobre corrosão em estátuas de ligas de cobre, apresentam-se os resultados da inspecção efectuada e dos ensaios realizados em laboratório e faz-se uma análise de todos os resultados, tirando-se conclusões sobre o estado de corrosão das estátuas. Apresentam-se ainda algumas recomendações relativas à conservação do monumento.

1.1 – Corrosão atmosférica das ligas de cobre

As ligas de cobre, principalmente os bronzes (liga de cobre e estanho) e os latões (liga de cobre e zinco), têm sido usadas desde a antiguidade no fabrico de esculturas, peças e outros elementos arquitectónicos, devido à sua boa resistência à corrosão, nomeadamente à corrosão atmosférica. No fabrico de estátuas, a liga mais usada é o bronze, podendo conter cobre (Cu) e estanho (Sn) em proporções da ordem dos 90%Cu e 10%Sn, ou com menos estanho, mas contendo outros elementos como zinco (Zn), chumbo (Pb), alumínio (Al), prata (Ag), em pequenas quantidades[2].

O bom desempenho dos bronzes quando expostos à atmosfera, resulta da capacidade destas ligas ao se corroerem, formarem à sua superfície uma camada de produtos de corrosão (*patina*) constituída por óxidos de cobre (essencialmente *cuprite* - Cu_2O) e em alguns casos

carbonatos básicos (como a *malaquite* – $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) com características protectoras, que reduzem a velocidade de corrosão ao longo do tempo. O aumento da poluição atmosférica que se tem verificado nas últimas décadas leva a que, nas estátuas antigas ocorram alterações químicas nas camadas de produtos de corrosão protectores formadas nos primeiros anos de exposição, e que nas estátuas recentes as patinas formadas desde o início sejam constituídas por produtos menos protectores[2-8].

Assim, nos ambientes urbanos e industriais, onde existe contaminação da atmosfera por dióxido de enxofre (SO_2), formam-se predominantemente sulfatos básicos de cobre, como a *brochantite* ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) e a *antlerite* ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$), produtos que têm cor verde e são os principais responsáveis pelas patinas verdes frequentemente observadas nas estátuas. No caso de ambientes muito húmidos e altamente poluídos por SO_2 forma-se ainda o sulfato não básico *calcantite* (CuSO_4), de cor azul. Os sulfatos básicos são razoavelmente estáveis e aderentes, proporcionando ainda alguma protecção da liga, no entanto, a *calcantite* é muito solúvel, sendo removida pela água das chuvas, favorecendo a progressão da corrosão[6-12].

Nas zonas marítimas, onde estão presentes cloretos na atmosfera, ocorre ainda a formação de cloretos de cobre, como os cloretos básicos *atacamite* e *paratacamite* ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), de cor verde, e o cloreto não básico *nantoquite* (CuCl) [6-8,12-14], de cor cinzenta. Os cloretos básicos são medianamente estáveis, conferindo alguma protecção, ao contrário da *nantoquite*, por vezes designada “cancro do bronze”, cuja hidrólise dá origem à formação de *cuprite* e *paratacamite*, que é um produto mais volumoso, provocando a rápida degradação das patinas, com a formação de picadas de cor verde da *paracatamite*. Em atmosferas marítimas e poluídas com SO_2 verifica-se que os sulfatos predominam sobre os cloretos nos produtos de corrosão[8,12].

As patinas que cobrem as ligas de cobre podem ainda conter na sua constituição outros produtos como os sulfuretos, os nitratos e os compostos orgânicos de cobre, assim como produtos resultantes da corrosão dos outros elementos da liga, como sejam os óxidos e os hidróxidos de estanho, de zinco ou de chumbo.

Uma outra causa frequente de degradação das estátuas metálicas deve-se à existência, nalguns casos, de contacto entre metais com diferentes potenciais electroquímicos, podendo ocorrer corrosão galvânica do metal *menos nobre*. Isto acontece frequentemente quando o aço é usado em elementos de reforço estrutural das estátuas de bronze, ou na ligação interior das diferentes chapas que constituem a estátua ou ainda como pequenos artefactos de adorno, sendo por vezes necessário recorrer à substituição destes elementos por se encontrarem em estado de corrosão avançado, dado que o ferro é menos nobre que o cobre e, portanto, corroer-se preferencialmente[17]. Os fenómenos de corrosão galvânica também podem ocorrer em estátuas revestidas com uma película dourada de ouro, quando esta película se começa a deteriorar, dado que o cobre é menos nobre que o ouro, pode ocorrer a corrosão acentuada do metal base[13].

1.2 – Descrição geral do monumento ao Duque de Saldanha

O monumento ao Duque de Saldanha (Fig.1) é constituído pela estátua metálica do Duque de Saldanha que assenta sobre um pedestal em pedra, em cujas paredes laterais se encontram vários painéis evocativos e elementos metálicos decorativos e na base uma segunda estátua metálica, representando uma figura feminina alada.

A fundição da estátua do Duque de Saldanha, segundo inscrições na base desta, terá sido realizada pela “Fundição de Canhões, Arsenal do Exército” em 1907. A sua inauguração, de acordo com as inscrições no pedestal, terá sido em 1909. Este monumento situa-se em pleno centro de Lisboa, numa das rotundas com maior tráfego automóvel, portanto sujeita à poluição atmosférica típica de um ambiente urbano.



Fig.1 – Monumento ao Duque de Saldanha

2 - EXAME VISUAL DAS ESTÁTUAS

As estátuas metálicas do monumento ao Duque de Saldanha, assim como os outros elementos metálicos com função evocativa e decorativa, apresentam a superfície coberta por patinas pretas e verdes, com o aspecto característico das patinas formadas pelas ligas de cobre em ambiente urbano. A estátua do Duque de Saldanha é a que apresenta maior área coberta por patina verde (Fig. A1 e A2, em anexo). Na estátua da figura feminina também se podem observar as patinas pretas e verdes (Fig. A3, em anexo). Os painéis evocativos e os outros elementos decorativos colocados nas paredes do pedestal praticamente só apresentam patina preta (Fig. A6, em anexo). A patina da estátua do Duque de Saldanha tem um aspecto mais áspero, para o que deve ter contribuído o acabamento pouco polido da superfície desta estátua. A estátua da figura feminina, embora com alterações cromáticas semelhantes às da estátua do Duque de Saldanha, apresenta uma patina mais fina e mais polida, sendo possível observar algum brilho metálico, em particular nas superfícies cobertas com patina preta. Este aspecto poderá resultar desta estátua ter um acabamento de superfície mais polido, ou também pelo facto de se encontrar mais próximo do solo, poder ser tocada pelos transeuntes resultando a longo prazo num polimento, ou ter sido alvo de alguma acção de limpeza, nomeadamente durante uma eventual limpeza do pedestal em pedra. Descrevem-se a seguir, mais em pormenor, os principais aspectos observados nas patinas destas estátuas, cujas fotografias se apresentam em anexo:

