

ESTUDO DO EFEITO PROTETOR DE RESINAS ACRÍLICAS E DO
BENZOTRIAZOL NA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE AMOSTRAS DE BRONZE

Flávia Jorlane Rodrigues de Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

Prof^a Eliane D'Elia, D.Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra , D.Sc.

Prof^a. Dalva Cristina Baptista do Lago, D.Sc.

Prof. Guilherme Cordeiro da Graça de Oliveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2008

OLIVEIRA, FLÁVIA JORLANE
RODRIGUES DE

Estudo do Efeito Protetor de
Resinas Acrílicas e do Benzotriazol na
Corrosão Atmosférica de Amostras de
Bronze [Rio de Janeiro] 2008.

XI. 139 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
DSc., Engenharia Metalúrgica e de
Materiais, 2008)

Tese – Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE.

1. Bronze.
2. Corrosão atmosférica
3. Revestimentos
4. Inibidor de corrosão

I.COPPE/UFRJ I I. Título (série)

“Que poderei retribuir ao Senhor Deus por tudo aquilo que Ele fez em meu favor?” (Salmo 115,12)

“Só os que se arriscam a ir longe demais são capazes de descobrir o quão longe se pode ir.” (T.S.Eliot)

Aos meus avós João e Maria, Manoel e Marina,
cuja sabedoria não se aprendeu nos livros.

AGRADECIMENTOS

À *Santíssima Trindade*, por toda misericórdia e amor que me doa, a *Maria* pelo amparo sempre presente, e a todos os *Santos* e *Santas*.

Aos meus *pais, irmãos, cunhada, tios, primos* e *avós* pelo amor, carinho e compreensão incondicionais e pelo incentivo constante.

Ao *Prof. Luiz Miranda* pela orientação, amizade e concessão do suporte técnico necessário à execução deste trabalho.

À *Prof^a Eliane D'Elia*, pelo convite para este trabalho, pela amizade e estímulo ao meu crescimento pessoal e profissional.

À *Prof^a Dalva Cristina*, pela elaboração e apoio a esse projeto de pesquisa.

À pesquisadora *Leila Reznik*, pela importante contribuição à discussão e conclusão dessa tese.

Aos colegas e técnicos do LABCORR, em especial a *Flávio Antunes* e *Alecir*, importantes colaboradores da realização experimental deste trabalho.

Aos meus amigos paroquianos, irmãos de caminhada (Shalom e Peregrinos de Jesus) e, em especial, aos vizinhos e pais adotivos do Rio de Janeiro: *Lourdes, Beth, Ieda, Dona Márcia e Vanderlei, Ilton e Silvia, Solange e Seu Robson*.

À minha irmã espiritual *Irmã Maria Rosa da Sagrada Face* e às minhas irmãs do coração *Marisa, Paulinha, Paula Shalom, Soberana, Vera, Angélica, Dora, Maria, “Fabianas” e “Lucianas”*.

Aos *amigos do IQ/ UFRJ*, do *PEMM*, aos distantes ou próximos, às *Mestras* e tantos outros que colaboraram para que eu concluísse esse trabalho (*Gilmar, PH, Edmário, Fabiano, Diego e demais amigos sergipanos, baianos e cariocas*).

À inestimável amizade de *Leandro*, cujo apoio e troca de experiência foram imprescindíveis para a realização dessa pesquisa.

Aos funcionários e técnicos do laboratório de microscopia *Adriana, Carlos Felipe e Carla* pelas análises de MEV.

Ao *Prof. Marcos Lopes*, pelas análises das amostras por difração de raios-X.

Ao *Ricardo Bonelli*, pelos ensaios realizados no INT.

À *CAPES* pelo suporte financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DO EFEITO PROTETOR DE RESINAS ACRÍLICAS E DO
BENZOTRIAZOL NA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE AMOSTRAS DE BRONZE

Flávia Jorlane Rodrigues de Oliveira

Agosto/2008

Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Amostras de bronze (94,059% Cu; 0,023% Zn; 0,077% Pb and 5,801% Sn) foram pré-tratadas com benzotriazol e/ou revestidas com resina acrílica (Paraloid B-44 e B-72). Foram empregados diferentes testes para avaliar os sistemas de revestimentos nesse estudo, como ensaios de laboratório (imersão total e imersão-emersão em 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl) e ensaios acelerados (exposição à névoa salina, exposição à radiação ultravioleta, câmara de umidade e câmara de SO₂). Amostras foram retiradas periodicamente e analisadas através da inspeção visual, Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo realizadas medidas de potencial e impedância eletroquímica (EIE). Os resultados indicaram que a presença do benzotriazol como pigmento inibidor ou como pré-tratamento melhorou as propriedades de barreira e a resistência à corrosão, desenvolvendo um importante papel na interface entre o bronze e o revestimento. A técnica de impedância eletroquímica mostrou-se como uma técnica útil no monitoramento dos sistemas analisados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF PROTECTOR EFFECT OF ACRYLIC RESINS AND
BENZOTRIAZOL ON ATMOSPHERIC CORROSION OF BRONZE SAMPLES

