

Corrosão e conservação de estatuária em ligas de cobre

Rute Fontinha

Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, rfontinha@lnec.pt

Elsa V. Pereira

Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, epereira@lnec.pt

Resumo

A estatuária usada para embelezar espaços públicos e edifícios representa frequentemente aspetos da história e da cultura nacionais ou locais, preservando a memória de factos e figuras históricas, ou até de figuras populares, com as quais as comunidades se identificam, servindo de ponte entre o passado e o presente. Sendo assim importante conservar este património de forma ativa.

Uma parte significativa deste património é construída em ligas de cobre, usadas desde a antiguidade, por serem consideradas metais nobres. Contudo, tem-se verificado ao longo das últimas décadas que estas ligas podem sofrer danos significativos por corrosão atmosférica. Nesta comunicação abordam-se os principais efeitos deste tipo de corrosão em estatuária de ligas de cobre, identificando quais os que indiciam necessidade de intervenção, e referem-se diversas metodologias de conservação que têm sido aplicadas neste tipo de objetos. São ainda apresentados alguns casos de estudo de portugueses em que houve a intervenção do LNEC.

Palavras-chave: Património metálico; Ligas de cobre; Corrosão atmosférica; Estátuas; Conservação.

Introdução

Reconhece-se atualmente que o património cultural pode contribuir significativamente para a economia de uma nação através das receitas geradas pelo turismo, criação de emprego, e até pela tributação associada. A estatuária usada para embelezar espaços públicos e edifícios integra esse património pois frequentemente representa aspetos da história e da cultura nacionais ou locais. Assim, preserva a memória de factos e figuras históricas (Figura 1), de heróis nacionais e até de figuras populares (Figura 2), com as quais as comunidades se identificam, servindo de ponte entre o passado e o presente. Deste modo, é importante também conservar este património de forma ativa.

Uma parte significativa dos elementos escultóricos é construída em materiais metálicos que, ao estarem expostos ao ambiente exterior sem proteção, vão sofrendo o ataque dos agentes atmosféricos, que causam a sua degradação por corrosão. Para além da ação do meio ambiente, podem também estar sujeitas a danos por ação humana ou por desastres naturais

A conservação dos materiais metálicos do património é uma tarefa multidisciplinar na qual participam vários intervenientes, incluindo especialistas em materiais, assim como das áreas sociocultural e financeira. Nem sempre a melhor solução técnica é a economicamente mais viável, a mais consensual do ponto de vista estético ou a aceite pelas populações, sendo necessário encontrar uma solução ótima.

Neste contexto, o conhecimento sobre os materiais constituintes e o seu estado de degradação (corrosão) é sempre um importante ponto de partida para a análise das várias opções possíveis e tomada de decisão sobre a melhor opção em cada caso

Genericamente, a conservação de objetos metálicos pode ser interventiva, envolvendo a adição ou a remoção de algo ao objeto para o preservar, ou ser preventiva, quando é manipulado o ambiente de exposição para prevenir a corrosão (Pühringer e Johnson, 1988; Watkinson, 2010). Podem conjugarem-se estas duas abordagens quando, por exemplo, os objetos originais são retirados do ambiente exterior e são colocados em ambiente interior controlado (ex.:museus), tendo sido sujeitos também a tratamentos de conservação



Figura 1: Monumento aos Heróis da Guerra Peninsular, Lisboa



Figura 2: O Sargaceiro, Apúlia

Ambas as abordagens requerem o conhecimento das características físicas e químicas dos metais constituintes, dos mecanismos de interação destes com as variáveis ambientais e das propriedades dos seus produtos de corrosão. Esta informação é usada para definir ambientes seguros e estabelecer metodologias de intervenção.

As ligas mais comuns em estatuária são as ligas de cobre (ex.: bronze, latão), que têm sido usadas para este fim desde a antiguidade, por serem consideradas metais nobres, com elevada resistência à corrosão atmosférica. Contudo, tem-se verificado ao longo dos anos, que a poluição urbana/industrial e o ambiente marinho podem conduzir a danos significativos por corrosão. Daí que, nas últimas décadas, várias estátuas em ligas de cobre de grande valor histórico e cultural tenham sido intervencionadas visando a sua conservação. Como exemplo, refere-se a estátua equestre de Marcus Aurelius, do séc. II, em bronze dourado, localizada em Roma [Marabelli, 1994], que após limpeza foi colocada no interior do Museu Capitolini, uma vez que as intervenções necessárias para reparar os danos existentes na liga seriam demasiado invasivas e pouco eficazes na prevenção de danos futuros, tendo sido então fabricada uma réplica que a substituiu no exterior.

Outro exemplo é a estátua da Liberdade em Nova Iorque [NACE, 1990; CDA, 2016], em chapa de cobre, cujos trabalhos de conservação e restauro envolveram essencialmente a reparação e substituição da armadura interior em ferro, por aço inoxidável, e da parte da tocha em vidro, por chapa de cobre dourada. Neste caso, o material exterior da estátua, em chapa de cobre, necessitou de intervenções mínimas, tendo sido apenas substituídas algumas zonas, que tinham danos pontuais mais significativos, tendo-se usado para tal, chapa nova patinada artificialmente para homogeneização do aspeto.

Normalmente, as intervenções de conservação em objetos de arte metálicos têm como objetivo preservá-los no seu estado atual, considerando que este integra a sua história, fazendo apenas alterações mínimas. Raramente o restauro visa repor a condição inicial (estado novo), opção geralmente pouco viável do ponto de vista técnico e ético. A substituição total ou parcial dos materiais existentes por outros materiais mais resistentes à corrosão, não são normalmente opções dentro deste tipo de processos de conservação, e apenas

ocorrem em casos extremos, como se verificou nos dois casos anteriores que, no que respeita ao estado de degradação das ligas de cobre, representam casos opostos.

Geralmente, o estado de corrosão apresentado por este tipo de elementos metálicos expostos no exterior requer ações de conservação que envolvem tratamentos de limpeza e de estabilização das pátinas, e a aplicação de revestimentos protetores para prologar a sua durabilidade no local de implantação. Um exemplo deste tipo de intervenção é a conservação da estátua equestre de D. José I da Praça do Comércio (Figura 3), em Lisboa, realizada em 2013 [Matteini et. al., 2016].