- as superfícies horizontais não protegidas e nas superfícies inclinadas mais expostas às chuvas e à deposição de poluentes e de partículas em suspensão na atmosfera, estavam cobertas por patina verde, com pequenos pontos pretos em algumas zonas (Fig. A4 e A5);
- a maior parte das superfícies verticais e as zonas mais abrigadas das chuvas como sejam as superfícies cobertas e os recantos, estavam cobertas por uma patina preta ou preta esverdeada (Fig. A2, A3 e A7);
- nas zonas abrigadas das chuvas (principalmente na estátua da figura feminina), mas onde se dá o escoamento das águas quer da chuva quer de condensações, há a formação de patina verde sobre a patina preta, marcando as linhas correspondentes ao percurso da água (Fig. A7);
- observaram-se ainda manchas de patina verde na patina preta nas juntas e uniões das placas que formam as estátuas (principalmente na estátua do Duque de Saldanha) (Fig. A1 e A2) e, pontualmente, em alguns recantos dos painéis e elementos decorativos do pedestal;

- por baixo do casaco do Duque de Saldanha, do lado Norte, numa zona coberta com difícil acesso das águas da chuva, observou-se a acumulação de produtos cinzentos pulverulentos sob os quais existia uma patina de cor verde-vivo (Fig.A8). Próximo desta zona, na perna direita, observaram-se também picadas de cor verde-vivo na patina preta;
- alguns acessórios da farda do Duque de Saldanha (como os cordões, as esporas e o punho da espada), apresentavam uma superfície verde cinzenta por debaixo da patina verde, aparentando serem de um material diferente do usado na estátua (Fig.A9).
- em algumas zonas das superfícies horizontais mais expostas e alguns recantos cobertos com patina verde observou-se uma sobrecamada amarelada (Fig.A5);
- a patina verde era, em geral, muito aderente (principalmente a da estátua da figura feminina) e em algumas zonas adquire um tom mais azulado (Fig.A10). A patina preta era muito fina, mesmo a da estátua do Duque de Saldanha;
- nas zonas cobertas com patina preta mais expostas existia uma subcamada de produtos de cor laranja, também visível sob a patina verde em algumas zonas (Fig.s A2 e A11);
- pontualmente observaram-se em ambas as estátuas algumas manchas cor de ferrugem (Fig. A12);
- a pedra do pedestal imediatamente abaixo da estátua do Duque de Saldanha e na base, por baixo da estátua da figura feminina, encontrava-se manchada de verde resultante da deposição de produtos de corrosão, solubilizados pelas águas das chuvas (Fig.s A3 e A6).

3 – ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DA LIGA E DOS PRODUTOS DE CORROSÃO

Atendendo à dimensão e configuração das estátuas do monumento ao Duque de Saldanha, apenas foi retirada uma amostra de liga da estátua do Duque de Saldanha para análise da sua composição química. Para análise da composição química e mineralógica dos produtos de corrosão que compõem a patina das estátuas foram colhidas amostras em diversas zonas das estátuas do Duque de Saldanha e da figura feminina, representativas dos diferentes aspectos cromáticos da patina. A localização de todas as amostras colhidas é indicada na Fig.2.

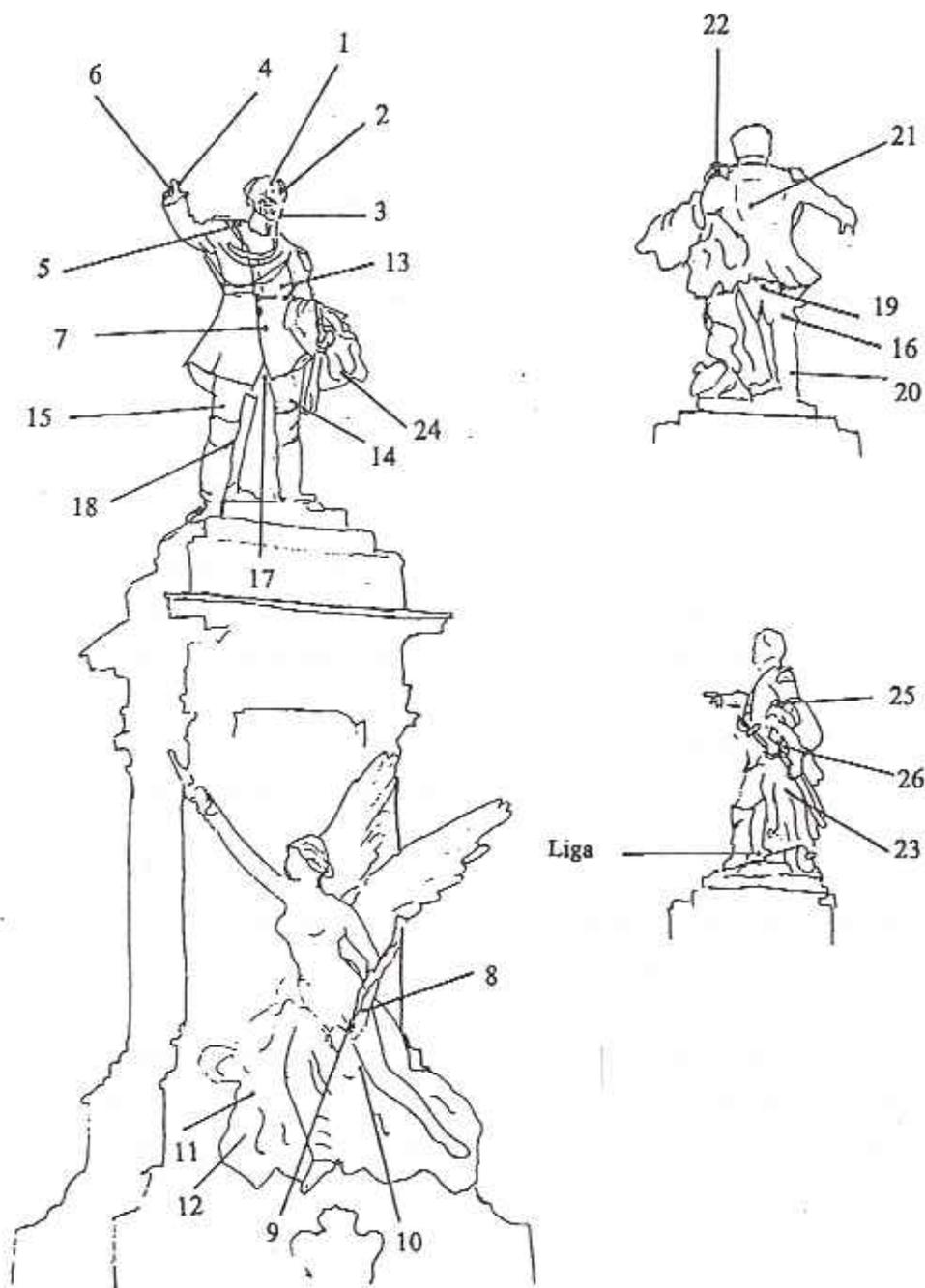


Fig.2 – Localização das amostras de liga e de patina colhidas nas estátuas do monumento ao Duque de Saldanha

No Quadro I faz-se uma descrição da cor dos produtos de corrosão e do aspecto visual das patinas relativamente às diferentes amostras indicadas na figura anterior.

