



MINISTÉRIO DO EQUIPAMENTO, DO PLANEAMENTO E DA ADMINISTRAÇÃO DO TERRITÓRIO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO DA ESTÁTUA DE D. JOSÉ I EM LISBOA

RELATÓRIO 313/98 — 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 DA ESTÁTUA DE D. JOSÉ I EM LISBOA

RELATÓRIO 313/98 — NQ

Lisboa, Novembro de 1998

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

I&D
MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO DA ESTÁTUA DE D. JOSÉ I EM LISBOA

Neste relatório apresentam-se os resultados obtidos no estudo da corrosão da estátua metálica de D. José I em Lisboa. Este estudo visou fundamentalmente o diagnóstico do estado de corrosão das estátuas e das suas causas. Para tal, observou-se a estrutura das camadas de produtos de corrosão por técnicas microscópicas e efectuou-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 pelo 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 de 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 D. JOSÉ I STATUE AT LISBON

In this report, the results obtained in the study of the corrosion of the metallic statue of D. José I at Lisbon are presented. The aim of this study was the diagnosis of the corrosion state and its causes. For that, microscopic observations of the structure of the corrosion products layers and 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 of 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 DE D. JOSÉ I À LISBONNE

Dans ce rapport, on présente les résultats obtenus dans l'étude de la corrosion de la statue métallique du D. José I à Lisbonne. Cette étude tient comme principal objectif le diagnostic de l'état de corrosion et de ses causes. Pour cela, la structure des couches de produits de corrosion a été observée par des techniques microscopiques et 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 dûs 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 protectrice.

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 DO BRONZE.....	6
4 - ANÁLISE QUÍMICA E OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO QUE CONSTITUEM A PATINA.....	7
4.1 - Composição química e mineralógica dos produtos de corrosão.....	7
4.2 - Observação das patinas no microscópio óptico de reflexão	11
5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	15
BIBLIOGRAFIA.....	19
ANEXO	A1

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro I - Análise semiquantitativa dos principais elementos da liga metálica (em %) obtida por MEV-AXDE.....	7
Quadro II - Descrição das amostras de produtos de corrosão e correspondente tipologia da patina.....	8
Quadro III - Resultados da análise dos produtos da patina por DRX.....	9
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 - Estátua de D. José I.....	3
Fig.2 - Localização das amostras de liga colhida na estátua de D. José I.....	6
Fig.3 - Localização das amostras de produtos de corrosão colhidas na estátua de D. José I...	8
Fig.4 - Resultados da análise semiquantitativa MEV-AXDE dos produtos de corrosão que constituem as patinas da estátua de D. José I.....	10
Fig.5 - Amostra 7 - Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina preta. (A=50X).....	12
Fig.6 - Amostra 7 - Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina preta com subcamada vermelha. (A=100X).....	12
Fig.7 - Amostra 3 - Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde. (A=50X).....	13

Fig.8 – Amostra 3 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde com sobrecamada de patina preta e resíduos da subcamada alaranjada. (A=50X).....	13
Fig.9 – Amostra 1 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde, em que não é visível a subcamada alaranjada. (A=50X).....	14
Fig.10 – Amostra 1 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde, misturada com a subcamada alaranjada, com sobrecamada preta. (A=50X).....	14
Fig.A1 – Estátua de D. José I (lado Oeste).....	A2
Fig.A2 – Estátua de D. José I (lado Sul).....	A2
Fig.A3 – Estátua de D. José I (lado Este).....	A3
Fig.A3 – Estátua de D. José I (lados Norte e Este).....	A3
Fig.A5 – Estátua de D. José I. Patina preta e alguma verde.....	A4
Fig.A6 – Estátua de D. José I. Patina preta e escorrimentos verdes.....	A4
Fig.A7 – (ao lado) Estátua de D. José I. Patina verde, e escorrimentos verdes na patina preta.....	A5
Fig.A8 – (em baixo) Estátua de D. José I. Escorrimentos verdes sob a patina preta.....	A5
Fig.A9 – Estátua de D. José I. Patina preta, escorrimentos verdes, manchas verdes e alaranjadas (ventre do cavalo).....	A6
Fig.A10 – Estátua de D. José I. Zona de manchas alaranjadas (cinto da sela do cavalo).....	A6
Fig.A11 – Estátua de D. José I. Patina verde e patina preta nos recantos.....	A7
Fig.A12 – Estátua de D. José I. Patina verde. Zona da liga com um “remendo”.....	A7
Fig.A13 – Estátua de D. José I. (A) Pormenor da patina verde com pontos pretos e zonas de desagregação da patina. (B) Corte esquemático da patina nestas zonas..	A8
Fig.A14 – Estátua de D. José I. Pormenor das patinas verde e preta - transição de uma zona exposta para uma mais abrigada:.....	A9
Fig.A15 – Estátua de D. José I. Patina preta com pontos verdes.....	A9
Fig.A16 – Estátua de D. José I. Subcamada de produtos cor-de-laranja, visível após remoção da camada exterior de patina preta.....	A10
Fig.A17 – Estátua de D. José I. Película castanha sobre patina verde.....	A10
Fig.A18 – Aspecto das víboras e da silva, em bronze, que ornamentam a base da estátua de D. José I, lado Norte.....	A11
Fig.A19 – Aspecto das víboras em bronze, que ornamentam a base da estátua de D. José I, lado Sul.....	A11
Fig.A20 – Estátua de D. José I. “Remendos” na liga.....	A12
Fig.A21 – Estátua de D. José I. “Costura” na liga.....	A12
Fig.A22 – Estátua de D. José I. Zona da liga com um enchimento esbranquiçado.....	A13
Fig.A23 – Estátua de D. José I. Fissuras no pedestal, topo Este.....	A13

DIAGNÓSTICO DA CORROSÃO DA ESTÁTUA DE D. JOSÉ I EM LISBOA

1 – INTRODUÇÃO

No âmbito do projecto nacional “Tecnologias de conservação de monumentos em ligas de cobre” financiado no âmbito do projecto internacional EUREKA EU316 EURO CARE COPAL foi previsto o diagnóstico da corrosão em algumas estátuas metálicas mais antigas da cidade de Lisboa.

Tendo em conta que a estátua a D. José I, na Praça do Comércio, em Lisboa, é a estátua equestre mais antiga no país, revelou-se com muito interesse para o projecto o estudo da corrosão neste monumento. Com este objectivo, foram feitos contactos com o Sr. Dr. Elísio Summavielle, da Direcção Geral de Edifícios e Monumentos Nacionais, que se prestou a dar toda a colaboração, proporcionando meios de acesso adequados. Assim, em 22 de Janeiro de 1998, o LNEC efectuou uma inspecção à estátua de D. José I, durante a qual se procedeu à observação visual, registo fotográfico e recolha de amostras da liga metálica e dos produtos de corrosão para análise posterior em laboratório, com vista a elaborar um diagnóstico do estado de corrosão da estátua metálica deste monumento.

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 a D. José I

O monumento ao rei D. José I (Fig.1) é constituído pela estátua equestre em bronze do D. José I, ladeada na base por várias figuras alegóricas em bronze representando víboras e ramos de silvas. Esta estátua assenta num pedestal em pedra com vários conjuntos de estátuas alegóricas em pedra, na base, e na parede frontal com um medalhão em bronze representando, em baixo relevo, o busto do Marquês de Pombal. Existem ainda alguns pequenos elementos em bronze no pedestal, tais como letras, uma coroa e alguns acessórios das estátuas em pedra. Segundo[18], a estátua equestre tem uma armação interior em ferro e o suporte onde assenta o casco traseiro esquerdo do cavalo também seria em ferro, porém, o que se observou foi que este elemento de suporte tem aspecto de ser em liga de cobre (Fig. A17, do anexo). Este monumento apresenta ainda um gradeamento à volta da base também em liga de cobre.

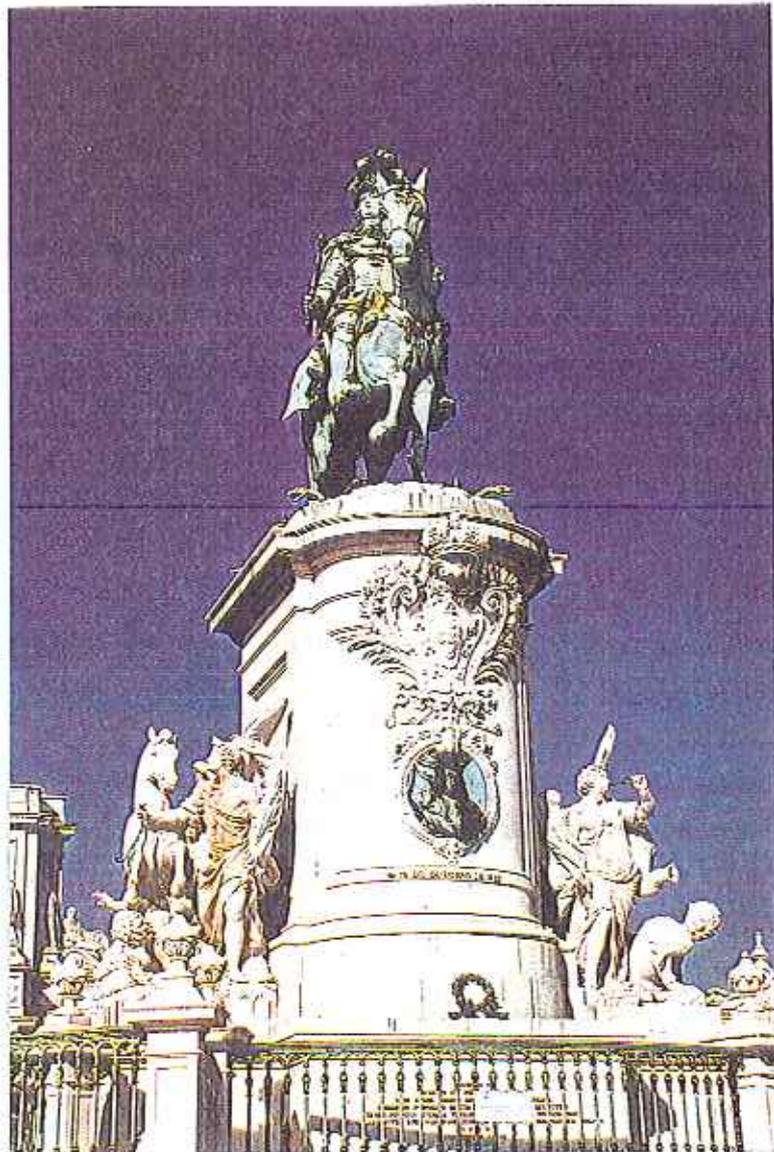


Fig.1 – Estátua de D. José I

A estátua de D. José I trata-se de um monumento de elevado valor e interesse histórico, estando classificada como monumento nacional. É a mais antiga estátua equestre de bronze em Portugal, tendo sido também a primeira estátua desta dimensão que se fundiu no nosso país, segundo Machado de Castro[18], o seu escultor. A fundição foi realizada pela Fundação de Santa Clara em 15 de Outubro de 1774, tendo sido inaugurada quase um ano depois, em 6 de Junho de 1775, após a conclusão da reconstrução de Lisboa, destruída pelo terramoto de 1755[18]. A estátua de D. José I conta assim com mais de 220 anos de exposição atmosférica.

O medalhão representando o busto do Marquês de Pombal foi retirado dois anos após a inauguração, por razões políticas, tendo sido mais tarde recolocado, por ordem de D. Pedro IV, em 12 de Outubro de 1834 [18].

Este monumento está localizado numa praça com intenso tráfego automóvel, de frente para o rio Tejo, na zona ribeirinha de Lisboa. Deste modo, a estátua está sujeita não só à poluição típica de um ambiente urbano, como também a um ambiente húmido e salino resultante de neblinas frequentes e da acção dos ventos marítimos.