Figura 3: Estátua equestre de D. José I (1775), Lisboa. Aspeto da superfície antes (em 1998) e após os trabalhos de conservação (em 2013)

Estatuária em ligas de cobre: fenómenos de corrosão e formação de pátinas

O desenvolvimento dos processos de corrosão é a principal causa da degradação das estátuas em ligas de cobre expostas no exterior. A corrosão é um processo eletroquímico cujo desenvolvimento requer a formação de uma película de água sobre o metal, como a que resulta da condensação de humidade ou da ocorrência de chuva. Esta película de água conterá várias espécies dissolvidas, dependendo do tipo de poluentes gasosos existentes e do tipo de partículas em suspensão na atmosfera, que poderão contribuir para acelerar a corrosão. Assim, a ocorrência e intensidade da corrosão vai depender não só da natureza da liga (composição, microestrutura, rugosidade) e da corrosividade atmosférica (para a qual contribuem os agentes poluentes atmosféricos e fatores climáticos), como também da forma de exposição das superfícies metálicas aos fatores ambientais promotores da corrosão.

A boa resistência à corrosão atmosférica das ligas de cobre resulta da capacidade destas ligas ao se corroerem, formarem na sua superfície uma camada de produtos de corrosão (pátina) com características protetoras, que reduz a velocidade de corrosão ao longo do tempo. Esta camada desenvolve-se na superfície da escultura logo desde o início da sua exposição à atmosfera e é essencialmente constituída por óxidos de cobre (por ex.: cuprite – Cu_2O), de tom castanho avermelhado que ao longo do tempo se tornará quase preto, devido à deposição de poeiras e de outras substâncias em suspensão na atmosfera que se vão acumulando na superfície. Em ambientes pouco poluídos, estas pátinas manter-se-ão praticamente inalteradas em termos da sua composição química, recobrendo toda a superfície da escultura, conferindo-lhe um tom castanho-escuro ou preto. Nas esculturas

com maior longevidade, a pátina formada nos ambientes pouco poluídos, poderá ainda conter carbonatos básicos (ex.: malaquite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) de cor verde [Strandberg, 1997].



Figura 4: Estátua em liga de cobre apresentando pátinas verdes e pretas na superfície, e manchas verdes no pedestal em pedra (Lisboa)

Contudo, o aumento da poluição atmosférica que se tem verificado nas últimas décadas tem levado a que ocorram alterações químicas nas camadas de produtos de corrosões protetores formadas nos primeiros anos de exposição nas estátuas antigas e, que nas estátuas recentes, as pátinas sejam desde o início constituídas por produtos menos protetores.

Em ambientes urbanos e industriais, onde existe contaminação da atmosfera por dióxido de enxofre (SO_2), formam-se predominantemente sulfatos básicos de cobre, como a brocantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) e a antlerite ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$), produtos que têm cor verde e são os principais responsáveis pelas pátinas verdes frequentemente observadas neste tipo de 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 proteção da liga, no entanto, a calcantite é muito solúvel, sendo removida pela água das chuvas, favorecendo a progressão da corrosão [Graedel, 1987; Selwyn et al., 1996; Strandberg, 1997]. A dissolução destes compostos causa ainda o tingimento dos materiais pétreos que normalmente suportam os elementos metálicos (Figura 4).

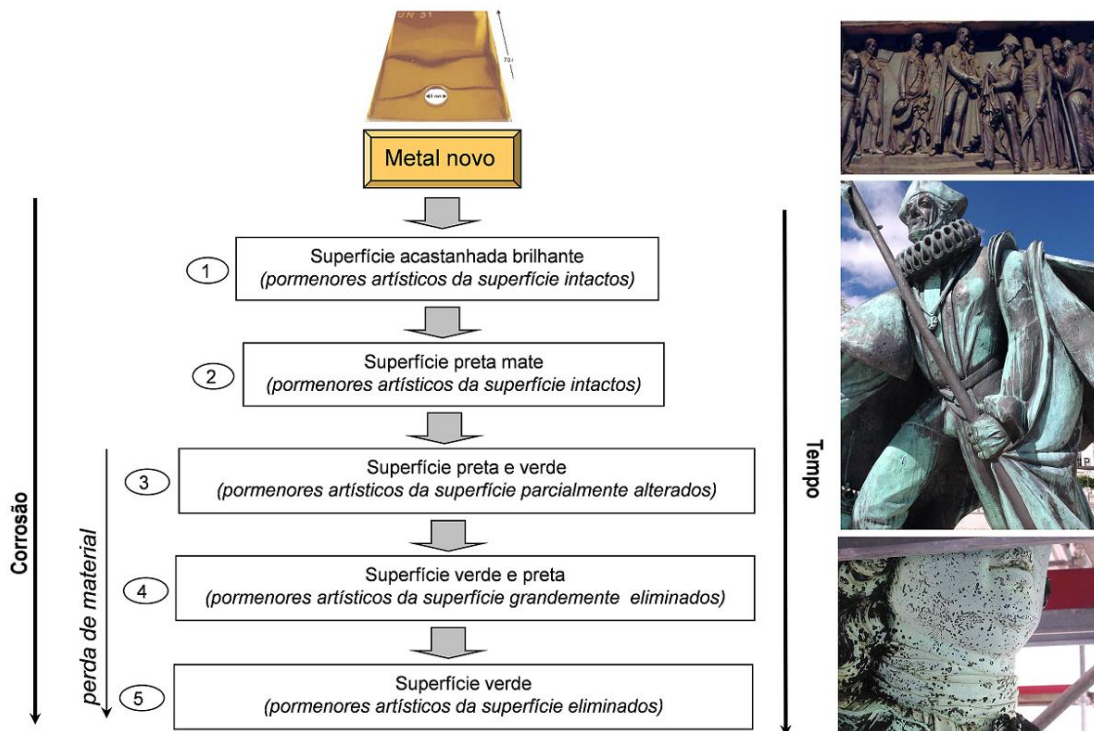


Figura 5: Fases do desenvolvimento das pátinas naturais nas estátuas de ligas de cobre em ambiente urbano (adaptado de [Pühringer e Johnson, 1988]).