Quadro I – Descrição das amostras de produtos de corrosão colhidas e correspondente tipologia da patina

Estátua	Amostra	Cor dos produtos	Aspecto da patina	Observações	
Duque de Saldanha	1	verde azulado e amarelado	verde	Fig.A4	
	2	verde	verde com sobrecamada amarelada	Fig.A11	
	3	preto e alguns verdes	preto	Fig. A4	
	4	verde	verde		
	5	verde e preto	verde com sobrecamada amarelada		
	6	preto e verde	preto		
	7	preto	preto com subcamada alaranjada		
	13	castanho e verde	ponto castanho ferrugem	Fig.A12	
	14	verde	junta verde numa zona preta		
	15	preto e verde	picadas verdes	perna direita	
	16	castanho e preto	preto	zona abrigada	
	17	preto e verde	escorrimento verde		
	18	verde esbranquiçado	junta verde esbranquiçado		
	19	cinzento e verde azulado	cinzento com verde-vivo	Fig.A8	
	20	verde	verde	base-canhão	
	21	preto e castanho	preto com escorrimentos	costas, Fig.A2	
	22	verde e preto	verde com pontos pretos		
	23	preto	preto	espada	
	24	preto e castanho	preto	recanto	
	25	verde	verde	Fig.A5	
	26	verde	verde amarelado		
	Figura feminina	8	verde	verde	
		9	preto	preto com subcamada alaranjada	
		10	verde e preto	escorrimentos verdes	
		11	verde e preto	manchas verdes	
		12	preto	preto	

3.1 – Composição química da liga metálica

Para a identificação da composição química da liga foi efectuada a análise semiquantitativa da amostra colhida na estátua do Duque de Saldanha, usando o sistema de microanálise 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 cinco determinações.

Quadro II – Análise semiquantitativa dos principais elementos da liga metálica (em %) obtida por MEV-AXDE

Elementos	Cobre - Cu	Estanho - Sn	Zinco - Zn	Chumbo - Pb	Silício - Si
Estátua Duque de Saldanha	90,2	4,7	0,8	4,2	0,1

Os resultados do quadro anterior mostram que se trata de um bronze de liga quaternária, essencialmente constituído por cobre, estanho, chumbo e zinco.

3.2 – Composição química e mineralógica dos produtos de corrosão

A análise da composição química elementar dos produtos de corrosão que formam a patina das estátuas do monumento ao Duque de Saldanha foi também efectuada por MEV-AXDE. A sua composição mineralógica foi determinada por análise difractométrica de raios X (DRX), num número restrito de amostras, mas considerado representativo das várias tipologias de patinas observadas. Os resultados obtidos na caracterização das amostras por estas técnicas apresentam-se no Quadro II e no gráfico da Fig.3. No Quadro IV, sintetizam-se as informações relativas à composição elementar e mineralógica das patinas com as suas diferentes morfologias.

Quadro III – Resultados da análise dos produtos da patina por DRX

AMOSTRAS	1	8	12	13 a)	14 a)	16	17	18 a)	19	20 a)	21	22 a)	23	24	25 a)	26 a)
Cuprite: Cu_2O	**	**	**			**	**				**	v	**	**	v	v
Brochantite: $Cu_4SO_4(OH)_6$	**	**			v						v				v	v
$Cu_7Cl_4(OH)_{10}.nH_2O$			**			**	**		*			v		**		
Atacamite: $Cu_2(OH)_3Cl$							*						*			
Nantoquite: $CuCl$			v			*	*									
Mooloite: $CuC_2O_4.nH_2O$			v	v			v		v			v				
$PbSO_4$								v		v						
Gesso: $CaSO_4.2H_2O$									**							
Quartzo: SiO_2	v	*	**	v	v	*	*	v	*	v	v	v	*	v	v	v

** - em maior proporção * - menor proporção v - vestígios

a) O aspecto do difractograma indica que se trata de um material mal cristalizado