Flávia Jorlane Rodrigues de Oliveira

August/2008

Advisor: Luiz Roberto Martins de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Bronze samples (94.059% Cu; 0.023% Zn; 0.077% Pb and 5.801% Sn) were coated with different systems of coatings. Samples were pre-treated with benzotriazol and/or coated with acrylic resin (Paraloid B-44 and B-72). Different tests were employed to assess the proposed systems of coatings, such as laboratory tests (immersion total and alternating immersion in 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl solution), salt spraying, exposition to UV, humidity chamber and a SO₂ chamber. The main aging features of each coating system were evaluated through visual inspection, X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM), along with corrosion potential and electrochemical impedance measurements (EIS). The results indicated that the presence of benzotriazol as inhibitor pigment improved barrier properties and resistance against corrosion, playing a significant role at the interface between bronze and the coating. Impedance measurements were a useful tool to monitor the analyzed systems, because pointed out aspects concerning differences in the deterioration mechanisms of some coatings.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1- Corrosão Atmosférica do Cobre e Bronze	3
II.2- Revestimentos Orgânicos	8
II.3- Aplicação de Revestimentos sobre Bronze	10
II.4- Resinas Acrílicas	11
II.4.1- Resinas Acrílicas Paraloid	13
II.4.2- Resinas Paraloid em Restauração	15
II.5- Benzotriazol	18
II.5.1- Uso do Benzotriazol em Restauração	25
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	29
III.1- Considerações Gerais	29
III.2- Formulação dos Revestimentos	29
III.3- Ensaio Realizados	30
III.3.1- Ensaio de Imersão Total (IT)	30
III.3.2- Ensaio de Imersão-emersão (IE)	30
III.3.3- Ensaio de Exposição à Névoa Salina (NS)	31
III.3.4- Ensaio de Exposição à Radiação Ultravioleta (UV)	31
III.3.5- Ensaio em Câmara de Umidade (CU)	31
III.3.6- Ensaio em Câmara de SO ₂ (SO)	31
III.4- Caracterização dos Revestimentos	32
III.4.1- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	32
III.4.2- Difração de Raios-X (DRX)	33
III.4.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
CAPÍTULO IV – RESULTADOS	34
IV.1-Ensaio de Imersão Total (IT)	34
IV.1.1-Bronze sem revestimento	34
IV.1.1.1-Medidas de Potencial de Corrosão	34
IV.1.1.2-Análise de Difração de Raios-X	35
IV.1.1.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	36

IV.1.2- Bronze revestido com Paraloid B-44	37
IV.1.2.1-Medidas de Potencial de Corrosão	37
IV.1.2.2-Análise de Difração de Raios-X	38
IV.1.2.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	39
IV.1.3- Bronze revestido com Paraloid B-72	40
IV.1.3.1-Medidas de Potencial de Corrosão	40
IV.1.3.2-Análise de Difração de Raios-X	41
IV.1.3.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	42
IV.1.4- Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH	43
IV.1.4.1-Medidas de Potencial de Corrosão	43
IV.1.4.2-Análise de Difração de Raios-X	44
IV.1.4.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	45
IV.1.5- Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH	46
IV.1.5.1-Medidas de Potencial de Corrosão	46
IV.1.5.2-Análise de Difração de Raios-X	47
IV.1.5.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	48
IV.1.6- Bronze pré-tratado com BTAH	49
IV.1.6.1-Medidas de Potencial de Corrosão	49
IV.1.6.2-Análise de Difração de Raios-X	50
IV.1.6.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	51
IV.1.7- Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-44	52
IV.1.7.1-Medidas de Potencial de Corrosão	52
IV.1.7.2-Análise de Difração de Raios-X	53
IV.1.7.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	53
IV.1.8- Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-72	55
IV.1.8.1-Medidas de Potencial de Corrosão	55
IV.1.8.2-Análise de Difração de Raios-X	56
IV.1.8.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	56
IV.2-Ensaio de Imersão-emersão (IE)	58
IV.2.1-Bronze sem revestimento	58
IV.2.1.1-Medidas de Potencial de Corrosão	58
IV.2.1.2-Análise de Difração de Raios-X	59
IV.2.1.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	60