O processo de transição da cor da superfície de preto para verde inicia-se nas zonas mais expostas à chuva, onde esta pode ficar retida e onde ocorre o escoamento de água da chuva ou de condensações. No entanto, com o tempo, tende a alastrar-se a toda a superfície. Esta alteração cromática da superfície das esculturas em ligas de cobre, além de introduzir distorções estéticas na escultura, produzindo efeitos de luz e sombra indesejáveis, está associada a diferentes níveis de risco de degradação da liga, sendo o primeiro sinal visível da ocorrência de processos de corrosão potencialmente danosos (Figura 5).

Nas zonas marítimas, onde estão presentes cloretos em grande quantidade na atmosfera, ocorre a formação de cloretos de cobre, como os cloretos básicos atacamite e paratacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), e o cloreto não básico nantoquite (CuCl), formando-se também pátinas de cor verde, por vezes mais amarelada. Nestes ambientes a presença das pátinas pretas é menos significativa (Figura 6a)). Os cloretos básicos são medianamente estáveis, conferindo alguma proteção, 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 pátinas, com a formação de picadas de cor verde [Graedel, 1987; Selwyn et al., 1996; Strandberg, 1997].

Os vários tipos de cloretos de cobre predominam nas pátinas de estátuas expostas em ambiente marítimo, mas também ocorrem em ambiente urbanos com alguma influência marítima, como é o caso da cidade de Lisboa. Nestes ambientes, normalmente encontram-se nas zonas mais abrigadas da chuva, mas expostas a ação dos ventos que contêm aerossol marinho. Nestas zonas, pode ocorrer grande acumulação de produtos de deposição externa, formando-se películas rugosas de cor preta-acinzentada, sob as quais existe uma camada fina de cor verde. A camada cinzenta de produtos resultantes de deposição externa pode ser macia e pulverulenta, ou pode destacar-se em placas, observando-se no interior produtos de cor verde-vivo, geralmente constituídos por vários tipos de cloretos de cobre e, eventualmente, sulfatos básicos de cobre [Graedel, 1987; Strandberg, 1997]. Nestas zonas a corrosão encontra-se ativa e observa-se o ataque localizado da liga, na forma de picadas (Figura 6b) e c).



Figura 6: a) Aspeto geral das pátinas formadas em estátuas expostas em ambiente marinho; b) detalhe de uma zona da pátina com corrosão localizada por picadas (cloretos de cobre); c) detalhe da secção transversal da pátina com uma camada exterior acinzentada e uma camada interior verde

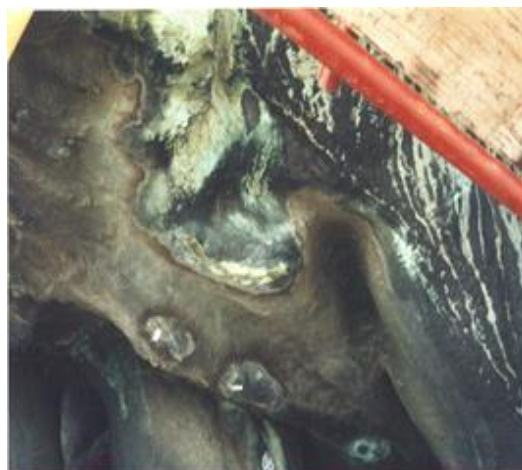
As pátinas que cobrem as ligas de cobre podem ainda conter na sua composição outros produtos como os sulfuretos, os nitratos e os compostos orgânicos de cobre, dependendo da composição do ambiente de exposição. Para além dos produtos de corrosão do cobre, que são os principais constituintes da pátinas, surgem também produtos de corrosão dos outros

elementos de liga, como o chumbo, o zinco ou o estanho, este último geralmente só é mais significativo nas pátinas das estátuas mais antigas. Nas ligas de cobre com elevado teor de zinco (superior a 15%) pode ocorrer deszincificação, que é a corrosão seletiva do zinco da liga que, conseqüentemente fica “esponjosa” perdendo resistência mecânica, adquirindo uma tonalidade rosa.

Misturados com os compostos resultantes da corrosão da liga, é comum encontrarem-se ainda nas zonas horizontais, quer nas pátinas verdes, quer nas pátinas pretas, mas principalmente nestas últimas por serem menos solúveis, produtos origem externa, resultantes de deposição de partículas em suspensão na atmosfera (ex.: areias, cinzas) e dejetos de aves (Figura 7).



Películas ferruginosas e dejetos de aves sobre a superfície da estátua



Acumulação extensa de depósitos de origem externa (de cor cinzenta) em zona abrigada de uma estátua

Figura 7: Exemplos de camadas de produtos resultantes de deposição externa

Adicionalmente aos processos de corrosão derivados da agressividade ambiental (corrosão atmosférica), na estatuária deste tipo de ligas podem ainda ocorrer processos de corrosão por efeitos galvânicos, devido à presença de elementos de outro tipo de materiais metálicos na sua constituição (corrosão bimetálica). O contacto entre metais com diferentes potenciais eletroquímicos, na presença de humidade causará corrosão no metal menos nobre. Isto acontece, por exemplo, quando elementos de base ferrosa são usados para reforço estrutural das estátuas de bronze ou em ligações interiores, as quais podem encontrar-se em estado de corrosão avançado, colocando em risco a segurança estrutural da estátua, dado que o ferro, menos nobre que o cobre, corrói-se preferencialmente. Este processo leva ao surgimento de manchas ferruginosas na superfície exterior da estátua.

A corrosão bimetálica também ocorre quando são usados metais menos nobres (ex.: chumbo) em uniões, remendos ou para preenchimento de vazios, verificando-se a degradação acelerada destes materiais em relação à liga de cobre. Por sua vez, o efeito galvânico oposto pode ocorrer em estátuas revestidas com uma película de ouro, quando esta película se começa a deteriorar, e neste caso, como o cobre é menos nobre que o ouro, é a liga que sofre corrosão acelerada tendo como principal consequência a perda deste valioso revestimento, com efeitos inestéticos (Figura 8).

A composição das pátinas das estátuas de liga de cobre varia ao longo da superfície destas, consoante a sua forma de exposição à ação dos agentes ambientais. No entanto, também pode variar em profundidade. Importa pois conhecer a estratigrafia das pátinas, aspeto essencial para uma avaliação rigorosa do estado de corrosão destes objetos e definir, por exemplo, o grau de profundidade de limpeza necessária.