Resultados das análises MEV-AXDE dos produtos de corrosão

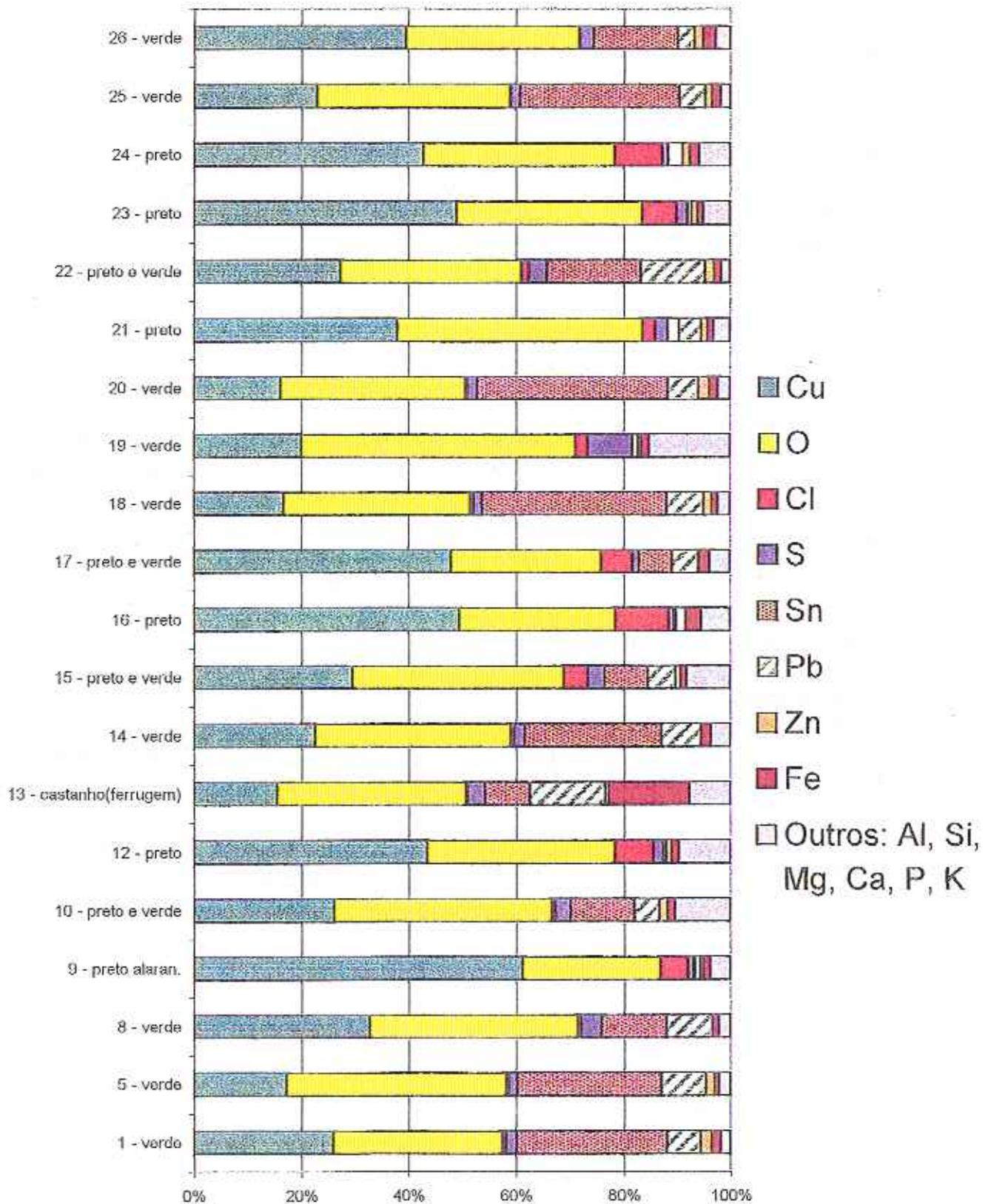


Fig.3 – Resultados da análise semiquantitativa MEV-AXDE dos produtos de corrosão que constituem as patinas das estátuas do Duque de Saldanha e da figura feminina.

Quadro IV - Composição química e mineralógica dos produtos de corrosão que compõem os diferentes tipos de patina obtida por MEV-AXDE e por DRX

Aspecto visual da patina	Amostras analisadas	Composição química Resultados da análise MEV-AXDE (teores mínimos e máximos em %)	Composição mineralógica Resultados da análise DRX
Patina verde • verde claro • verde com pontos pretos	1, 5, 8, 20, 25, 26 22	<i>Cu: 16-40 Sn: 12-33</i> <i>O: 32-45 Pb: 3,0-12,0</i> <i>Cl: 0,1-0,6 Zn: 0-2,0</i> <i>S: 1,7-4,0</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, Ca, P, K: 0-2,3</i>	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6^*$ Cu_2O^* SiO_2 PbSO_4
Patina preta • preto • preto esverdeado	9, 12, 16, 23, 24	<i>Cu: 37-61 Sn: 0-0,7</i> <i>O: 25-41 Pb: 0-2,4</i> <i>Cl: 5,3-11 Zn: 0-2,0</i> <i>S: 1,1-7,1</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, Ca, P, K: 0-3,3</i>	Cu_2O^* $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ $\text{SiO}_2, \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ $\text{CuCl}, \text{CuC}_2\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Escorrimentos verdes sobre a patina preta	10, 21, 17	<i>Cu: 26-48 Sn: 2,0-12</i> <i>O: 27-46 Pb: 4,3-5,0</i> <i>Cl: 0,6-5,8 Zn: 0-1,5</i> <i>S: 1,3-2,9</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, Ca, P, K: 0-7,2</i>	Cu_2O^* $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2, \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ $\text{CuCl}, \text{CuC}_2\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Manchas verdes • dispersas • nas juntas	15 14,18	<i>Cu: 17-28 Sn: 18-35</i> <i>O: 34-36 Pb: 6,0-7,5</i> <i>Cl: 0,3-3,5 Zn: 0-1,8</i> <i>S: 1,6-2,6</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, Ca, P, K: 0-2,3</i>	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ SiO_2 PbSO_4
Cinzento com Interior verde vivo	19	<i>Cu: 20 Sn: 0 Zn: 0,6</i> <i>O: 51 Pb: 1,0</i> <i>Cl: 2,2 S: 8,3 Ca: 10</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, P, K: 0,5-3,7</i>	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2, \text{CuC}_2\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Mancha castanho ferruginoso	13	<i>Cu: 17 Sn: 14 Zn: 1,2</i> <i>O: 38 Pb: 4,2</i> <i>Cl: 0,3 S: 2,3 Fe: 18</i> <i>Al, Si, Ca, Mg, P, K: 0-2,3</i>	$\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ SiO_2 Pb_5CrO_8

* predominante

4 – ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A análise da composição da liga, efectuada apenas numa amostra retirada da estátua do Duque de Saldanha, corresponde a um bronze com aproximadamente 90% cobre(Cu)-5%estanho(Sn)-4%chumbo(Pb)-1%zinco(Zn) e ainda com silício (Si) em pequenas quantidades. Não se procedeu à recolha de mais amostras de liga porque não só não existiam outras zonas acessíveis que pudessem ser amostradas sem danificar a escultura, mas também

porque dado o aspecto das patinas ser em geral semelhante, isso não se mostrava relevante para o diagnóstico da corrosão.

Como se referiu, a observação visual efectuada em ambas as estátuas do monumento ao Duque de Saldanha revelou a existência de patinas verdes e pretas. A patina verde formou-se, como é habitual, nas superfícies mais expostas à chuva e ao sol de ambas as estátuas, principalmente no lado Sul da estátua do Duque de Saldanha (face e ombro e braço direitos, por cima da capa), e também em algumas juntas (mais visíveis na estátua do Duque de Saldanha). A patina preta ocorre nas superfícies mais abrigadas e na maior parte das superfícies verticais. Esta patina predomina na estátua da figura feminina e nos painéis laterais do pedestal. Na estátua do Duque de Saldanha, numa zona de difícil acesso das águas das chuvas observaram-se ainda picadas e manchas de cor verde-vivo. Foram também observadas manchas ferruginosas em alguns pontos da estátua do Duque de Saldanha.

Segundo os resultados obtidos nas análises da composição dos produtos de corrosão que constituem as patinas de ambas as estátuas do monumento ao Duque de Saldanha (Quadros III e IV, e Fig.3), a patina verde é essencialmente constituída por *brochantite* ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) e *cuprite* (Cu_2O), com vestígios de quartzo (SiO_2) e pontualmente (em juntas e no canhão) também por produtos da corrosão do chumbo, nomeadamente sulfato de chumbo (PbSO_4). A patina preta é essencialmente constituída por *cuprite* e pelo cloreto básico de cobre hidratado $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com algum quartzo, coexistindo em algumas zonas também os cloretos de cobre *atacamite* ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) e *nantoquite* (CuCl). A *cuprite*, existente em ambas as patinas, deve ser o principal constituinte da subcamada alaranjada, que foi observada em várias zonas da estátua do Duque de Saldanha, principalmente sob a patina preta. O cloreto básico hidratado $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o gesso são os principais produtos identificados na zona abrigada por debaixo do casaco do Duque de Saldanha, donde se conclui que os produtos cinzentos devem ser constituídos por gesso e os produtos das manchas verde-vivo pelo cloreto básico hidratado. Para além dos produtos resultantes da corrosão do cobre, as patinas contêm produtos resultantes da corrosão do estanho, uma vez que na maioria das amostras analisadas por MEV-AXDE (Fig.3, Quadro IV), foram determinados teores significativos de estanho. Os compostos de estanho geralmente são amorfos[7] e por isso não identificáveis por DRX.