2- EXAME VISUAL DA ESTÁTUA DE D. JOSÉ I

A estátua de D. José I, assim como os restantes elementos em bronze deste monumento, apresentam alterações cromáticas da sua superfície características da corrosão de ligas de cobre em ambiente urbano, da qual resulta a formação de patinas verdes e pretas, predominando, neste caso, a patina verde (Fig.1 e Fig.A1 a A4, do anexo). A seguir descrevem-se mais pormenorizadamente os diferentes aspectos observados na patina desta estátua:

- praticamente todas as superfícies não abrigadas dos lados Sul e Oeste (mais expostos a chuvas e ventos), encontram-se cobertas por uma patina verde clara contínua (Fig.s 1, A1 e A2);
- a patina preta predomina nas superfícies dos lados Norte e Este, excepto nas superfícies horizontais não protegidas e nas verticais cuja inclinação facilita o impacto da chuva e a deposição de poluentes e de partículas em suspensão na atmosfera, que estão cobertas por patina verde (Fig.s A3 a A6);
- nas zonas cobertas com patina preta onde se dá o escoamento das águas, quer da chuva quer de condensações, há a formação de patina verde sobre a patina preta, nas linhas de percurso da água (Fig.s A7, A8 e A9);

- as zonas abrigadas das chuvas como recantos (ex.: pregas do manto) (Fig.s A5, A11) e zonas cobertas (ex.: parte do ventre e lado interior das pernas do cavalo) (Fig.s A4, A6, A9) apresentam-se com patina preta, por vezes com manchas de patina verde;
- no ventre do cavalo, para além das manchas e escorrimentos verdes sobre a patina preta, observam-se grandes manchas alaranjadas, sobre patina verde, à volta do furo (Fig. A9) e no “cinto” da sela (Fig.A10);
- grande parte da patina verde que cobre a estátua de D. José I apresenta inúmeros pontos de patina preta dispersos (Fig.s A11 a A14). Verificou-se que, principalmente nas superfícies verticais, esta patina verde era muito espessa e macia, apresentando zonas de desagregação, sendo removida facilmente por raspagem, evidenciando um desgaste profundo da liga, mais acentuado que nas “ilhas” de patina preta, onde a patina era mais fina e aderente (ver esquema da Fig. A13). No entanto, em algumas das superfícies horizontais existiam ainda zonas em que a patina verde era mais fina e aderente (ex: sobre a bota do D. José I);
- nas zonas mais expostas cobertas com patina verde, esta apresenta inúmeros pontos verdes (Fig.s A14 e A15) e também manchas verdes maiores. Esta patina preta é, no geral, muito aderente;
- em várias zonas da estátua e mais frequentemente sob a patina preta, observou-se uma subcamada de produtos de cor laranja (Fig.s A16);
- em alguns dos recantos e em algumas zonas protegidas cobertas com patina preta, observou-se por baixo desta uma camada fina de patina verde;
- a patina verde tem, em geral, um tom verde-claro, mas existem zonas em que tem uma tonalidade mais amarelada e noutras mais azulada. este tom mais azulado é frequentemente observado nas camadas mais interiores da patina verde (Fig. A13);
- verifica-se que, em algumas zonas das superfícies mais expostas da estátua e em alguns recantos com patina verde, existe uma película acastanhada por cima da patina verde, que se destaca facilmente (Fig.A17);
- pontualmente observaram-se na estátua algumas manchas cor de ferrugem;

- a pedra do pedestal imediatamente abaixo da estátua do D. José I encontrava-se manchada de verde resultante da deposição de produtos de corrosão, solubilizados pelas águas das chuvas (Fig.s A3).
- o medalhão com o busto do Marquês de Pombal apresenta o mesmo tipo de patinas verdes e pretas da estátua de D. José I (Fig. 1). As víboras e as silvas em bronze apresentam igualmente o mesmo tipo de patinas, embora mais finas (de modo que ainda se pode distinguir algum brilho metálico nas zonas de patina preta) e aderentes que as da estátua de D. José I. A patina verde destes elementos tem um tom mais amarelado (Fig.s A18 e A19).

Na estátua de D. José I observou-se ainda a existência de diversos “remendos” e “costuras” em vários locais (Fig.s A12, A20 e A22), e imperfeições na superfície da liga com zonas muito rugosas e esburacadas (Fig.s A8 e A12). Existem também alguns pontos onde houve “enchimentos” com outros materiais, cuja superfície se apresenta esbranquiçada (Fig. A22). No topo do pedestal onde assenta a estátua verificou-se ainda a existência de fissuras (Fig. A23). Refere-se ainda que numa das patas do cavalo pode ler-se “reparado em Sete 1983” e inscrito na base encontra-se “limpo em 1922”.

3 – ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO BRONZE

Para análise da composição química do bronze usado na estátua de D. José I, foram colhidas várias amostras de liga, constituídas por pequenos troços metálicos e aparas, em diferentes pontos da estátua de D. José I e de alguns dos elementos decorativos na base (víboras e silvas). A localização destas amostras é representada no esquema da figura seguinte.

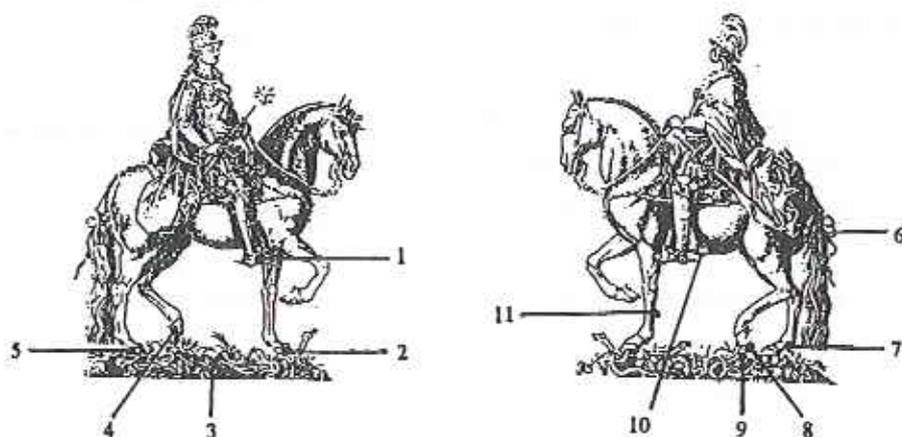


Fig.2 – Localização das amostras de liga colhida na estátua de D. José I.

Para a identificação da composição química do bronze foram efectuadas análises semiquantitativas nas diferentes amostras, usando o sistema de microanálise de raios X por dispersão de energia acoplado ao microscópio electrónico de varrimento (MEV-AXDE). Os resultados obtidos por este método apresentam-se no Quadro I, onde se indicam os máximos e mínimos, em percentagem dos elementos de liga, dos valores médios obtidos em cinco determinações em cada amostra.

Quadro I - Análise semiquantitativa dos principais elementos da liga metálica (teores máximos e mínimos, em %) obtida por MEV-AXDE

Elementos		Cobre - Cu	Estanho - Sn	Zinco - Zn	Chumbo - Pb
<i>Estátua</i> D. José I	Max.	81	2,9	14	3,3
	Min.	80	1,5	10	2,0
	remendo (1 amostra)	76	4,5	6,7	10
<i>Ornamentos</i> víboras e silvas	Máx.	79	2,0	18	6,9
	Min.	69	0	16	3,3

Os resultados do quadro anterior mostram que o zinco é o segundo elemento maioritário na generalidade das amostras, com excepção da amostra retirada do remendo. Destes resultados pode concluir-se que a estátua de D. José I e os seus ornamentos foi construída com uma liga de cobre usualmente designada por latão do almirantado. Esta liga pelo facto de ter de 1,5% a 3% de estanho, apresenta uma boa resistência à corrosão em meio marítimo.

4 - ANÁLISE QUÍMICA E OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO QUE CONSTITUEM A PATINA

Para análise da composição produtos de corrosão que compõem a patina das estátuas foram colhidas amostras em diversas zonas da estátua de D. José I, representativas dos diferentes aspectos cromáticos da patina. A localização das amostras colhidas é indicada na Fig.3. No Quadro II faz-se uma descrição da cor dos produtos de corrosão e do aspecto visual das patinas relativamente às diferentes amostras indicadas na Fig.3.

4.1 - Composição química e mineralógica dos produtos de corrosão

A análise da composição química elementar dos produtos de corrosão que formam a patina da estátua de D. José I 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 das patinas observadas. Os resultados obtidos na caracterização das amostras por estas técnicas apresentam-se no Quadro III e no gráfico da Fig.4.

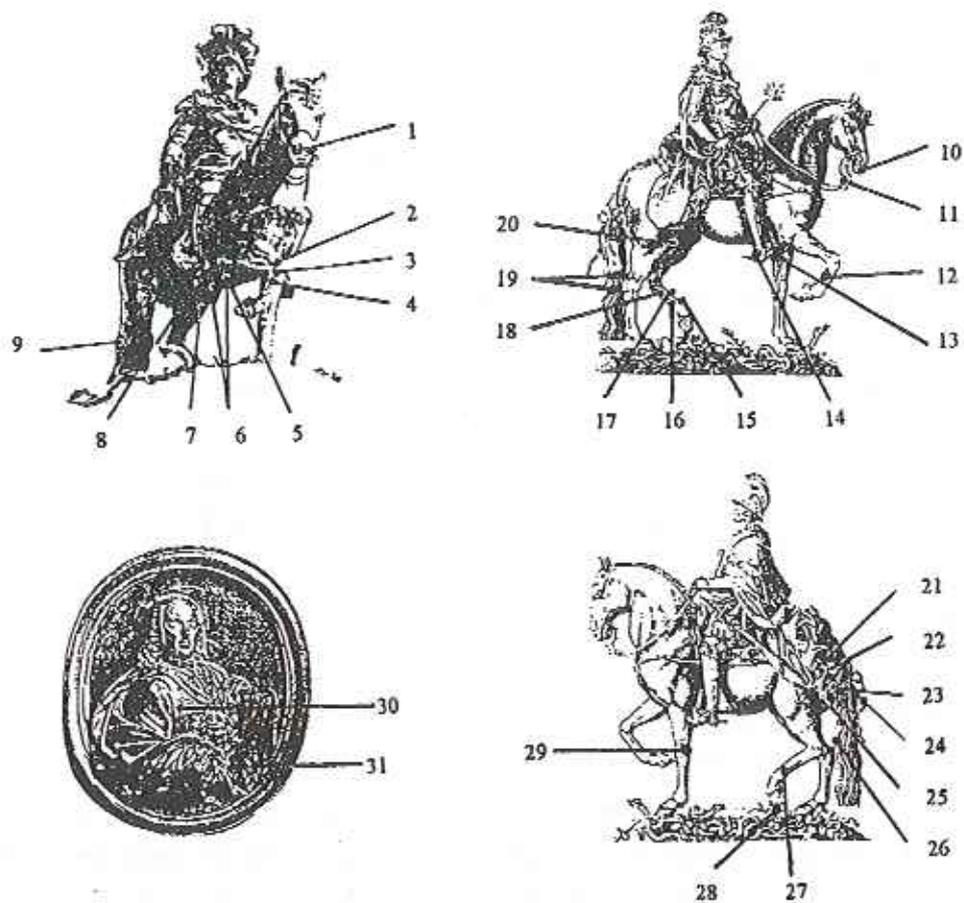


Fig.3 – Localização das amostras de produtos de corrosão colhidas na estátua de D. José I.