Mancha castanha ferruginosa localizada (seta a vermelho)



Danos na película de ouro de revestimento exterior de uma estátua por corrosão do substrato de bronze [Marabelli, 1994]

Figura 8: Vários exemplos de processos de corrosão galvânica nas estátuas de ligas de cobre

Em diferentes estudos realizados pelo LNEC observou-se a seguinte morfologia típica das pátinas de estátuas de liga de cobre expostas em meio urbano e urbano-marítimo [Fontinha e Salta, 2008]]:

- As **pátinas pretas**, nuns casos com um tom mais acastanhado, noutros ligeiramente esverdeado, são constituídas principalmente por cuprite (óxido de cobre - Cu_2O), que é protetora da corrosão e por produtos de deposição externa e podem ainda conter alguns cloretos básicos de cobre. Frequentemente observa-se a presença de uma subcamada alaranjada de cuprite (Figura 9). A cor escura da camada exterior é devida à deposição e acumulação de partículas de sujidade sobre a cuprite, e o tom esverdeado resulta da mistura desta com os cloretos. Esta tipa de pátina é geralmente lisa, fina e aderente. Nas zonas onde existe, a corrosão da liga é muito reduzida, pelo que nestas zonas a superfície estará mais próxima do original.

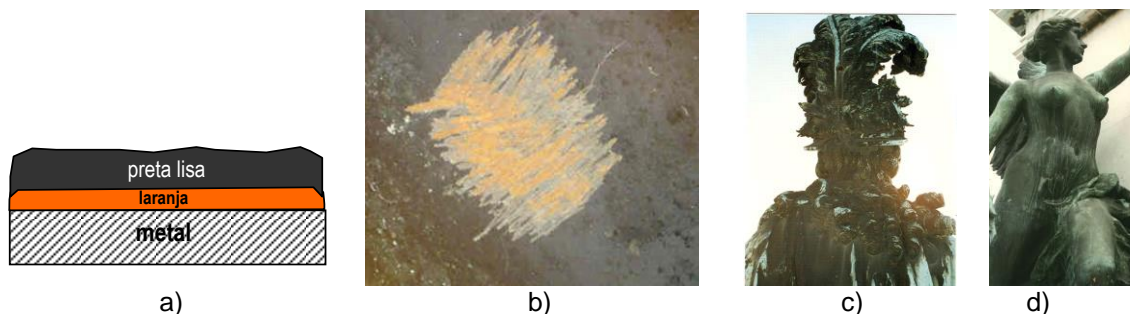


Figura 9: Pátina preta. a) corte esquemático; b) detalhe do aspeto visual da pátina preta e subcamada alaranjada; c) e d) estátuas com pátina preta (adaptado de [Fontinha e Salta, 2008]).

- As **pátinas verdes**, geralmente com um tom verde claro amarelado ou um tom verde azulado, correspondem às zonas da estátua onde a superfície da liga se apresenta mais atacada e irregular, sendo geralmente constituídas por brocantite (sulfato básico de cobre - $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) em ambiente urbano, podendo conter outros compostos, nomeadamente, nas superfícies verticais orientadas na direção dos ventos dominantes. Nas superfícies onde o ataque da liga não foi tão intenso, geralmente ainda subsiste uma camada fina de pátina preta ou de produtos laranja.

Nestas zonas, a pátina é relativamente lisa, dura e aderente, sendo razoavelmente protetora. Contudo, nas estátuas mais antigas, em algumas superfícies verticais, a pátina verde apresenta-se muito espessa e macia, com zonas de desagregação, sendo facilmente removida por raspagem. Nestas zonas a pátina tem um tom verde claro e contém inúmeros pontos pretos - “ilhas” remanescentes da pátina preta previamente existente. Sob a pátina verde, ocorreu um desgaste profundo da liga, mais acentuado do que nas zonas onde se manteve a pátina preta, mais fina e aderente (Figura 10).

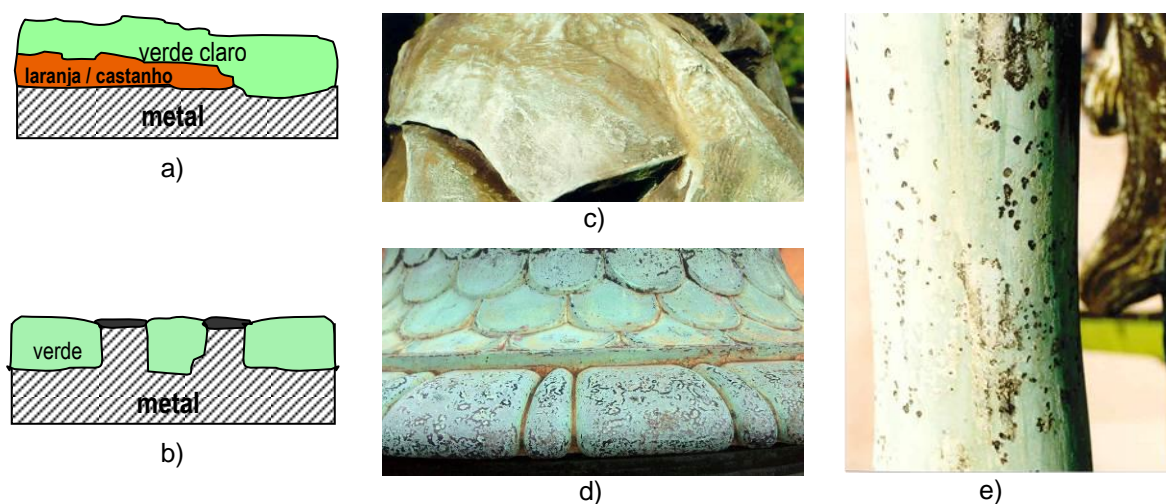


Figura 10: Pátinas verdes. a) Corte esquemático da pátina verde claro contínua; b) corte esquemático da pátina verde com pontos pretos; c) e d) exemplos do aspeto visual da pátina verde contínua: c) verde amarelado e d) verde azulado; e) exemplo do aspeto visual da pátina verde com pontos pretos (adaptado de [Fontinha e Salta, 2008]).