Na amostra de produtos de uma mancha castanha-ferruginosa, existente na estátua do Duque de Saldanha, foram determinados por MEV-AXDE teores significativos de ferro (Fig.3), o que pode indicar a eventual existência de elementos estruturais interiores em aço, cujos produtos de corrosão saíram para o exterior por algum poro, ou simplesmente resultar da deposição de partículas ferruginosas transportadas pelo vento.

A presença de cálcio (Ca) e de ferro (Fe) pode ainda ser justificada pela deposição de poeiras e outras partículas resultantes das obras de reconstrução dos edifícios envolventes, assim como a presença dos elementos alumínio (Al), magnésio (Mg), fósforo (P) e potássio (K) detectados por MEV-AXDE e ainda a presença de *mooloite* ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) detectada por DRX, que se terá formado por reacção do cobre com partículas carbonáceas depositadas, ou devido a actividade de microorganismos.

As estátuas do monumento ao Duque de Saldanha apresentam-se de um modo geral num estado satisfatório de conservação. A existência da subcamada de *cuprite* nas patinas das estátuas, formada nos primeiros anos de exposição quando a atmosfera não era tão poluída ou eventualmente devida a um tratamento de oxidação inicial, tem sido benéfica para a sua conservação uma vez que este óxido é um produto estável, muito aderente, conferindo uma excelente protecção ao bronze. A formação do sulfato básico *brochantite* (responsável pela patina verde) e em resultado da acção agressiva dos gases poluentes SO_2 provenientes do tráfego automóvel urbano, não se afigura ser muito prejudicial para a conservação destas estátuas, uma vez que este produto é relativamente estável e aderente, sendo pouco solúvel, proporcionando alguma protecção ao bronze. O cloreto básico hidratado $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, formado em resultado da acção agressiva e dos iões cloreto transportados pelos ventos vindos da direcção do mar próximo, encontra-se principalmente nas zonas abrigadas das chuvas cobertas com patina preta e com depósitos pulverulentos. Este tipo de compostos são insolúveis na água mas facilmente solúveis em ácidos diluídos[6], sendo talvez por esta última característica que não se encontram nas zonas de patina verde, que se encontra estabilizada e cujo processo de formação implicou a formação de películas de soluções ácido sulfúrico (por dissolução do SO_2 depositado) sobre a superfície do bronze[1]. Estão também sujeitos a desidratação[6], provavelmente para formarem os cloretos básicos mais comuns, que são compostos medianamente estáveis. A presença do cloreto básico hidratado pode indicar que estas zonas se encontram em processo evolutivo de corrosão[6]. No entanto, uma vez que este cloreto é insolúvel na água e encontra-se em zonas onde não há acesso do SO_2 (zonas de patina preta), a sua ocorrência misturada com a *cuprite* poderá não ser considerada suficientemente perigosa para a conservação da estátua, de modo a exigir a sua remoção.

A existência de fenómenos de corrosão activa, tipo picadas, foi apenas observada pontualmente e de uma forma incipiente na estátua do Duque de Saldanha. Estas zonas são aquelas que poderão vir a apresentar futuramente problemas de degradação mais acentuada.

No que se refere a recomendações para conservação, considera-se que, recorrendo a técnicos especializados na área da conservação de monumentos, deverá ser realizada uma limpeza adequada de todos os elementos metálicos com o objectivo de retirar os produtos da patina fracamente aderentes e solúveis em água, e em particular os produtos das patinas onde está a ocorrer corrosão activa do bronze, nomeadamente em algumas juntas e zonas de picadas. Esta limpeza poderá ser realizada por vários processos utilizando simplesmente água quente, ou adicionando um detergente neutro, ou mesmo em algumas zonas, recorrer a um agente fracamente abrasivo. A utilização de abrasivos e a pressão do jacto de água deve ser tal que não ocasione a extracção das patinas aderentes, pois do ponto de vista da conservação considera-se não recomendável proceder à extracção das patinas verdes fortemente aderentes e insolúveis. Deve ainda proceder-se à repassivação da superfície do bronze e à reconstituição da patina nas zonas em que eventualmente a superfície metálica fique exposta, utilizando produtos adequados, e ainda à limpeza dos produtos de corrosão do bronze depositados no

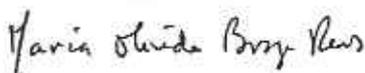
pedestal de pedra. Como medida de protecção e atendendo à boa acessibilidade das estátuas, pode ser apenas aplicada uma cera microcristalina ou eventualmente uma resina acrílica adequada, seguida de aplicação de cera. Convém contudo referir que a aplicação da resina acrílica é um processo irreversível, uma vez que não vai ser possível retirar completamente este produto quando após alguns anos a sua acção protectora tiver desaparecido.

Agradecimentos: Os autores agradecem a colaboração na recolha de amostras dada pelo Técnico Adjunto de Experimentador Nuno Garcia, e no desenvolvimento experimental deste estudo dada pelos Técnicos Experimentadores Ana Paula Menezes e Ludovina Matos e pela estagiária Sandra Ribeiro. Agradecem também ao Estagiário de Investigação Dr. António Santos Silva pela colaboração na interpretação das análises de difracção de raios X.

Lisboa e Departamento de Materiais de Construção, em Novembro de 1998.