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

Amostra	Cor dos produtos	Cor e aspecto da patina	Observações
1	preto e verde	preto	
2	verde azulado	verde e verde azulado	
3	verde e azul	verde claro	Fig.A13
4	verde e castanho	manchas castanhas e patina verde	Fig.A21
5	castanho	manchas alaranjadas	cinto da sela, Fig.A10
6	castanho e alaranjado	manchas alaranjadas	ventre do cavalo, Fig.A9
7	verde acinzentado	preto e verde	
8	verde e preto	manchas verdes	ventre do cavalo, Fig.A9
9	verde e azul	verde	Fig.A12
10	verde	verde	
11	verde e castanho	verde amarelado	
12	verde esbranquiçado	verde-claro	Fig.A13

Quadro II – Descrição das amostras de produtos de corrosão e correspondente tipologia da patina (Continuação)

Amostra	Cor dos produtos	Cor e aspecto da patina	Observações
13	verde azulado	verde	
14	verde azulado	verde	
15	verde azulado	verde azulado	Fig.A17
16	branco	branco	enchimento, Fig.A22
17	castanho	mancha castanha	
18	castanho escuro	preta com subcamada alaranjada	Fig.A16
19	branco, verde e cinzento	cristais brancos e manchas verdes	Fig.A5
20	verde azulado	verde claro	
21	cinzento esverdeado	preta com verde por baixo	
22	verde	verde amarelado	
23	verde	preto e verde	escorrimentos verdes, Fig. A7
24	castanho escuro	preta	
25	preto	preto com verde por baixo	
26	castanho e alaranjado	mancha castanha ferruginosa	
27	verde	verde amarelado	
28	verde claro	verde amarelado	víbora, Fig.A17
29	cinzento escuro e verde	preto	Fig.A20
30	verde	verde	busto
31	preto	preto	busto

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

AMOSTRAS	2	7	8	10	17	20	21	22	23	25	28	30	31
Brochantite: $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	**			**		**		**	**		**	**	
Cuprite: Cu_2O		*		**		v		**	*		v		**
$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$		**	**		**		**			**			**
Atacamite: $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$		**											
Nantoquite: CuCl		*											
Mooloite: $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			v		v								
Mushitonite: $\text{CuSn}(\text{OH})_6$	v			*		*			*			**	
Kuranite: Cu_3SnS_4							v						
Braverite: $\text{Pb}(\text{Fe,Cu})_3(\text{SO}_4)_2\text{OH}$					v								
Calcite: CaCO_3													v
Quartzo: SiO_2			*		v		*			*		v	v

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

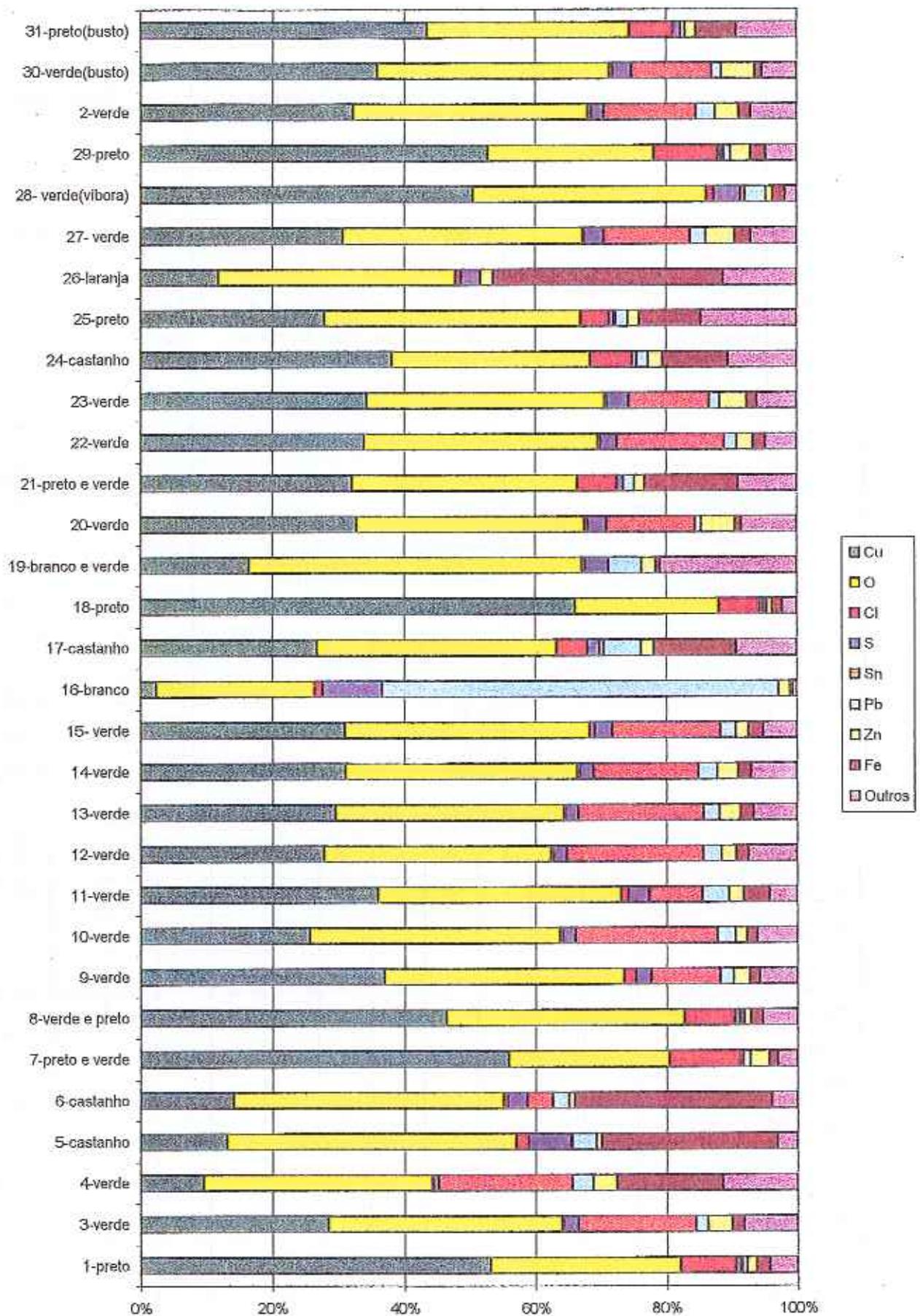


Fig.4 – Resultados da análise semiquantitativa MEV-AXDE dos produtos de corrosão que constituem as patinas da estátua de D. José I.

No Quadro IV, sintetizam-se as informações relativas à composição elementar e mineralógica das patinas com as diferentes morfologias.

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 Escorrimentos verdes	2, 4, 3, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 22, 27, 28 23	<i>Cu: 25-38 Sn: 6,8-23</i> <i>O: 33-44 Pb: 0,5-4,5</i> <i>Cl: 0,2-1,4 Zn: 0,4-5,7</i> <i>S: 1,7-3,7</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, Ca, Na, P: 0-6,7</i>	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6^*$ Cu_2O^{*a} $\text{CuSn}(\text{OH})_6$
Patina preta	1, 18, 21, 25, 29, 31	<i>Cu: 30-69 Sn: 0-1,1</i> <i>O: 24-40 Pb: 0-3,2</i> <i>Cl: 3,9-9,9 Zn: 0,9-4,6</i> <i>S: 0,5-1,1</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, Ca, Na, P: 0-10</i>	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ Cu_2O^{*a} $\text{Cu}_3\text{SnS}_4, \text{SiO}_2$
Manchas verdes • dispersas • no ventre	7, 8	<i>Cu: 46 - 55 Sn: 0 - 0,6</i> <i>O: 24 - 36 Pb: 0,6 - 1,5</i> <i>Cl: 7,5 - 11 Zn: 0,9 - 2,0</i> <i>S: 0,5 - 0,9</i> <i>Al, Si, Fe, Mg, Ca, Na, P: 0-2,3</i>	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}^{*a}, \text{CuCl}^{*a}$ $\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ SiO_2
Manchas castanhas e alaranjadas	5, 6, 17, 26	<i>Cu: 13-28 Sn: 0-4,4</i> <i>O: 35-45 Pb: 0-7,0</i> <i>Cl: 0,7-5,0 Zn: 0-3,0</i> <i>S: 2,5-7,7 Fe: 11-36</i> <i>Al, Si, Mg, Ca, Na, P: 0-3,5</i>	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Cu})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$ $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ SiO_2

* predominante

^a não é predominante em todas as amostras

4.2 – Observação das patinas no microscópio óptico de reflexão

De três amostras constituídas por troços de liga com patina, previamente montadas em resina, foram preparadas secções transversais para observação microscópica. Nas figuras seguintes apresentam-se alguns dos aspectos observados no microscópio óptico de reflexão (MO), em luz polarizada e em contraste interferencial de Normanski, numa amostra coberta com patina preta (amostra 7) e em duas amostras com patina verde (amostra 1 e 3, esta última retirada de um dos elementos ornamentais, Fig. 2). Na amostra de patina preta (Fig.s 5, 6) observa-se nitidamente uma camada mais interior, de cor vermelha-alaranjada, geralmente associada à *cuprite*, e uma camada mais exterior de cor cinzenta escura. Esta subcamada vermelha também é visível nas amostras com patina verde (Fig.s 7,8), embora mais fina e, em

alguns pontos quase inexistente (Fig.9). Nestas amostras observa-se principalmente uma camada mais exterior amarela (a que deve corresponder a patina verde), que, em algumas zonas onde coexiste patina preta, aparece com uma sobrecamada de cor preta (Fig.s 8,10).

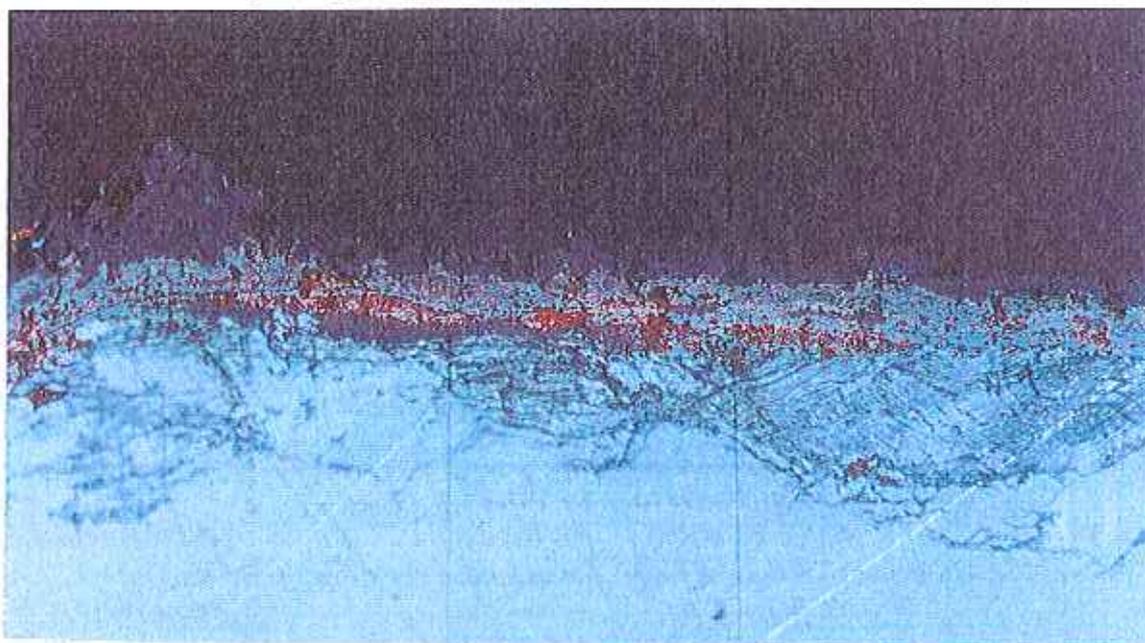


Fig.5 – Amostra 7 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina preta. (A=50X)