Como já foi referido, a formação das pátinas pretas ocorre naturalmente e de forma generalizada nas ligas de cobre expostas à atmosfera ao longo do tempo. A formação das pátinas verdes iniciar-se-á nas zonas onde a água, nomeadamente da chuva, contendo os agentes agressivos (ex: aniões sulfato) dissolvidos, condensa, goteja ou escorre. E, assim, a distribuição das pátinas depende da orientação, do grau de exposição e da textura da superfície da escultura. No caso da estátua de D. José I (Quadro 1), por exemplo, verificou-se que as pátinas verdes se localizavam preferencialmente nas superfícies horizontais expostas à chuva, e nas superfícies inclinadas do lado sul/oeste, cuja orientação (face aos ventos dominantes) facilitava o impacto da chuva e a deposição de poluentes e de partículas em suspensão na atmosfera e ao vento. Enquanto que as pátinas pretas se localizavam preferencialmente nas zonas mais abrigadas das chuvas, como recantos e superfícies cobertas, e também nas superfícies verticais do lado norte/este, contrário aos dos ventos dominantes quando ocorre chuva.

Assim, a corrosão atmosférica é principal causa da degradação das esculturas de ligas de cobre localizadas no exterior, levando à sua corrosão generalizada com a formação de pátinas na sua superfície. Estas pátinas podem ser mais ou menos protetoras consoante a sua composição e morfologia. A presença de pátinas de cor verde, distribuídas de forma generalizada ou pontualmente em locais abrigados, indicia a ocorrência de fenómenos de corrosão mais acelerada e a eventual necessidade de efetuar trabalhos de conservação.

Conservação de estatuária de ligas de cobre: breve abordagem das metodologias mais usadas

A conservação de uma estátua deve ser antecedida do diagnóstico do estado de corrosão efetuado por um especialista na matéria, de modo a avaliar o grau de proteção das pátinas

existentes, identificar zonas de corrosão ativa, juntas danificadas ou as eventuais alterações da estabilidade estrutural do monumento que conduzam a deterioração acelerada da estátua. Com base nestes elementos podem ser estabelecidas as metodologias a adotar na conservação da escultura em causa.

Em ambientes com pouca poluição industrial ou marítima, a maior parte das estátuas em ligas de cobre, apesar de apresentarem grandes alterações do seu aspeto cromático superficial não estão muito corroídas, não requerendo por isso trabalhos de conservação/restauro profundos. No entanto, no caso de esculturas mais antigas, ou das expostas a ambientes com elevada poluição urbana/industrial ou em ambiente marítimo severo podem surgir situações de adiantado estado de degradação que requerem uma intervenção mais profunda. Em qualquer dos casos, podem existir danos graves localizados que devem ser reparados logo que detetados.

Em geral, a metodologia para a conservação das estátuas em bronze envolve normalmente três fases: limpeza, reparação e proteção.

Limpeza

A limpeza das esculturas metálicas tem como objetivo a reposição do aspeto estético e preparação da superfície para aplicação de eventuais revestimentos protetores. Pode ser realizada a vários níveis, dependendo do grau de corrosão e do aspeto final pretendido, desde a simples lavagem e desengorduramento até à remoção das pátinas formadas durante a exposição para restituição do aspeto original

As ações de limpeza mais simples, que visam a eliminação de sujidades e de compostos corrosivos depositados na superfície, utilizam água (geralmente desmineralizada) e escovagem suave. Neste processo também são removidos os produtos de corrosão solúveis. Para a remoção de sujidades mais incrustadas, são usados processos mecânicos que envolvem o recurso a abrasivos (ex.: esferas de vidro) ou a (micro)ferramentas pneumáticas.

A remoção total de pátinas também pode ser realizada por ação mecânica com jatos de ar e abrasivos, os quais podem causar desgaste da liga, ou por ataque químico, usando produtos ácidos ou básicos que reagem com os produtos de corrosão do cobre, como o EDTA, o ácido cítrico ou hidróxido de sódio [Watkinson, 2010].

Por vezes existe também a necessidade de remoção de resíduos de produtos de conservação (ceras e revestimentos orgânicos) de intervenções anteriores, recorrendo-se a lavagem com solventes. Alguns destes resíduos são de mais difícil remoção, como é o caso do Inctalac™ (uma resina acrílica muito comum na conservação de estatuária de liga de cobre), requerendo solventes mais fortes e ação física, encontrando-se em estudo a aplicação de métodos alternativos menos intrusivos, como a limpeza a laser [Sansonet, 2015].

A lavagem com solventes orgânicos é também aplicada em geral numa fase final para promover a desidratação das pátinas e secagem das superfícies.

Reparação

As ações de reparação podem incluir a substituição de partes do metal constituinte da escultura ou da sua estrutura interior que se apresentem muito degradados por corrosão, ou ser realizadas apenas ao nível da superfície, quando são feitos tratamentos para conferir um aspeto estético mais homogêneo das pátinas ou corrigir zonas que apresentam pátinas instáveis, com processos de corrosão ativa (ex: zonas com picadas).

O tratamento das zonas afetadas por corrosão por picadas (Figura 6), onde se encontra presente o cloreto de cobre *nantoquite*, é essencial para a futura conservação da estátua. Este processo de tratamento envolve a aplicação de compostos que reagem com o cloreto de cobre transformando-o noutro composto mais estável. Um dos compostos mais usados

para este fim, com eficácia comprovada, é o benzotrazol (BTA), que forma complexos muito estáveis com o cobre [Watkinson, 2010]. Contudo, a elevada toxicidade deste composto, que é cancerígeno, tem motivado a procura de alternativas menos nocivas [Balbo et al., 2012]. Recentemente foram usadas soluções de oxalato de sódio em intervenções realizadas em várias estátuas de bronze com bons resultados, tendo sido este também o processo usado na conservação da estátua de D. José I em Lisboa [Matteini et al., 2016].

Proteção

Uma forma de proteção das esculturas de ligas de cobre expostas no exterior é a aplicação de revestimentos protetores, com o objetivo de reduzir o impacto dos agentes ambientais e mitigar os fenómenos de corrosão atmosférica. Estes revestimentos podem ser obtidos através de tratamentos químicos que atuam diretamente na superfície da liga provocando a formação de produtos de corrosão protetores (patinação artificial), ou por aplicação de revestimentos orgânicos que atuam como barreira face aos agentes corrosivos (proteção passiva), podendo incluir inibidores de corrosão (proteção ativa).