VISTOS

O Engenheiro Chefe do
Núcleo de Química



M. OLINDA BRAGA REIS

AUTORIA

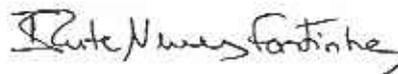


M. MANUELA SALTA
Engenheira Química
Investigadora Principal

O Engenheiro Chefe do Departamento
de Materiais de Construção



JOSÉ MANUEL CATARINO

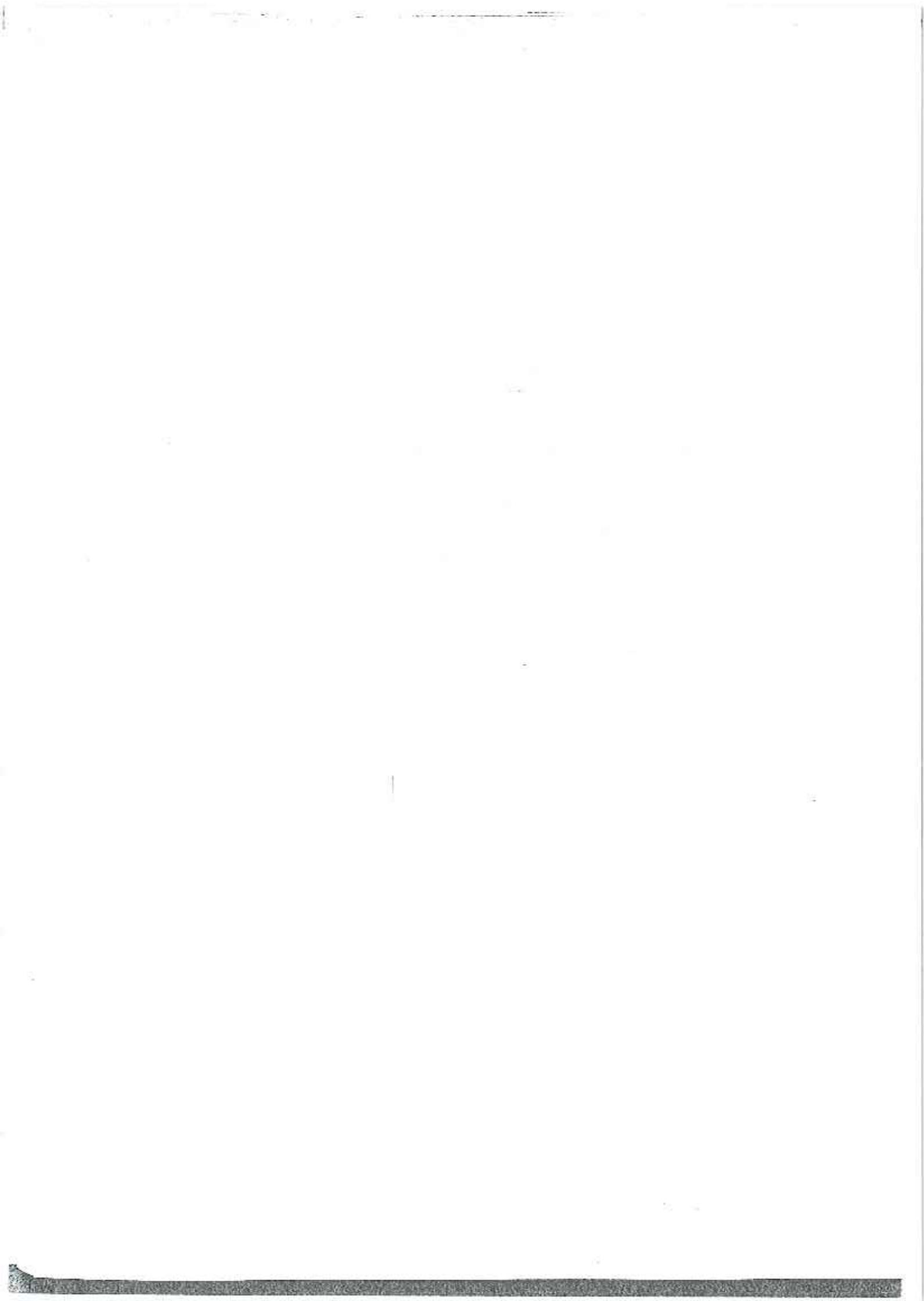


ISABEL RUTE FONTINHA
Engenheira Química
Estagiária de Investigação

BIBLIOGRAFIA

- [1] Salta, M.; Fontinha, I. R., "Corrosão das Estátuas de Bronze do Monumento ao Marquês de Pombal", Relatório N°266/98, LNEC, Lisboa, 1998.
- [2] Ashurst, J.; Ashurst, N.; Wallis, G.; Toner, D., Practical Building Conservation, Vol. 4 - "Metals", Gower Technical Press, Hants, 1989.
- [3] Shreir, L. L., Corrosion, 2nd Ed., Vol. 1 - "Metal/Environment Reactions", Newnes-Butterworths, London 1979.
- [4] Metals Handbook, 9th Ed., Vol. 13 - "Corrosion", ASTM International, 1987.
- [5] Pühninger, J.; Johnson, B., "Performance of Utility Bronzes in Public" - from Information Processing to a Variant of Preservation Strategy, Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88, Wien, 1988, 64-152.
- [6] Selwyn, L. S.; Binnie, N. E.; Poitras, J.; Laver, M. E.; Downham, D. A., "Outdoor Bronze Statues: Analysis of Metal and Surface samples", Studies in Conservation, 41, 1996, 205-228.
- [7] Strandberg, H., "Perspectives on Bronze Sculpture Conservation - Modeling Copper and Bronze Corrosion", Doctoral dissertation in Environmental Science, Göteborg University, 1997.
- [8] Graedel, T. E., "Copper patinas formed in the atmosphere - II. A qualitative assessment of mechanisms", Corrosion Science, Vol. 27, No 7, 1987, 721-740.
- [9] 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, No 7, 1987, 741-769.
- [10] Pichler, B.; Vendl, A., "Eureka-Projekt EURO CARE COPAL EU 316", Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Band 6/7/8 1989/90/91, Wien, 1991, 216-287.
- [11] Pichler, B.; Vendl, A., "Untersuchungen von Patina Proben des Denhmales Kaiser Joseph II in Wien", ISCA, Wien, 1992.

- [12] Livingston, R. A., *"Influence of the Environment on the Patina of the Statue of Liberty"*, Environ. Sci. Technol., vol. 25, No. 8, 1991, 1400-1408.
- [13] Leoni, M., *"Elementi di Metallurgia Applicata al Restauro delle Opere d'Arte"*, Opus Libri, Firenze, 1984.
- [14] Baboian, R.; Cliver, E. B., *"Corrosion on the Statue of Liberty - Part Three"*, Materials Performance, vol. 25, No. 4, 1986, 74-75.
- [15] Baboian, R.; Cliver, E. B., *"Corrosion on the Statue of Liberty - Part Four - Copper Behaviour"*, Materials Performance, vol. 25, No. 5, 1986, 80-83.
- [16] Baboian, R.; Cliver, E. B., *"Corrosion on the Statue of Liberty - Part Five - The Statue Restoration"*, Materials Performance, vol. 25, No. 6, 1986, 80-83.
- [17] Johnson, B.; Pühringer, J., *"The Orpheus Group in Stockholm - Building Statics in the Care and Preservation of Monuments"*, Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88, Wien, 1988, 182-213.



ANEXO



Fig.A1 – Estátua do Duque de Saldanha (lado Sul).



Fig.A2 - Estátua do Duque de Saldanha (lado Norte).



(A)



(B)

Fig.A3 – Estátua da figura feminina. (A) Vista do lado Sul. (B) Vista do lado Este.