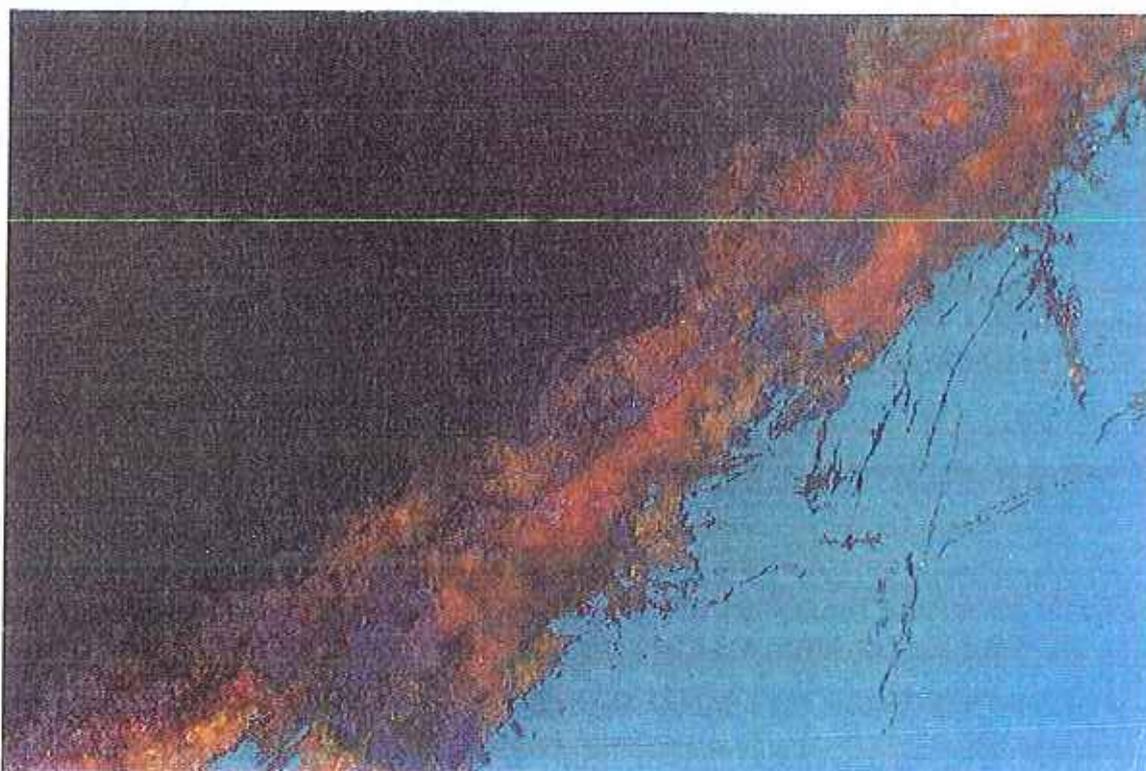


Fig.6 – Amostra 7 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, pormenor da subcamada vermelha. (A=100X)

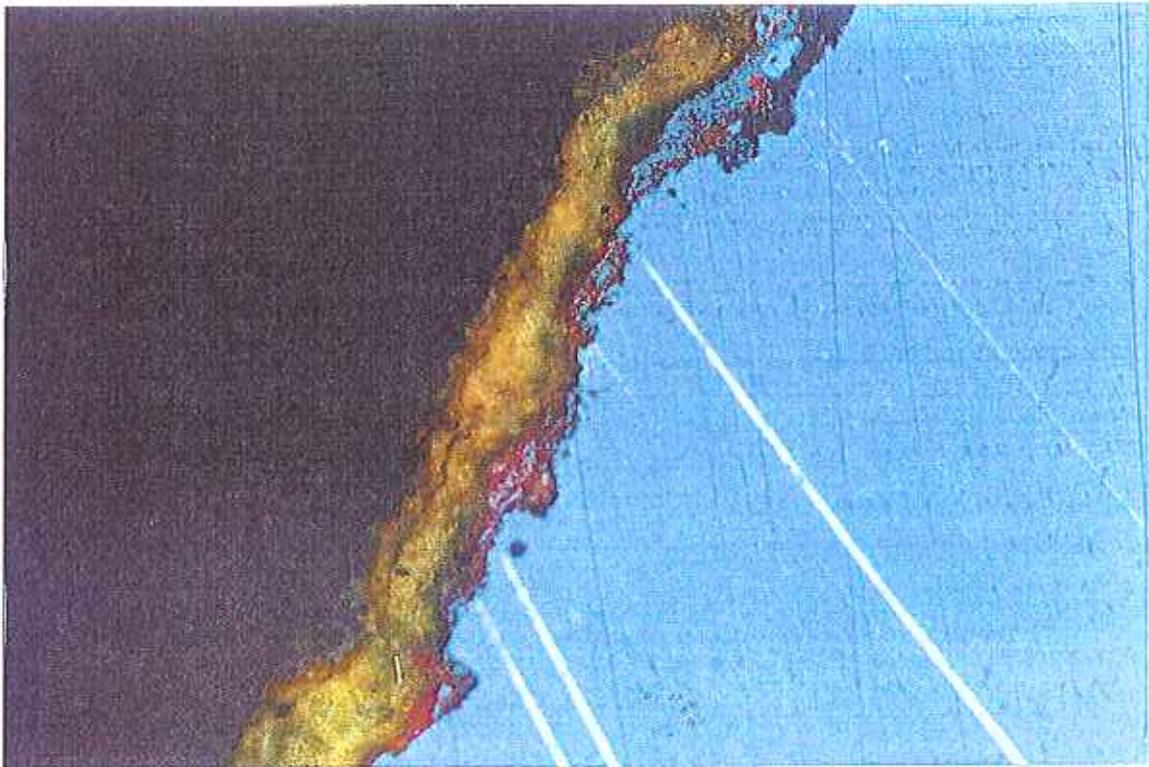


Fig.7 – Amostra 3 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde. (A=50X)

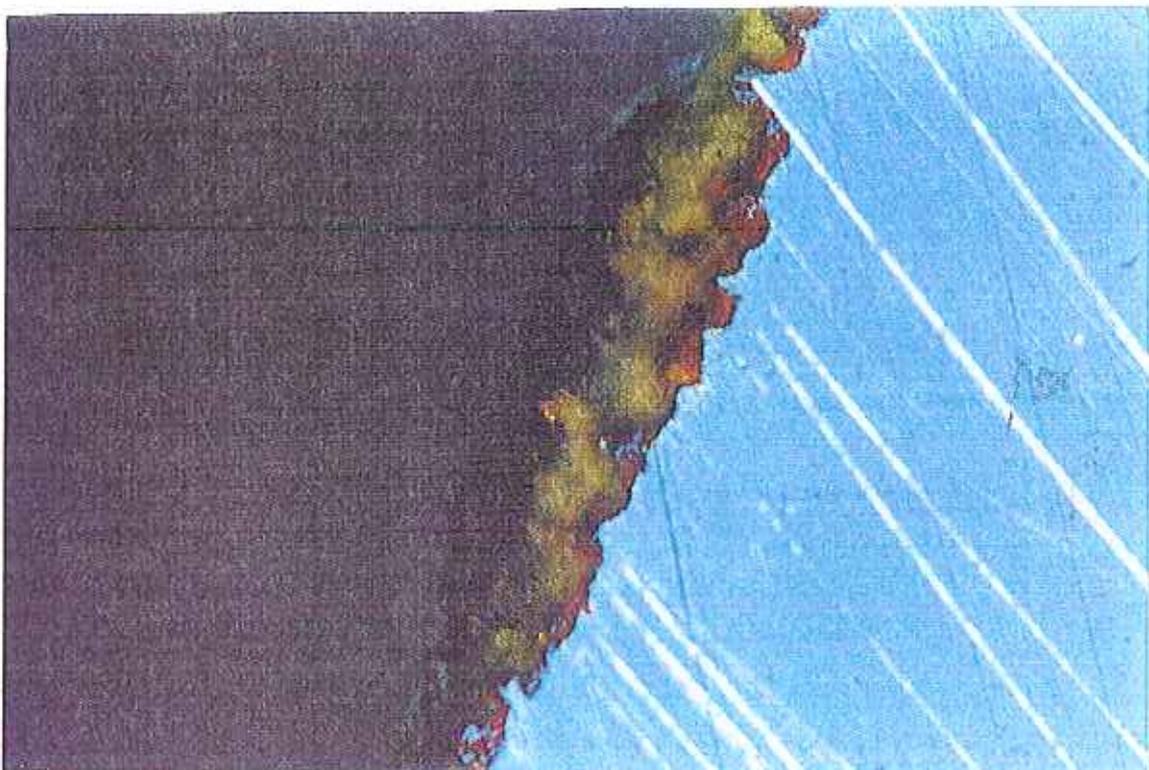


Fig.8 – Amostra 3 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde com sobrecamada de patina preta e resíduos da subcamada alaranjada. (A=50X)

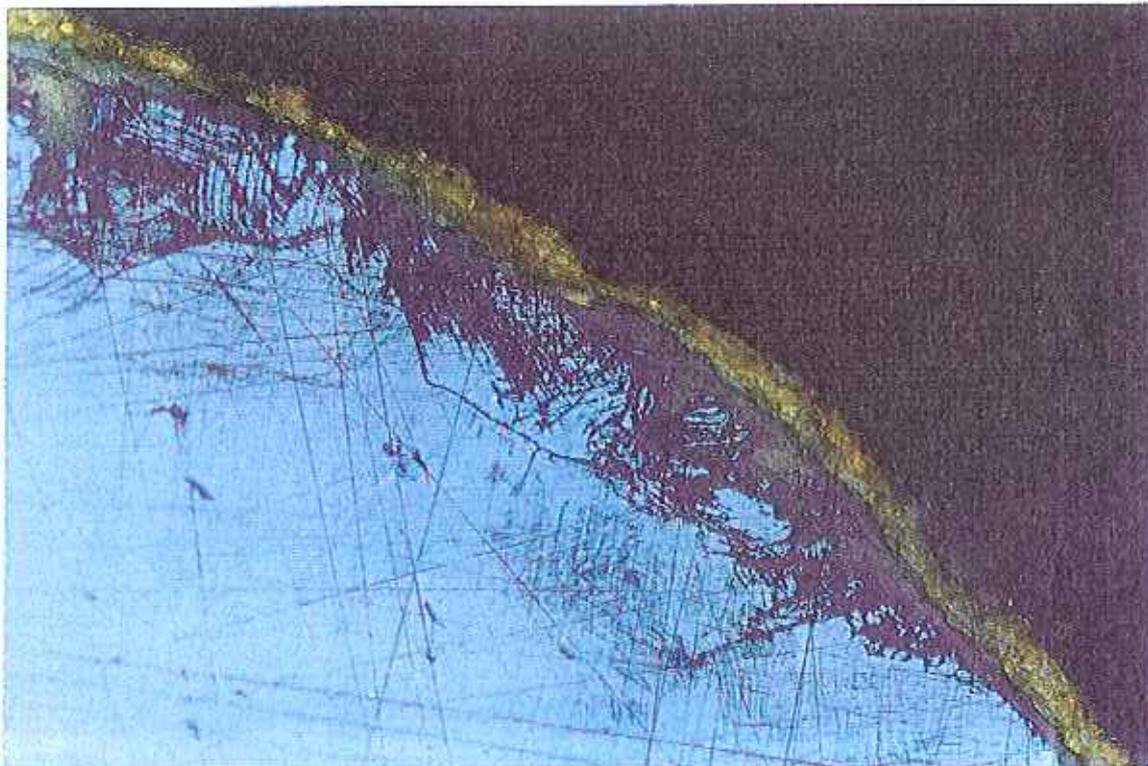


Fig.9 – Amostra 1 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde, em que não é visível a subcamada alaranjada. ($\Lambda=50X$)