Os tratamentos de patinação artificial são normalmente aplicados a liga nova que foi usada na substituição de partes de uma escultura, para homogeneização do aspeto visual, mas também podem ser aplicados em superfícies patinadas naturalmente com o mesmo objetivo ou para estabilização química destas pátinas. Esta é uma área atualmente objeto de estudos que procuram metodologias menos interventivas, que promovam os processos de formação de produtos naturalmente protetores. No projeto Europeu ARTECH [Bittner et al., 2007] foram desenvolvidas duas metodologias de tratamento de superfícies patinadas em que, numa se promovia a precipitação de cuprite nos defeitos de pátinas naturais, e na outra obtinha-se a formação de oxalato de cobre diretamente sobre a superfície, através de um processo biológico, usando fungos. Este último, de natureza mais ecológica tem sido objeto de estudos adicionais [Albini et al., 2016].

A aplicação de revestimentos protetores é uma prática muito comum no âmbito da conservação de esculturas em ligas de cobre sujeitas a exposição ambiental, existindo atualmente uma grande variedade de produtos como ceras naturais e sintéticas, e as resinas acrílicas. Entre os produtos comerciais mais aplicados, encontram-se o Paraloid B72™ e o Inctalac™, ambos constituídos por resinas acrílicas (o Inctalac™ contém o Paraloid B44™, óleo de soja epoxidado e benzotriazol). O Inctalac™ tem sido usado intensivamente na conservação de estátuas de ligas de cobre antigas colocadas no exterior desde os anos 60. A experiência revelou que este produto, além de alterar esteticamente o aspeto da superfície escurecendo-a (Quadro 1, estátua do marquês de Pombal) e, com o tempo, tende a degradar-se nas zonas mais expostas à ação dos raios UV e à chuva, apresentando alguns problemas de remoção. Presentemente, a utilização das resinas acrílicas é feita em conjunto com ceras microcristalinas, em sistemas multicamada, nos quais as ceras servem de revestimento de acabamento sacrificial para proteger a camada de resina acrílica subjacente. Estes sistemas podem ainda incluir a aplicação de um primário contendo um inibidor de corrosão (BTA ou outro) [Letardi, 2004; Watkinson, 2010].

As ceras microcristalinas também são usadas por si só para a conservação de esculturas de exterior. São de fácil aplicação, alteram menos o aspeto da superfície e são mais facilmente removíveis ou renováveis. Esta opção, contudo, é mais adequada para monumentos com fácil acessibilidade, pois estes produtos exigem elevada manutenção.

Outro tipo de compostos que tem vindo a ser objeto de vários estudos para aplicação em conservação de objetos de arte metálicos, nomeadamente, em ligas de cobre são os silanos e os organossilanos [Bitner, 2007; Pilz e Römich, 1997; Wang et al., 2014; Watkinson, 2010]. Estes produtos são promissores pois alteram menos o aspeto da superfície patinada e demonstraram ter uma capacidade protetora similar à do Inctalac. Contudo, apresentaram igualmente problemas de degradação ao longo do tempo que, em algumas situações, conduziram a alterações significativas do aspeto visual, pelo que são necessários mais

estudos e o desenvolvimento de novas formulações que viabilizam a sua aplicação na prática.

A proteção das esculturas expostas no exterior por patinação e/ou aplicação revestimentos com produtos orgânicos (ceras, resinas, vernizes, etc.) realizada atualmente para a conservação de monumentos antigos, é uma prática que, em alguns países, é seguida sistematicamente logo desde o início da exposição da escultura. Por exemplo, no Reino Unido (Figura 11a)), as estátuas são patinadas para adquirir um aspeto escurecido ainda com brilho metálico e revestidas para manutenção deste aspeto ao longo dos anos. E, dado que já se conhecem bem os efeitos nefastos do meio ambiente sobre as esculturas em ligas de cobre, esta prática é também atualmente comum em estátuas novas, em que, por exemplo, a formação de diferentes tons de pátinas pode ser usada para obter determinados efeitos estéticos (Figura 11b))



a) Estátua de Sir Henry Havelock (1861),
Trafalgar Square, Londres



b) Estátua da rainha D. Catarina de Bragança (1998),
Parque das Nações, Lisboa

Figura 11: Exemplos de estátuas protegidas por patinação e revestimentos orgânicos

Outra forma de proteção é atuar sobre o modo de exposição quando o ambiente se torna demasiado agressivo. Isso pode ser feito de forma temporária - colocando abrigos sobre as esculturas como se verifica em alguns países do norte da Europa, durante os meses de inverno [Strandberg, 1997], ou de forma mais definitiva, transferindo as esculturas para ambiente interior controlado (ex. museus, edifícios públicos), como foi feito em casos como o da estátua equestre de Marcus Aurelius (séc. II) em Roma e da estátua de Augustus (séc. XVI) em Ausburg (Alemanha) [Marbelli, 1994; Brendel, 1998]. Esta última prática de conservação é rara, aplicando-se somente a esculturas de elevado valor histórico e patrimonial. A presença destas obras de arte no exterior valoriza os locais onde encontram e é prezada pela população. A sua retirada do local de implantação é normalmente seguida da colocação de uma réplica no local da original. Na grande maioria dos casos, os trabalhos de conservação de uma escultura visam a sua preservação no local de implantação.

No Quadro 1 são apresentados alguns casos de estátuas portuguesas, localizadas em Lisboa e no Porto, que foram objeto de intervenções de conservação. Em todas elas foi previamente realizado um diagnóstico do estado de corrosão pelo LNEC [Fontinha e Salta, 1996a, 1996b, 1996c; Salta e Fontinha, 1998a, 1998b, 1998c]. A execução dos trabalhos de conservação esteve a cargo de empresas privadas, e envolveram genericamente a sua limpeza, em alguns casos, tratamentos de estabilização e homogeneização de pátinas, e por fim, a aplicação de revestimentos protetores à base de resinas acrílicas e ceras microcristalinas em sistemas multicamada.