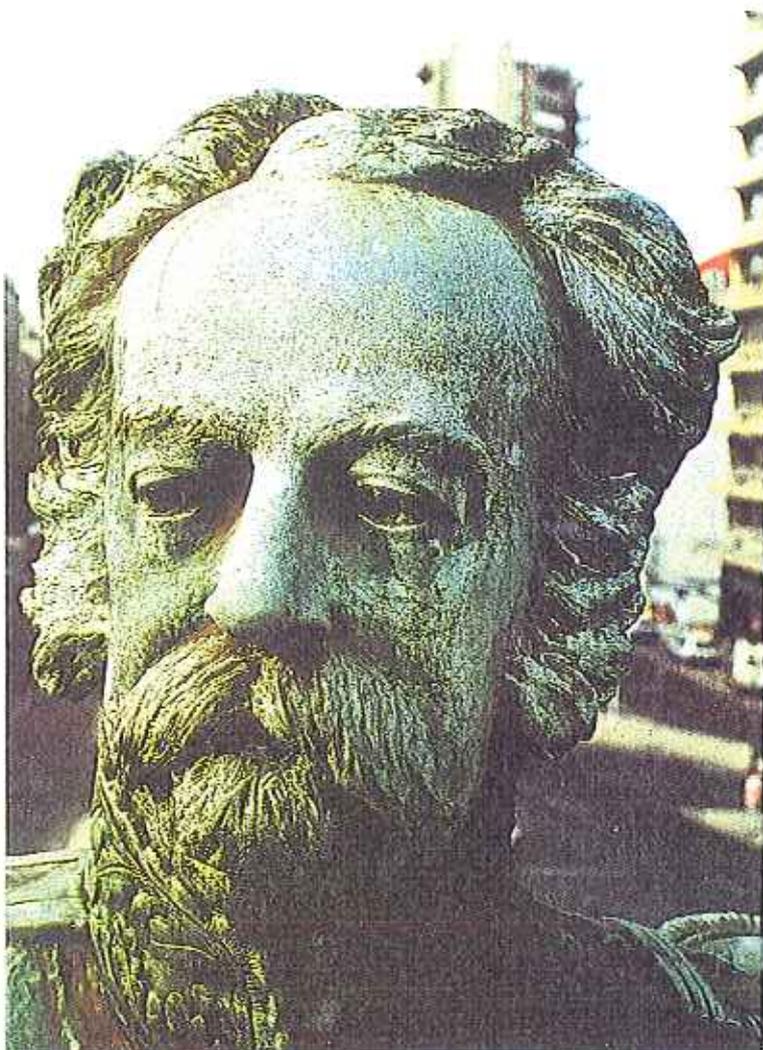


Fig.A4 – (ao lado) Estátua do Duque de Saldanha. Patina verde.

Fig.A5 -- (em baixo) Estátua do Duque de Saldanha. Patina verde, patina verde com pontos pretos e sobrecamada amarela .





Fig.A6 – Estátua do Duque de Saldanha, painel lateral. Patina preta e escorrimentos na pedra.



Fig. A7 - Estátua da figura feminina. Escorrimentos verdes sobre a patina preta.



Fig.A8 – Estátua do Duque de Saldanha. Zona abrigada com patina verde-vivo sob acumulações de produtos cinzentos pulverulentos.

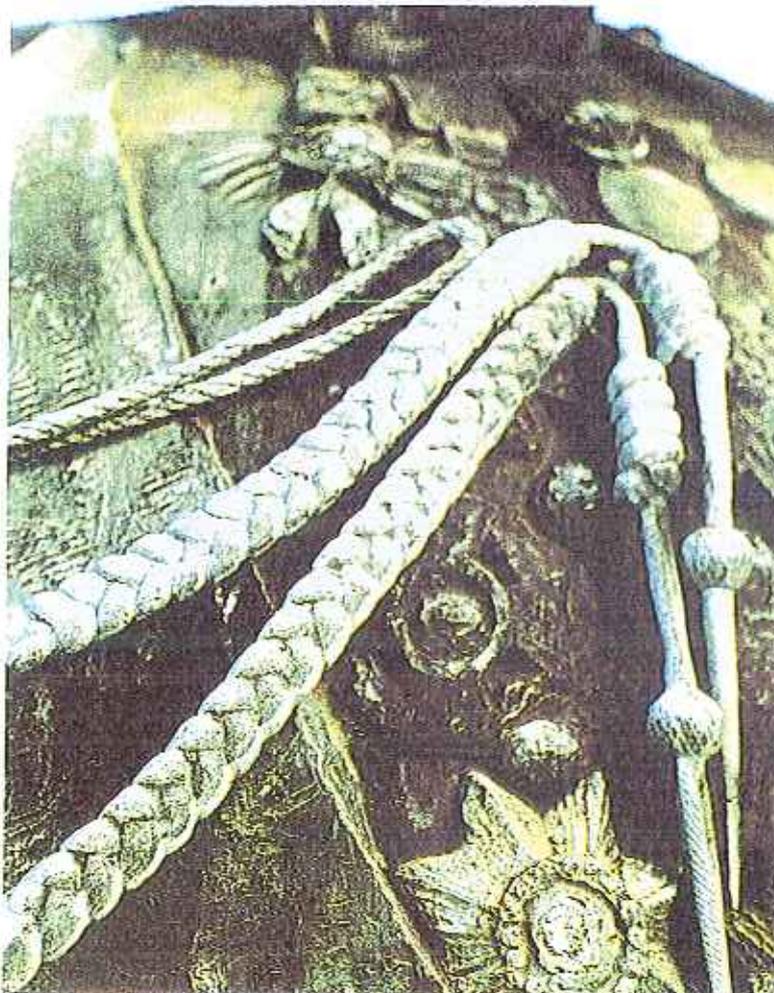


Fig.A9 – Estátua do Duque de Saldanha. Cordões da farda com a superfície cinzenta e verde.