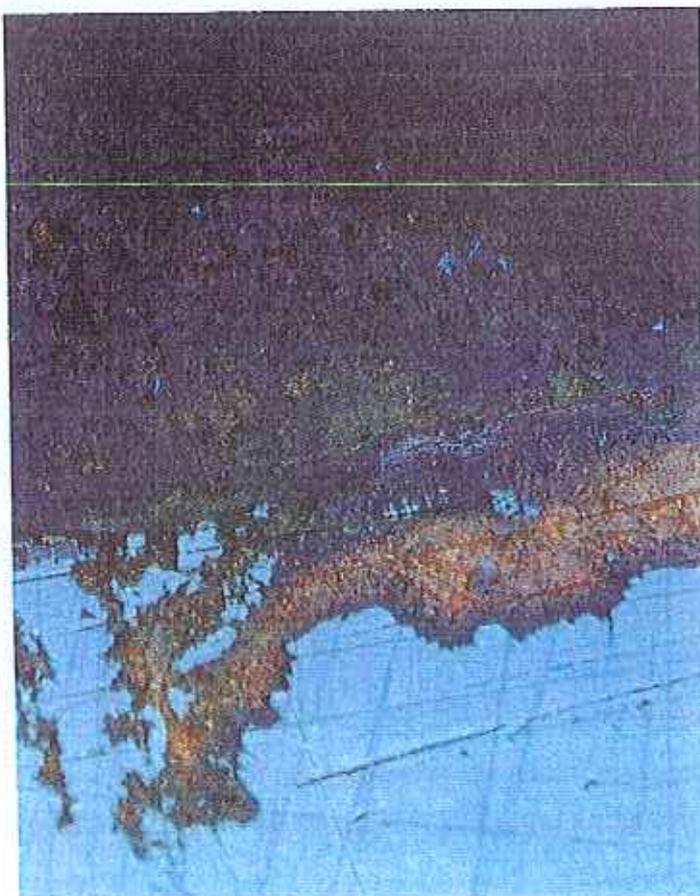


Fig.10 – Amostra 1 – Aspecto micrográfico de uma secção transversal da patina, numa zona de patina verde, misturada com a subcamada alaranjada, com sobrecamada preta. ($A=50X$)

5 – ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A análise da composição da liga efectuada em amostras colhidas na estátua de D. José I e nos elementos ornamentais (víboras e silvas) revelou que a liga da estátua de D. José I, frequentemente referida por bronze, nomeadamente em [18], tinha uma composição média aproximadamente de: 80% cobre(Cu) - 2% estanho(Sn) - 12% zinco(Zn) - 3% chumbo(Pb), pelo que se trata de um latão do almirantado e o mesmo se aplica aos elementos ornamentais. No remendo que foi efectuada em uma das pernas do cavalo (Quadro I), foi também utilizado um latão.

A observação visual efectuada na estátua de D. José I revelou que esta se encontra quase totalmente coberta com patina verde nos lados Sul e Oeste, os mais expostos à chuva e aos ventos marítimos. As superfícies dos lados Norte e Este, e as superfícies abrigadas (ex.: no ventre do cavalo) têm maior predominância de patina preta. Em algumas superfícies verticais com patina preta observam-se estrias de patina verde marcando linhas de percurso do escoamento de águas e, noutras zonas, nomeadamente em zonas abrigadas das chuvas, observam-se manchas verdes. Nos restantes elementos metálicos que compõem este monumento foram igualmente observados estes mesmos tipos de patinas. Na estátua de D. José I, observaram-se também vários tipos de manchas acastanhadas quer em zonas mais expostas (superfícies do dorso do cavalo), quer em zonas mais abrigadas (como o ventre do cavalo). Verificou-se ainda, durante a recolha de amostras da patina que, principalmente nas superfícies verticais, a patina verde era muito espessa e macia, apresentando zonas de desagregação, evidenciando uma corrosão profunda da liga (Fig.A13 e A14). Note-se que este tipo de corrosão foi pela primeira vez encontrada num total de seis estátuas já observadas[1,19,20,21,22], mas tem também sido referido por outros autores[7]. A Fig.A14 evidencia o modo de formação da patina verde exemplificada na Fig.A13. Assim nas zonas abrigadas (Fig.A14), existe patina preta com alguns pontos de patina verde, o que evidencia uma fase inicial de transformação química da patina preta por acção do SO₂. Na zona mais exposta, quase toda a patina preta já se transformou em *brochantite* (patina verde), restando alguns pontos onde a patina preta se mantém estável.

Em algumas superfícies horizontais, a patina verde era mais aderente. A presença de uma subcamada alaranjada foi observada em algumas zonas da patina verde, mas mais frequentemente sob a patina preta. Em algumas zonas, principalmente em recantos, foi observada a existência de patina preta sob patina verde.

De acordo com os resultados obtidos nas análises dos produtos de corrosão que compõem as patinas, constata-se que a patina verde é essencialmente constituída pelo sulfato básico de cobre *brochantite* (Cu₄SO₄(OH)₆), estando também presente o hidróxido de cobre e estanho *mushitonite* (CuSn(OH)₆), e coexistindo em algumas zonas com o óxido de cobre *cuprite* (Cu₂O). A patina preta, nas zonas onde aparece sobre a patina verde é essencialmente constituída pelo cloreto básico de cobre hidratado (Cu₇Cl₄(OH)₁₀.nH₂O) com algum *quartzito* (Si₂O), e nas zonas onde se encontra directamente sobre o metal, tem também *cuprite*. Este

último composto deve ser o principal constituinte da subcamada alaranjada que foi observada em várias zonas da estátua, sobretudo sob a patina preta. O cloreto básico hidratado ($\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foi também detectado em amostras colhida de zonas com manchas verdes na patina preta, tendo sido ainda determinada a presença de outro tipo de cloretos como o cloreto básico de cobre *atacamite* ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) e o cloreto cuproso *nantoquite* (CuCl) nestas manchas mas, numa zona mais abrigada.

A observação microscópica de secções transversais das patinas confirmou a existência, em algumas zonas, da subcamada de *cuprite*, mais espessa nas zonas de patina preta.

Para além dos produtos de corrosão do cobre, podem ainda existir outros produtos resultantes da corrosão do estanho (para além do hidróxido de cobre e estanho), do zinco e do chumbo, uma vez que as análises efectuadas por MEV-AXDE (Fig.4) foram detectados teores significativos destes elementos. Estes compostos são, na sua maioria amorfos, por isso não detectáveis por DRX.

Em todas as amostras retiradas de manchas castanho-alaranjado ou amarelado foram determinados por MEV-AXDE teores significativos de ferro (Fig.4) e numa das amostras colhidas sob o ventre do cavalo foi identificado um composto complexo de cobre, ferro e chumbo (Quadro III, IV). Estes resultados indicam que estas manchas são causadas pela presença de compostos de ferro resultantes quer da deposição de partículas ferrosas existentes em suspensão na atmosfera (nas zonas mais expostas), quer da corrosão da armadura interna em ferro da estátua, cujos produtos são arrastados pelas águas que saem do interior da estátuas, nomeadamente pelo furo existente no ventre do cavalo (Fig.s A9 e A10), zona onde se observam extensas manchas acastanhadas.

O quartzo presente em várias amostras da patina resulta da deposição de areias e outras partículas siliciosas, que ao longo do tempo vão ficando retidas nas sucessivas camadas de produtos de corrosão que se vão formando. A deposição destas e de outro tipo de partículas que existam em suspensão na atmosfera, justifica ainda a presença dos elementos cálcio (Ca), alumínio (Al), magnésio (Mg), sódio (Na) e fósforo (P) 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.

A existência do hidróxido de cobre e estanho *mushitonite* ($\text{CuSn}(\text{OH})_6$), composto pouco vulgar e encontrado em teores significativos na patina verde, poderá ser explicada pelo "enriquecimento" progressivo da patina neste composto ao longo do extenso período de tempo de exposição desta estátua, dado que os produtos de estanho são muito pouco solúveis[6], sendo menos solúveis que os de cobre que são por isso mais facilmente arrastados pelas águas das chuvas, sendo parcialmente removidos da patina ao longo dos anos.

A estátua de D. José I, apresenta-se num estado de corrosão relativamente avançado, principalmente nas zonas cobertas com patina verde, para o que deve ter contribuído não só

os mais de 220 anos de exposição à atmosfera, mas também o facto de ser um latão, liga menos resistente à corrosão atmosférica que o bronze. A existência da subcamada de *cuprite* nas patinas, formada nos primeiros anos de exposição quando a atmosfera não era tão poluída, tem sido benéfica para a conservação da estátua, uma vez que este óxido é um produto estável, muito aderente, conferindo uma excelente protecção ao metal. A formação do sulfato básico *brochantite* (responsável pela patina verde) como resultado da acção agressiva dos gases poluentes SO_2 provenientes do tráfego automóvel urbano, afigura-se ser prejudicial para a conservação desta estátua, particularmente nas zonas de patina do tipo das apresentadas nas Fig.s A13 e A14, em que a patina é macia e apresenta zonas de descamação. Nas zonas onde a patina verde está muito aderente e ainda existe subcamada de *cuprite* não parece ser muito prejudicial para a conservação. 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 do mar, encontra-se principalmente nas zonas abrigadas das chuvas cobertas com patina preta (lados Norte e Este, e em recantos e zonas cobertas). 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 de ácido sulfúrico (por dissolução do SO_2 depositado) sobre a superfície do metal[1]. Estes compostos 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 segundo[6], indicar que estas zonas se encontram em processo evolutivo de corrosão. No entanto, uma vez que este cloreto é insolúvel na água e encontra-se em zonas onde é difícil o 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 remoção das patinas onde se encontra este composto.

A existência de fenómenos de corrosão activa, tipo picadas, a que está associada a presença do cloreto cuproso *nantoquite* (CuCl), foi observada pontualmente, ainda de uma forma incipiente, numa zona abrigada da estátua do D. José I. Estas zonas poderão vir a apresentar futuramente problemas de degradação mais acelerada da liga.

No que se refere às 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 das zonas de patina verde que apresentam descamação e dos produtos das patinas onde está a ocorrer corrosão activa do bronze, nomeadamente em zonas de picadas. Esta limpeza poderá ser realizada por vários processos utilizando simplesmente água quente, ou adicionando um detergente neutro. Nas zonas de patina verde macia, as camadas pouco aderentes devem ser removidas recorrendo a agentes fracamente abrasivos (por ex.: jactos de esferas de vidro), de modo a obter uma base mais adequada à aplicação de um revestimento protector. Noutras zonas, em que a patina

verde está muito aderente, e que pode ainda existir *cuprite*, não se considera necessário retirar a patina. Assim, 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, devido às suas características protectoras.

Deve ainda proceder-se à reconstituição da patina nas zonas em que eventualmente a superfície metálica fique exposta, utilizando produtos adequados. Este procedimento permitirá uniformizar a cor da patina nas zonas intervencionadas. Deve também proceder-se à reparação de juntas e "remendos" da liga em mau estado de conservação, e ainda à limpeza dos produtos de corrosão do bronze depositados no pedestal de pedra.

Durante os trabalhos de conservação deverá verificar-se o estado da estrutura interna de reforço que de acordo com[18] é de ferro fundido, e como tal susceptível a corrosão galvânica se ocorrer o acesso de água ao interior da estátua. Após a limpeza com água, é aconselhável proceder a uma nova observação da superfície da estátua de modo a identificar eventuais novas zonas com corrosão activa ou outros defeitos, tornados visíveis com a limpeza.