Conclusão

A corrosão atmosférica é a principal causa da degradação das estátuas em ligas de cobre expostas no exterior, que introduz alterações na estética, envolve a perda de material e pode causar danos estruturais. A avaliação do estado de corrosão compreende a inspeção visual da estátua para verificar a forma de distribuição de pátinas, a existência de defeitos e de eventuais danos estruturais, e a caracterização química e física dos materiais usados no fabrico e montagem, e dos produtos de corrosão formados (pátinas). Este estudo é essencial para decidir sobre a necessidade de intervenção e contribui para a definição de metodologias a seguir nas diferentes fases dos trabalhos de conservação deste tipo de património artístico.

Ao efetuar a conservação destes objetos deve ter-se em conta que as ações de limpeza e de restauro devem ser mínimas e que na proteção devem ser utilizados produtos com características adequadas à aplicação em esculturas. Os produtos de corrosão que constituem as pátinas apenas devem ser removidos se o diagnóstico da corrosão e a avaliação estética o indicar como necessário, e neste caso, apenas o suficiente para se atingir o resultado pretendido. A limpeza e a repatinação devem sempre ser efetuadas por profissionais especializados nesta área da conservação. Por último, a aplicação de revestimentos de proteção contra a corrosão deve ter em conta a sua durabilidade, reversibilidade e a necessidade de manutenção.

A conservação das esculturas metálicas deve seguir princípios técnicos, estéticos, culturais, éticos e económicos. Procurou-se com esta comunicação reunir informação técnica básica sobre os processos de degradação no exterior de objetos de arte em ligas de cobre e sobre metodologias de conservação (ilustrados com alguns exemplos), que se pretende que seja útil na análise de casos futuros.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo apoio financeiro concedido ao Projeto DB-HERITAGE - Base de dados de materiais de construção com interesse histórico e patrimonial (Refª PTDC/EPH-PAT/4684/2014).

Referências bibliográficas

- Albini, Monica; Chiavari, Cristina; Bernardi, Elena; Martini, Carla; Mathys, lidia; Joseph, Edith. (2016). *Evaluation of the performances of a biological treatment on tin-enriched bronze*. Environ Sci Pollut Res. Springer. *on line* 10-08-2016. Doi:10.1007/s11356-016-7361-2.
- Balbo, A.; Chiavari, C.; Martini, C.; Monticelli, C. (2012). *Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes*. Corrosion Science, 59, Elsevier. 204–212
- Brendel, Kerstin. (1998). Der Augustusbrunnen in Augsburg - Maßnahmen an Bronzen im Freien. *In: METAL RESTORATION*. International Conference on Metal Restoration organized by the Bavarian State Conservation Office and the German National Committee of ICOMOS. Munich 23-25 October 1997. Martin Mach (Edt.), Munique. 163.
- Bittner, S.; Farron, G.; Fontinha, R.; Job, D.; Joseph, E.; Letardi, P.; Mach, M.; Mazzeo, R.; Prati, S.; Salta, M.; Simon, A. (2007). Development and Evaluation of New Treatments for Outdoor Bronze Monuments. *In Conservation Science 2007*, J. Twonsend, L. Toniolo, F. Cappitelli (Eds). London: Archetype Publications, 40.
- CDA (Copper Development Association Inc). (2016). The Statue of Liberty. https://www.copper.org/education/liberty/liberty_reclothed3.htm. 30-08-2016.
- CRERE. (2016). Restauro do Monumento a Júlio Dinis. <http://crereportugal.com/pt/restore/detail/15>. 30-08-2016.
- Fontinha, Rute; Salta, Manuela. (2008). *Corrosão e conservação de estátuas de liga de cobre*. Corros. Prot. Mater., Vol. 27, Nº 3, LNEG, 87.

Fontinha, Rute.; Salta, Manuela. (1996a). *Diagnóstico da Corrosão no Monumento a Júlio Dinis no Porto*. LNEC: Relatório nº304/96 - NQ/DMC.

Fontinha, Rute.; Salta, Manuela. (1996b). *Diagnóstico da Corrosão na Estátua de D. João VI no Porto*. LNEC: Relatório nº303/96 - NQ/DMC.

Fontinha, Rute.; Salta, Manuela. (1996c). *Diagnóstico da Corrosão na Estátua de D. Pedro IV no Porto*. LNEC: Relatório nº302/96 - NQ/DMC.

Graedel, T. E. (1987). *Copper patinas formed in the atmosphere – II. A qualitative assessment of mechanisms*. Corrosion Science, 27 [7], Elsevier, 721.

Letardi, Paula. (2004). Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments. Proceedings of Metal 2004. 4–8 October 2004. National Museum of Australia, Canberra. 379.

Marabelli, Maurizio. (1994). The Monument of Marcus Aurelius: Research and Conservation. In: Scott, David A., Jerry Podany, and Brian B. Considine, eds. *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute*, November 1991. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute. 1.

Matteini, Mauro; Rodrigues, José Delgado; Fontinha, Rute; Charola, A. Elena. (2016). *Conservation and restoration of the Monument to Don José I in Lisbon, Portugal. Part II: Metal components*. Submetido à revista Restoration of Buildings and Monuments (*em revisão*).

NACE. (1990). *The Statue of Liberty Restoration* R. Baboian, E.B. Cliver, E.L. Bellante, Eds, Houston, TX, NACE International, ISBN 1-877914-12-6.

Nova Conservação. (2016). Potfólio: Monumento Marquês de Pombal. Conservação e restauro. <http://www.ncrestauro.pt/index.php/pt/portfolio/conservacao-e-restauro/239-monumento-marques-pombal>. 30-08-2016.

Pilz, M.; Römich, H. (1997). *Sol-Gel Derived Coatings for Outdoor Bronze Conservation*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, Springer. 1071.

Pühringer, J.; Johnson, B. (1988). Performance of Utility Bronzes in Public - from Information Processing to a Variant of Preservation Strategy. In: Wiener Berichte Über Naturwissenschaft in Der Kunst, Doppelband 4/5 1987/88. Wien. 64.

Salta, Manuela.; Fontinha, Rute. (1998a). *Diagnóstico da corrosão da estátua de D. José I em Lisboa*. LNEC: Relatório nº313/98 - NQ.

Salta, Manuela.; Fontinha, Rute. (1998b). *Diagnóstico da corrosão das estátuas metálicas do monumento ao Duque de Saldanha em Lisboa*. LNEC: Relatório nº309/98 – NQ.