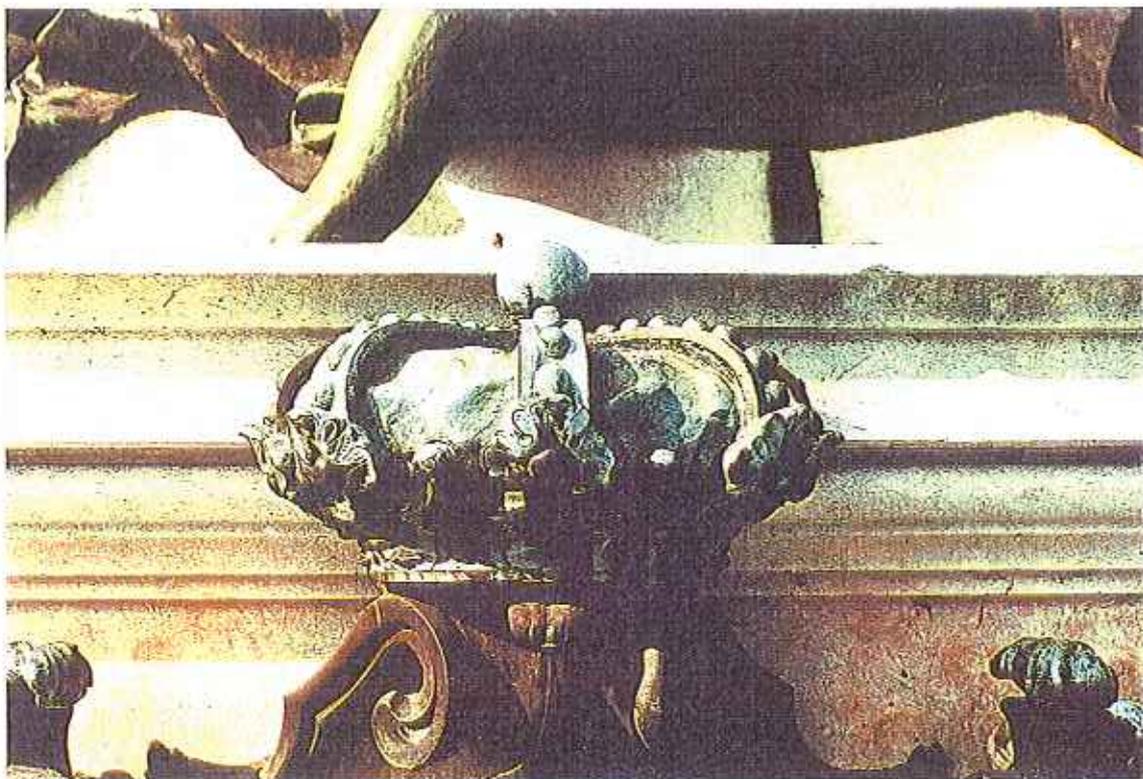


Fig.A10 – Patina verde mais azulada num dos elementos decorativos do pedestal.



Fig.A11 – Estátua do Duque de Saldanha. Subcamada alaranjada.

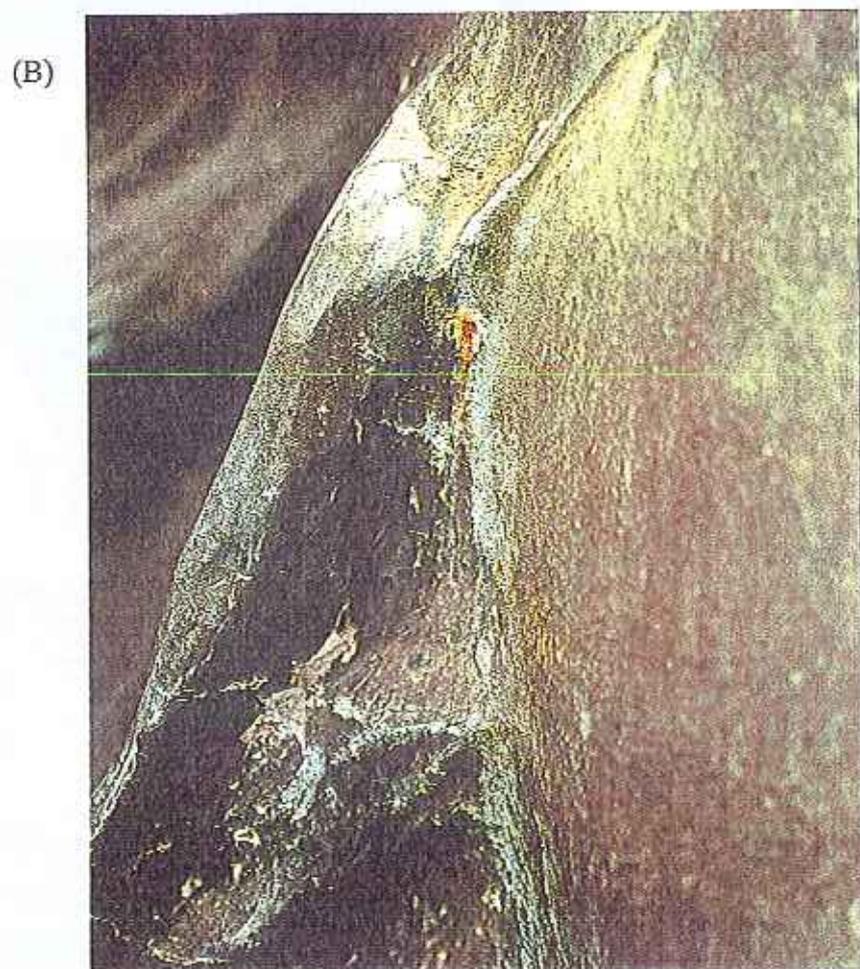
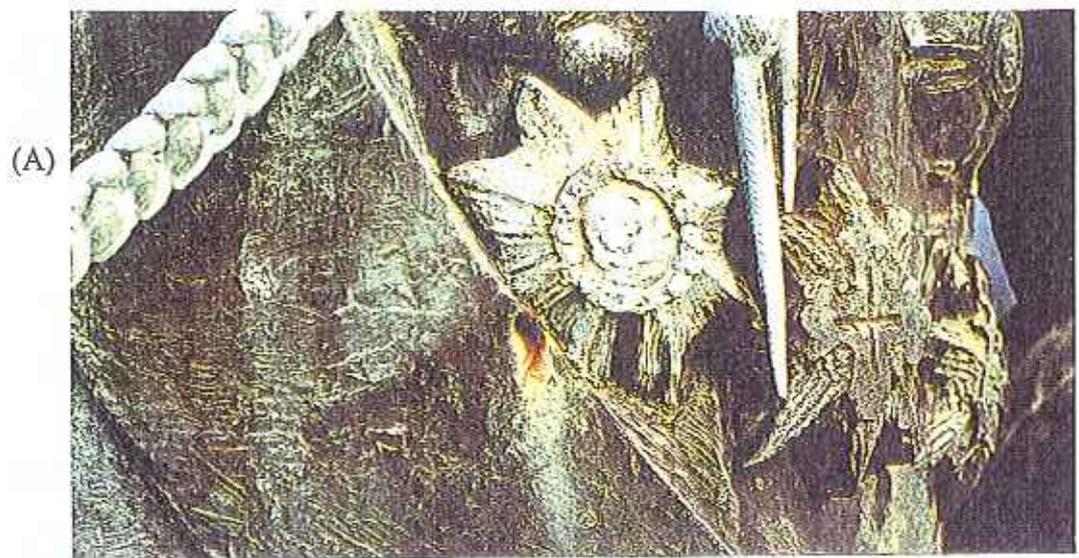


Fig.A12 – Estátua do Duque de Saldanha.(A), (B) Manchas castanho-ferruginoso.