Como medida de protecção da corrosão e atendendo à boa acessibilidade da estátua, 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 pela estagiária Sandra Ribeiro, 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

O Engenheiro Chefe do Departamento
de Materiais de Construção

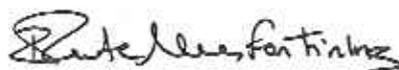


JOSÉ MANUEL CATARINO

AUTORIA



M. MANUELA SALTA
Engenheira Química
Investigadora Principal



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] Pühringer, 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] Gracdel, T. E., "Copper patinas formed in the atmosphere – II. A qualitative assessment of mechanisms", Corrosion Science, Vol. 27, No 7, 1987, 721-740.
- [9] Gracdel, 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 EUROCARE 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.
- [18] Machado de Castro, "Descrição analytica da execução da real estátua equestre do Senhor fidelíssimo D. José I", Lisboa, 1810, edição comemorativa do segundo centenário da inauguração da estátua equestre de D. José I na Praça do Comércio de Lisboa, Academia de Belas Artes, 1975.
- [19] Salta, M.; Fontinha, I. R., "Diagnóstico da Corrosão nas Estátuas Metálicas do Monumento ao Duque de Saldanha", Relatório LNEC, Lisboa, 1998.
- [20] Fontinha, I. R.; Salta, M., "Diagnóstico da corrosão na Estátua de D. Pedro IV no Porto", Relatório LNEC, N°302/96, LNEC, Lisboa, 1996. (Confidencial)
- [21] Fontinha, I. R.; Salta, M., "Diagnóstico da corrosão na Estátua de D. João VI no Porto", Relatório LNEC, N°303/96, LNEC, Lisboa, 1996. (Confidencial)
- [22] Fontinha, I. R.; Salta, M., "Diagnóstico da corrosão no Monumento a Júlio Dinis no Porto", Relatório LNEC, N°304/96, LNEC, Lisboa, 1996. (Confidencial)

ANEXO



Fig. A1 – Estátua de D. José I (lado Oeste).

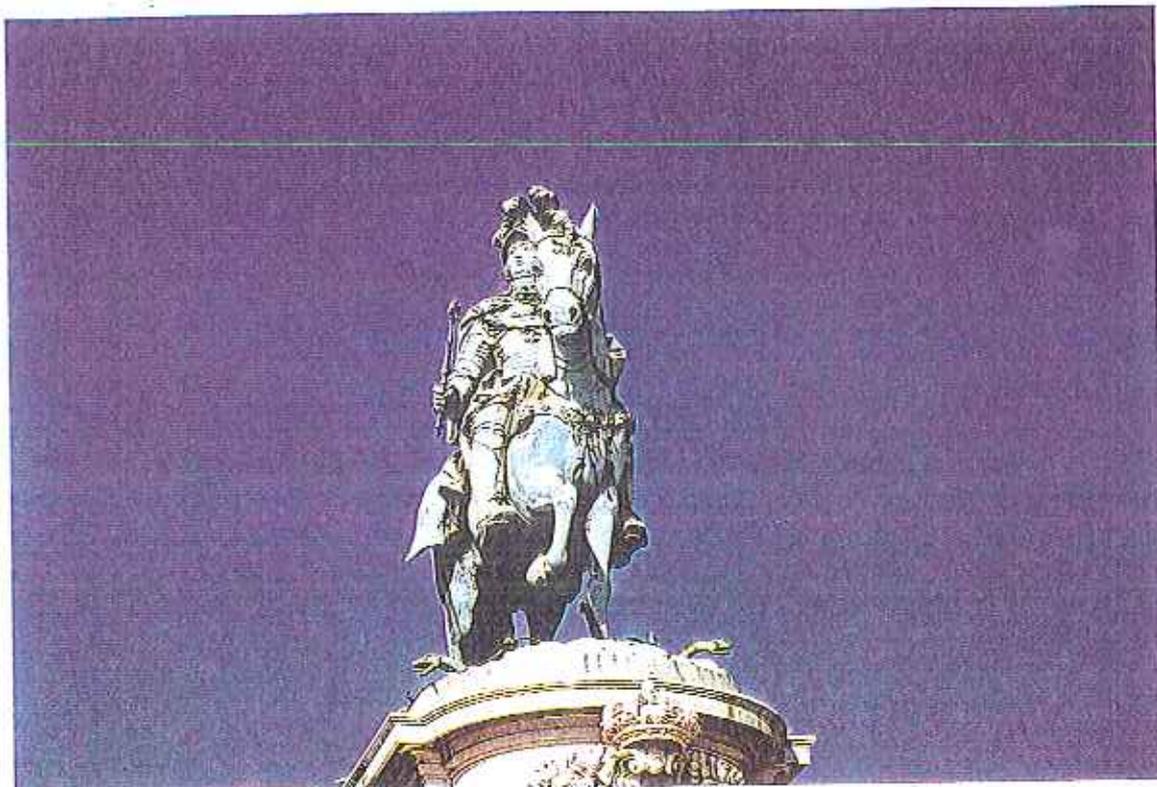


Fig. A2 – Estátua de D. José I (lado Sul).



Fig.A3 – Estátua de D. José I
(lado Este).

Fig.A4 –(em baixo) Estátua de
D. José I (lados
Norte e Este).





Fig. A5 – Estatua de D. José I.
Patina preta e alguma
verde.

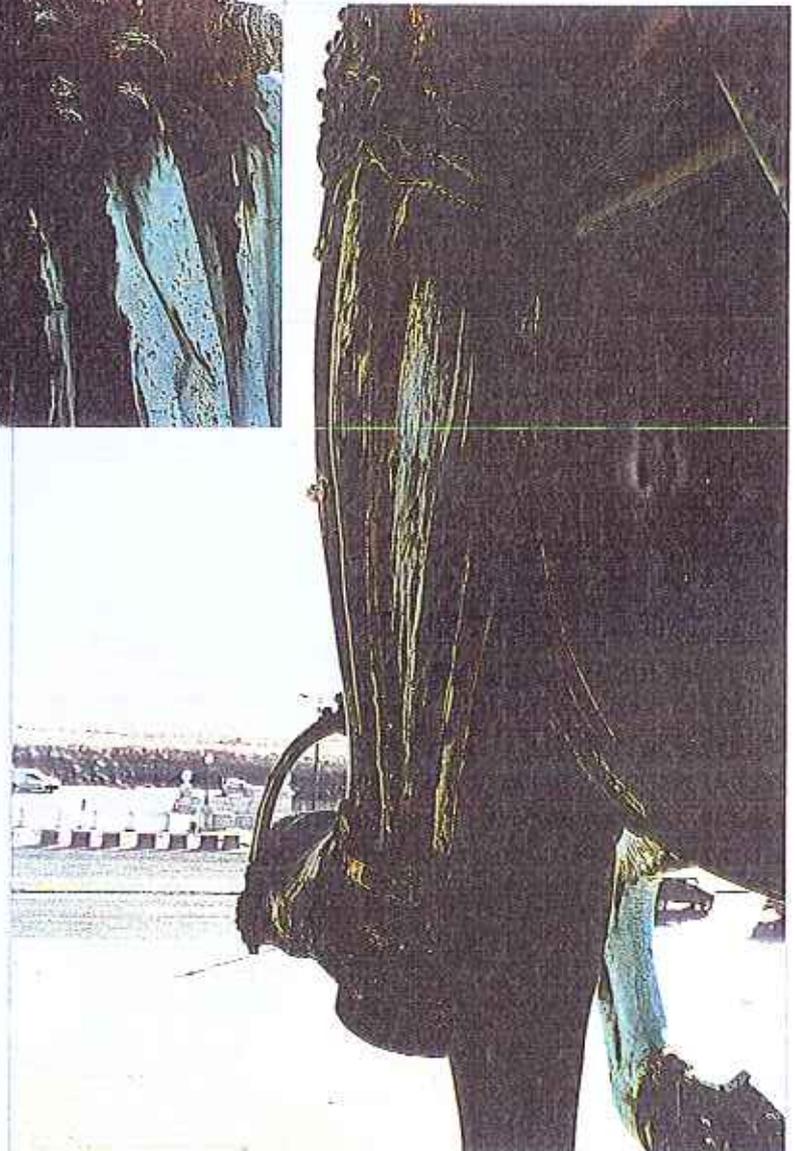


Fig. A6 – Estatua de D. José I.
Patina preta e
escurrimentos verdes.

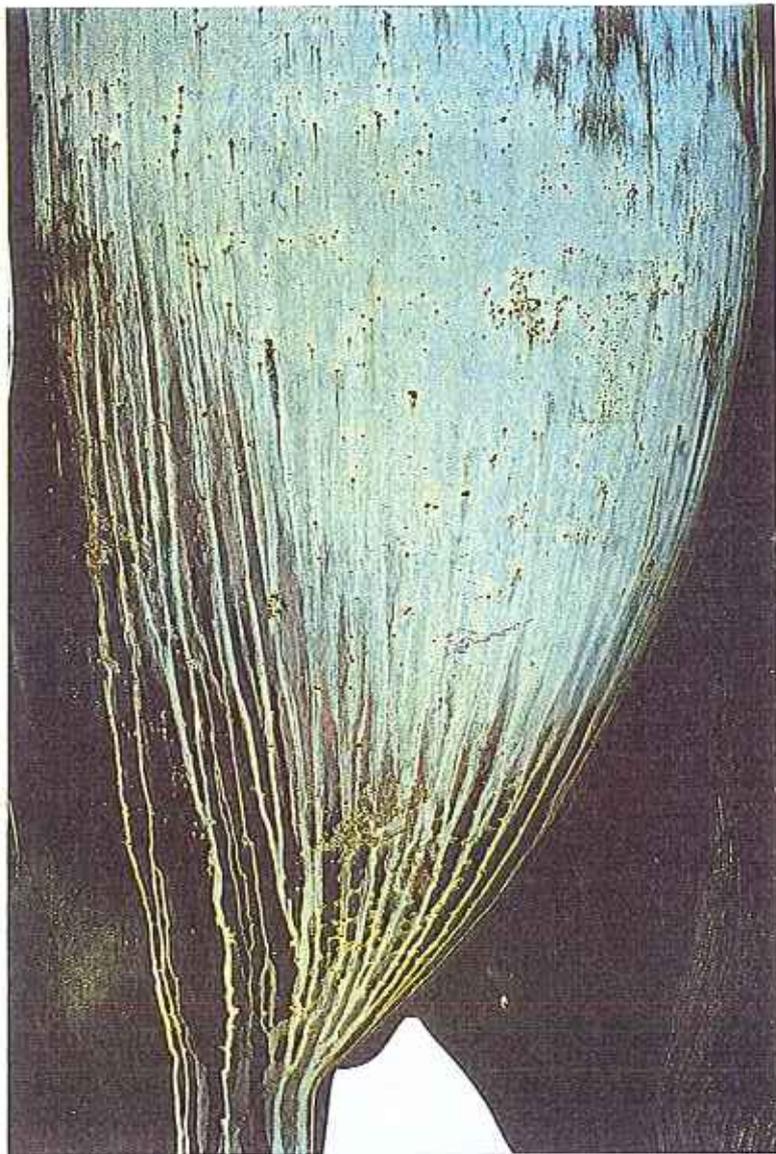


Fig.A7 – (ao lado) Estátua de D. José I. Patina verde. e escorrimentos verdes na patina preta.

Fig.A8 -- (em baixo) Estátua de D. José I. Escorrimentos verdes sob a patina preta.