Salta, Manuela.; Fontinha, Rute. (1998c). *Corrosão das estátuas de bronze do monumento ao Marquês de Pombal em Lisboa*. LNEC: Relatório nº266/98 – DMC.

Sansonetti, Antonio; Colella, Mario; Letardi, Paola; Salvadori, Barbara; Striova, Jana. (2015). Laser cleaning of a nineteenth-century bronze sculpture: In situ multi-analytical evaluation. Studies in Conservation, 60:sup1, Maney Publishing, S28. <http://dx.doi.org/10.1179/0039363015Z.0000000020429-08-2016>.

Selwyn, I. S.; Binnie, N. E.; Poitras, J.; Laver, M. E.; Downham, D. A. (1996). *Outdoor Bronze Statues: Analysis of metal and Surface Samples*. Studies in Conservation, 41, Maney Publishing. 205.

Strandberg, Helena. (1997). Perspectives on Bronze Sculpture Conservation - Modelling Copper and Bronze Corrosion. Doctoral dissertation in Environmental Science. Göteborg University, Sweden.



Wang, Julin; Wu, YuQing; Zhang, Sheng. (2014). *A new coating system modified with nano-sized particles for archaeological bronze protection*. Studies in Conservation, 59:4, Maney Publishing, 268. <http://dx.doi.org/10.1179/2047058414Y.000000135>. 29-08-2016.

Watkinson, David. (2010). Preservation of metallic cultural heritage. In: Cottis, R. A. ed. *Shreir's Corrosion*, Vol. 4. London: Elsevier, 4th ed. 3307.

Anexos

Quadro 1: Casos de estátuas portuguesas intervencionadas (Lisboa)



Estátua	Diagnóstico da corrosão	Aspeto visual geral	
		Antes	Após conservação
<p><i>D. José I</i></p> <p>Data*: 1775</p> <p>Localização Lisboa – junto ao rio</p> <p>(ambiente urbano e marítimo)</p>	<p><i>Tipo de liga:</i> Latão Cu-Zn-Pb-Sn</p> <p><i>Composição típica das pátinas:</i></p> <p>Verdes: Brocantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6^{**}$ Cuprite Cu_2O $\text{CuSn}(\text{OH})_6$</p> <p>Pretas: Cuprite Cu_2O^{**} $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Cu_3SnS_4</p> <p>Manchas verdes pontuais Nantoquite CuCl^{**}, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Cu_2O, SiO_2</p> <p>Manchas castanhas $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Cu})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$</p>		
<p><i>Marquês de Pombal</i></p> <p>Data*: 1934</p> <p>Localização Lisboa</p> <p>(ambiente urbano e marítimo)</p> <p>Foto do "Antes" de [NC, 2016]</p>	<p><i>Tipo de liga:</i> Bronze Cu-Sn-Pb</p> <p><i>Composição típica das pátinas:</i></p> <p>Verdes: Brocantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6^{**}$ Cuprite Cu_2O Atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$</p> <p>Pretas: Cuprite Cu_2O^{**} $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$</p> <p>Manchas verdes pontuais CuCl, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$</p> <p>Interior: Malaquite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{**}$, Cu_2O</p>		

<p><i>Duque de Saldanha</i></p> <p><i>Data*:</i> 1909</p> <p><i>Localização</i> : <i>Lisboa</i></p> <p>(ambiente urbano e marítimo)</p>	<p><i>Tipo de liga:</i> Bronze Cu-Sn-Pb-Zn</p> <p><i>Composição típica das pátinas:</i></p> <p>Verdes: Brocantite $Cu_4SO_4(OH)_6^{**}$ Cuprite Cu_2O^{**}, $PbSO_4$, SiO_2</p> <p>Pretas: Cuprite Cu_2O^{**} $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O^{**}$, SiO_2, $CuCl$, $Cu_2Cl(OH)_3$</p> <p>Manchas verdes pontuais $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$, $Cu_4SO_4(OH)_6$ $PbSO_4$ (juntas), SiO_2</p>		
---	---	--	---

*data de inauguração; ** predominante

Quadro 1 (Cont.): Casos de estátuas portuguesas intervencionadas (Porto)

<i>Estátua</i>	<i>Diagnóstico da corrosão</i>	<i>Aspeto visual geral</i>	
		<i>Antes</i>	<i>Após conservação</i>
<p><i>D. Pedro IV</i></p> <p><i>Data*:</i> 1866</p> <p><i>Localização</i> <i>Porto</i></p> <p>(ambiente urbano)</p>	<p><i>Tipo de liga:</i> Bronze Cu-Sn-Zn-Pb</p> <p><i>Composição típica das pátinas:</i></p> <p>Verdes (finas, aderentes): Brocantite $Cu_4SO_4(OH)_6^{**}$ $Cu_{5.6}Sn$, $CuCl$</p> <p>Pretas (muito finas): Antlerite $Cu_3SO_4(OH)_4$ SiO_2, $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$</p> <p>Manchas castanhas Produtos ferrosos, SiO_2</p> <p>Produtos de chumbo nas juntas</p>		
<p><i>D. João VI</i></p> <p><i>Data*:</i> 1966</p> <p><i>Localização</i> : <i>Porto-Foz</i></p> <p>(ambiente urbano e marítimo)</p>	<p><i>Tipo de liga:</i> Bronze Cu-Zn-Pb-Sn</p> <p><i>Composição típica das pátinas:</i></p> <p>Castanho esverdeado: $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$ Cuprite Cu_2O Quartzo SiO_2</p> <p>Verde vivo e acinzentado: $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O^{**}$ Atacamite $Cu_2Cl(OH)_3$, Nantoquite $CuCl$ Cuprite Cu_2O Quartzo SiO_2</p>		

<p><i>Júlio Dinis</i></p> <p><i>Data*</i>: 1926</p> <p><i>Localização</i> : <i>Porto</i></p> <p>(ambiente urbano)</p> <p><i>Foto do "Após"</i> [CRERE,2016]</p>	<p><i>Tipo de liga:</i> Latão Cu-Zn</p> <p><i>Composição típica das pátinas:</i></p> <p>Verdes: Brocantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$** Cuprite Cu_2O, SiO_2 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, CuCl</p> <p>Pretas: Cuprite Cu_2O** SiO_2**, $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Manchas castanhas Produtos ferrosos, SiO_2</p>		
---	---	--	---

*data de inauguração; ** predominante