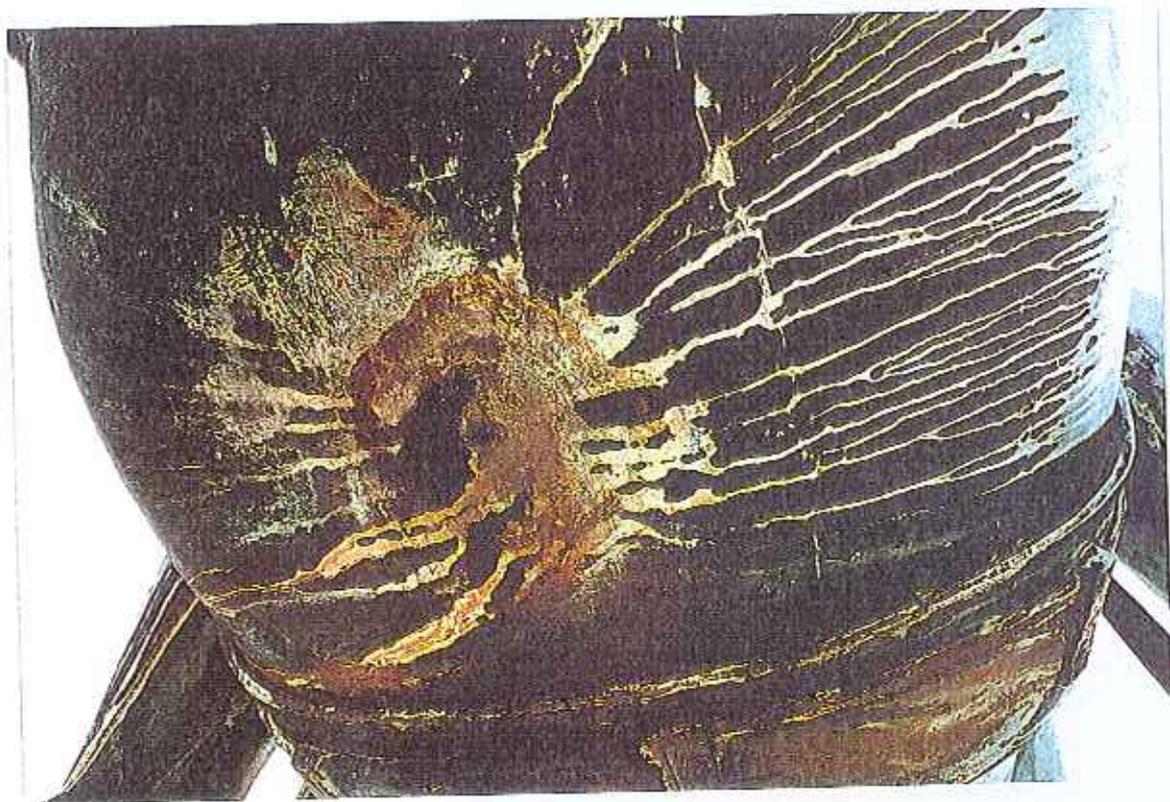


Fig.A9 -- Estátua de D. José I. Patina preta, escorrimentos verdes, manchas verdes e alaranjadas (ventre do cavalo).

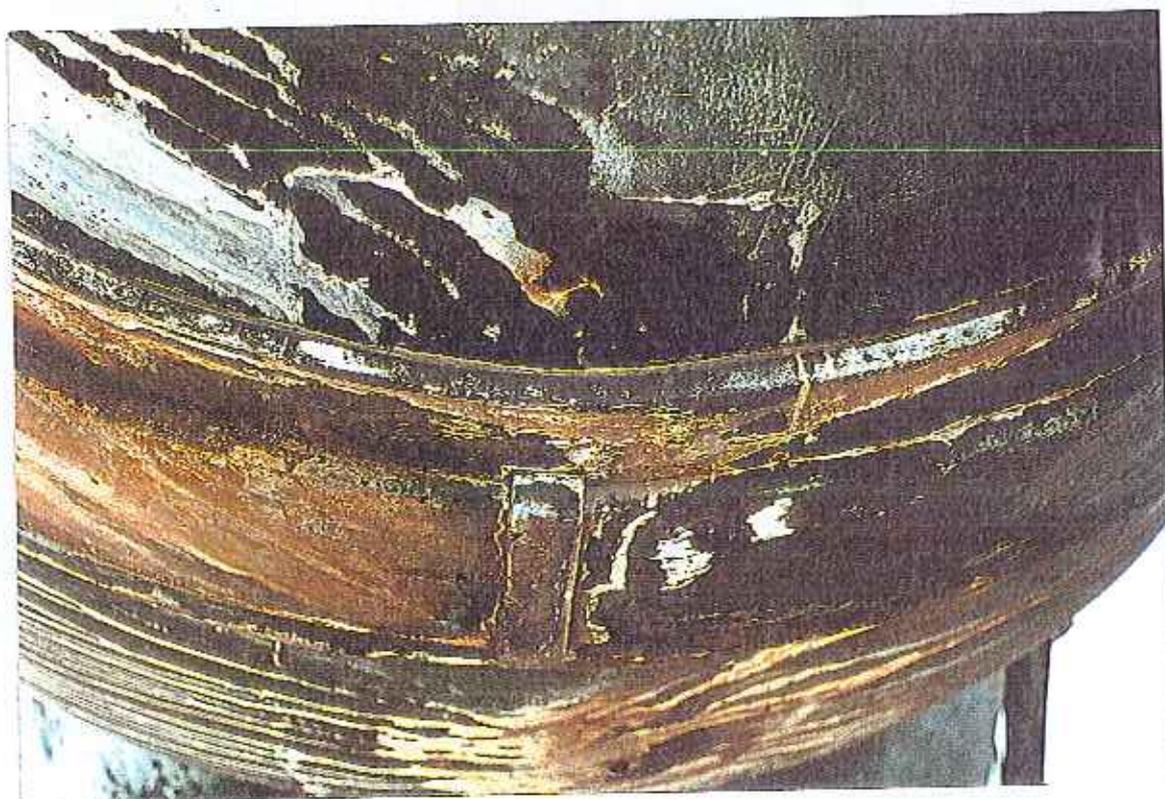


Fig.A10 -- Estátua de D. José I. Zona de manchas alaranjadas (cinto da sela do cavalo).



Fig.A11 – Estátua de D. José I. Patina verde e patina preta nos recantos.



Fig.A12 – Estátua de D. José I. Patina verde. Zona da liga com um “remendo”.



Fig.A13 – Estátua de D. José I. (A) Pormenor da patina verde com pontos pretos e zonas de desagregação da patina. (B) Corte esquemático da patina nestas zonas.



Fig.A14 – Estátua de D. José I. Pormenor das patinas verde e preta - transição de uma zona exposta para uma mais abrigada.



Fig.A15 – Estátua de D. José I.
Patina preta com pontos verdes.

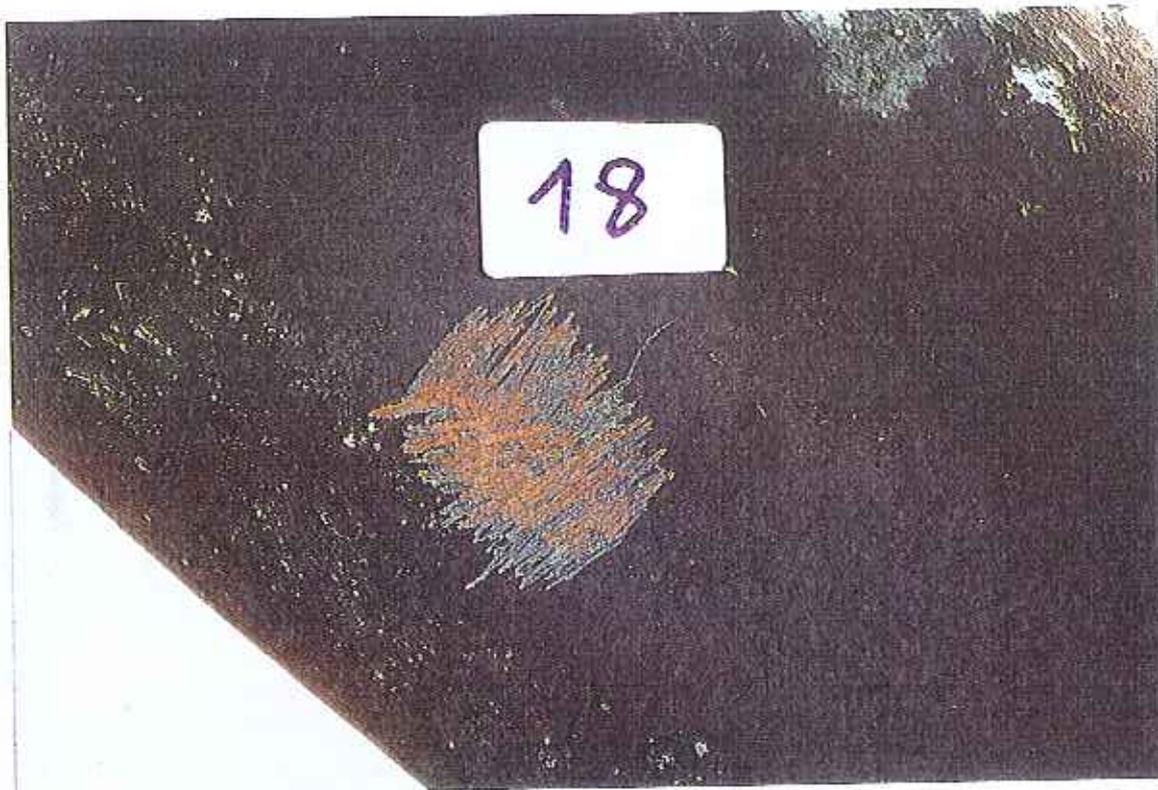


Fig. A16 – Estátua de D. José I .Subcamada de produtos cor-de-laranja, visível após remoção da camada exterior de patina preta.

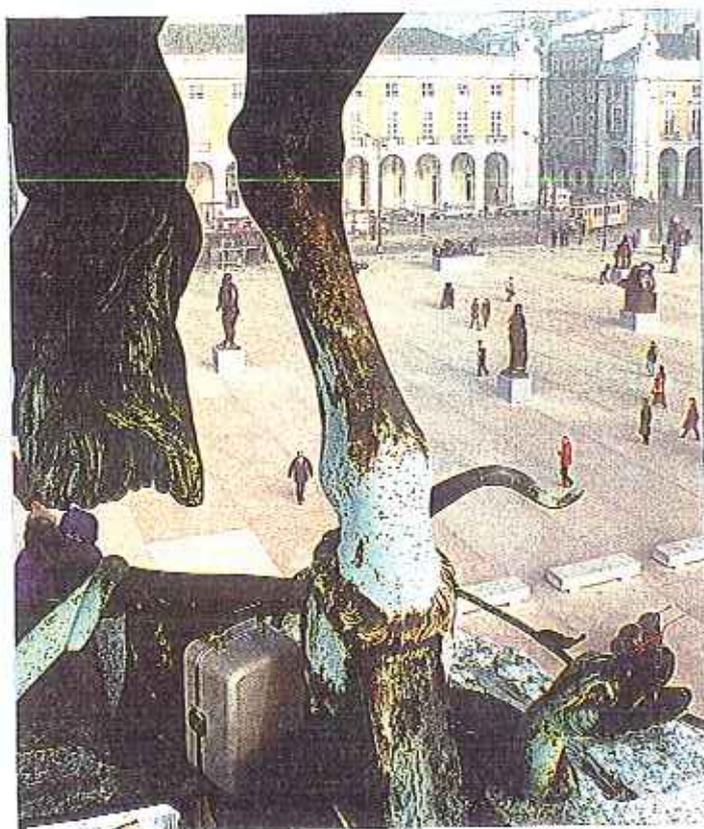


Fig. A17 – Estátua de D. José I.
Película castanha sobre patina verde.

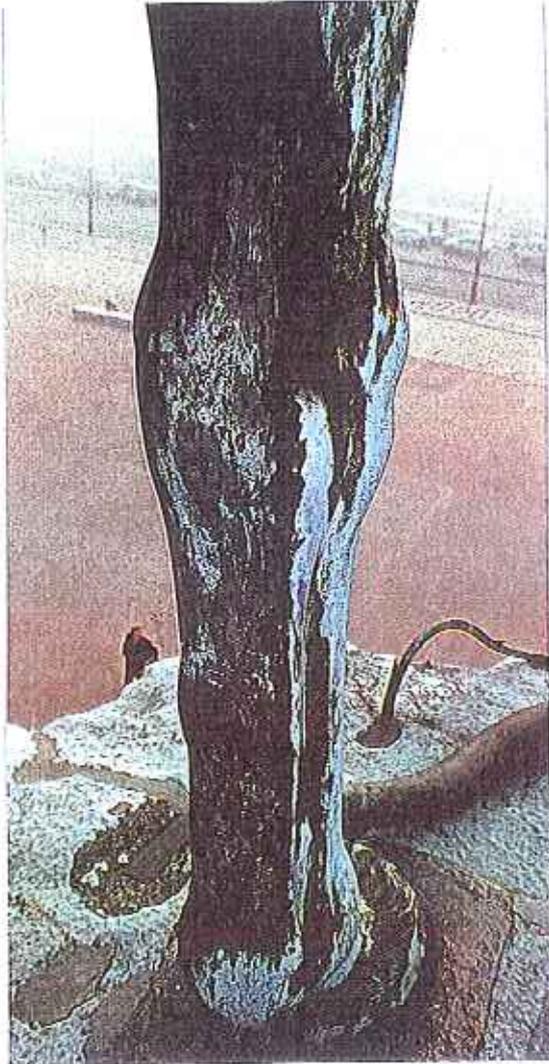


Fig. A20 – Estátua de D. José I.
“Remendos” na liga.

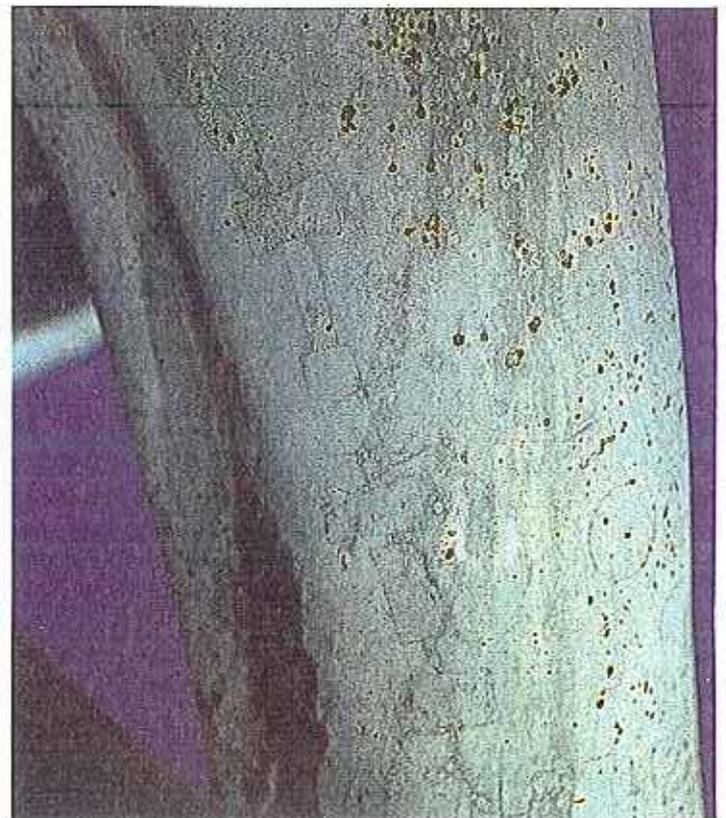


Fig. A21 – Estátua de D. José I.
“Costura” na liga.

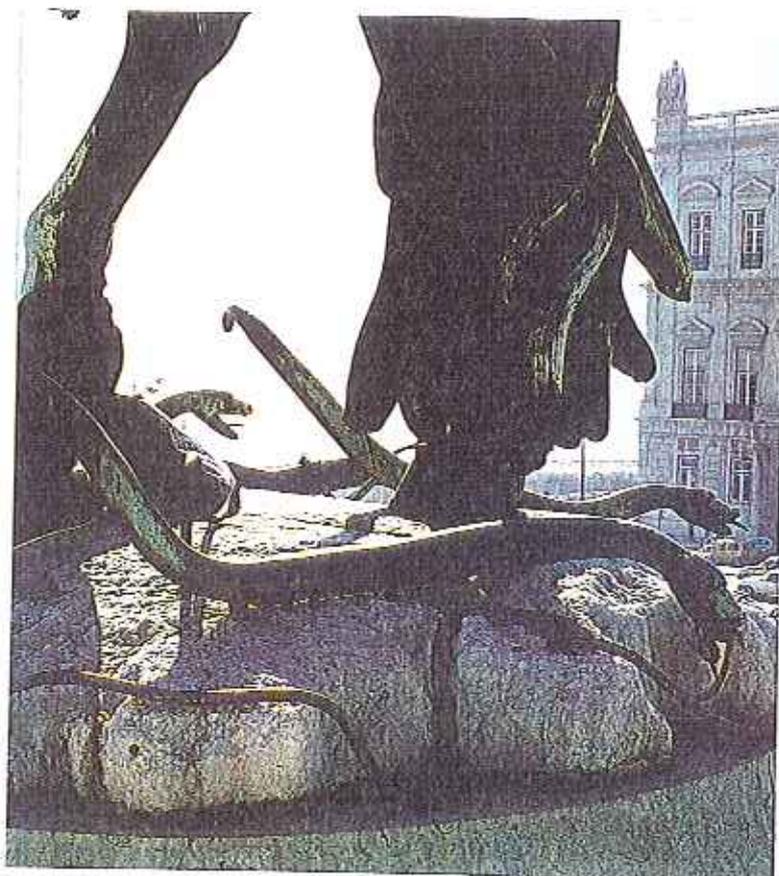


Fig.A18 – Aspecto das víboras e da silva, em bronze, que ornamentam a base da estátua de D. José I, lado Norte.

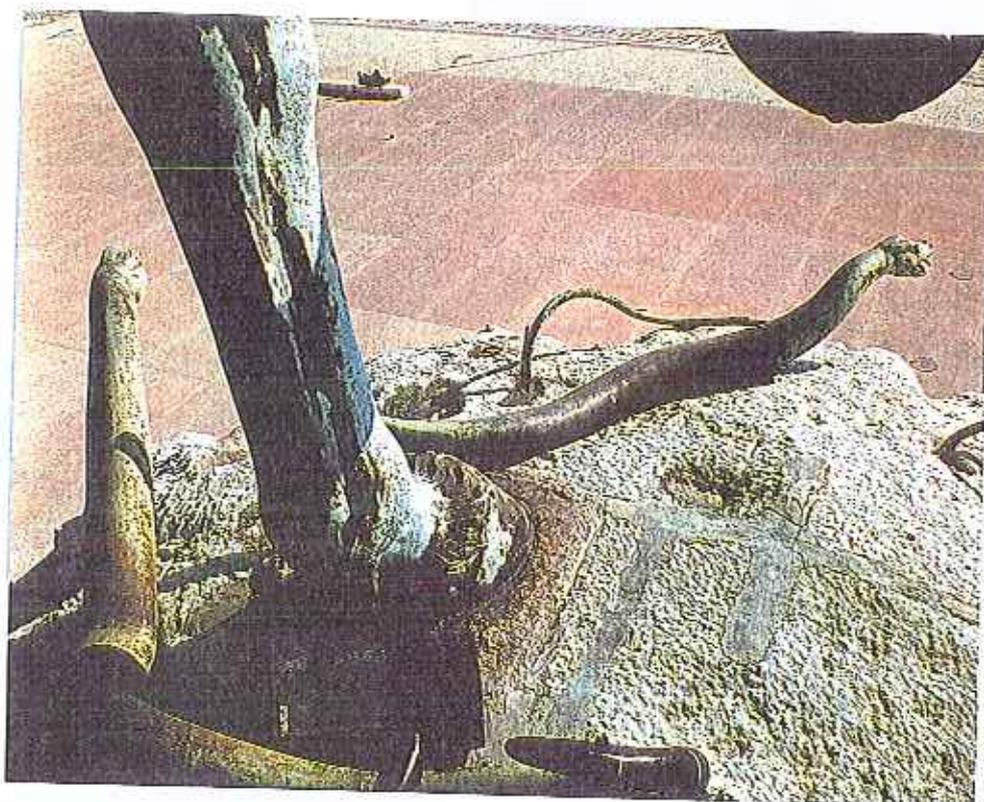


Fig.A19 – Aspecto das víboras em bronze, que ornamentam a base da estátua de D. José I, lado Sul.



Fig. A22 – Estátua de D. José I. Zona da liga com um enchimento esbranquiçado.

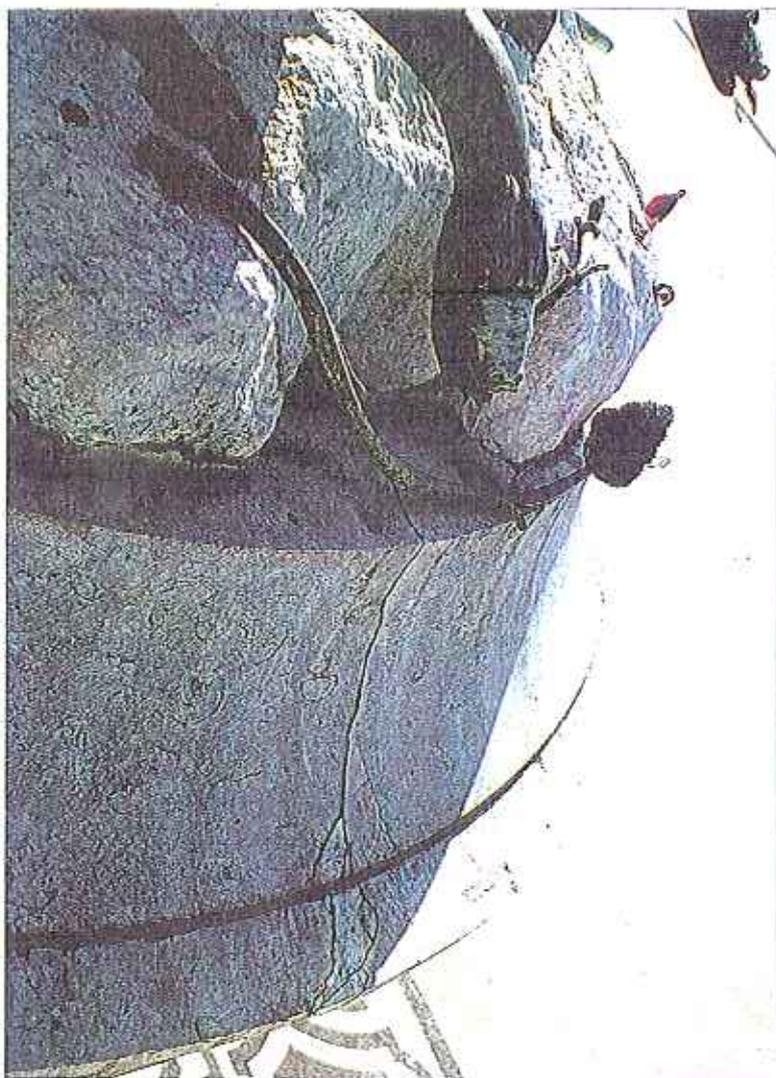


Fig. A23 – Estátua de D. José I.
Fissuras no pedestal,
topo Este.