IV.2.2- Bronze revestido com Paraloid B-44	61
IV.2.2.1-Medidas de Potencial de Corrosão	61
IV.2.2.2-Análise de Difração de Raios-X	62
IV.2.2.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	63
IV.2.3- Bronze revestido com Paraloid B-72	64
IV.2.3.1-Medidas de Potencial de Corrosão	64
IV.2.3.2-Análise de Difração de Raios-X	65
IV.2.3.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	66
IV.2.4- Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH	67
IV.2.4.1-Medidas de Potencial de Corrosão	67
IV.2.4.2-Análise de Difração de Raios-X	68
IV.2.4.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	69
IV.2.5- Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH	70
IV.2.5.1-Medidas de Potencial de Corrosão	70
IV.2.5.2-Análise de Difração de Raios-X	71
IV.2.5.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	72
IV.2.6- Bronze pré-tratado com BTAH	73
IV.2.6.1-Medidas de Potencial de Corrosão	73
IV.2.6.2-Análise de Difração de Raios-X	74
IV.2.6.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	75
IV.2.7- Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-44	76
IV.2.7.1-Medidas de Potencial de Corrosão	76
IV.2.7.2-Análise de Difração de Raios-X	77
IV.2.7.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	78
IV.2.8- Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-72	79
IV.2.8.1-Medidas de Potencial de Corrosão	79
IV.2.8.2-Análise de Difração de Raios-X	79
IV.2.8.3- Medidas de Impedância Eletroquímica	80
IV.3- Análise Morfológica	82
IV.3.1-Ensaio de Imersão Total (IT)	82
IV.3.2-Ensaio de Imersão-emersão (IE)	87
IV.4- Ensaios de Exposição à Névoa Salina (NS)	92
IV.5- Ensaios de Exposição à Radiação Ultravioleta (UV)	94

IV.6- Ensaio em Câmara de Umidade (CU)	96
IV.7- Ensaio em Câmara de SO₂ (SO)	98
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO	100
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	115
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
METODOLOGIA DE RESTAURAÇÃO	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICE	124

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O cobre e suas ligas são materiais extremamente suscetíveis à ação dos poluentes da atmosfera. Devido a esses materiais serem freqüentemente empregados na confecção de artefatos, esculturas, monumentos ou nas mais variadas obras de arte, há um grande interesse na conservação de tais peças artísticas. Quando expostas em ambientes externos, a superfície metálica interage com a atmosfera, estando sujeita às características de cada meio, sendo este classificado em rural, marinho, urbano e industrial. Conseqüentemente, diversas reações ocorrem resultando no desenvolvimento de camadas de produtos de corrosão, conhecidas como pátinas, as quais podem alterar o aspecto inicial e modificar fatores estéticos do objeto.

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas nessa área, cujo objetivo é controlar o processo de corrosão de objetos de grande importância para a herança cultural da humanidade. Em se tratando de esculturas de bronze expostas à atmosfera, os restauradores têm recomendado que a manutenção efetiva desses objetos requer, no mínimo, um programa de inspeção anual, limpeza regular e aplicação de revestimentos protetores à superfície. Entre os vários tratamentos de conservação, há o pré-tratamento (limpeza superficial ou mecânica); remoção dos produtos de corrosão, tratamento preventivo (uso de inibidores de corrosão) e aplicação de revestimentos protetores (ceras, resinas acrílicas, entre outros).

Desse modo, o uso de inibidores de corrosão na conservação do bronze tem se mostrado bastante promissor, pois constitui uma etapa imprescindível à conservação de um objeto artístico, podendo ser empregado durante a limpeza química da peça para remover produtos de corrosão não-protetores, evitando uma posterior formação dos mesmos. Para peças de cobre e bronze, o benzotriazol (BTAH) é o inibidor mais recomendado, pois forma um filme protetor (Cu-BTAH) sobre a superfície, além de prevenir o escurecimento do objeto em atmosferas poluídas.

Por outro lado, a aplicação de revestimentos protetores é fundamental para proteger a superfície restaurada por um determinado tempo da ação dos poluentes, da umidade e de outros parâmetros que não contribuem para manter fatores estéticos do

monumento. Para tal, o revestimento empregado deve atender a certos requisitos, como ser claro, removível e fornecer uma proteção eficiente para o substrato. Entre os materiais mais utilizados para esse fim, destacam-se as resinas acrílicas Paraloid B-44 e B-72, as quais são compostas dos ésteres acrilato e metacrilato, sendo amplamente usadas na formulação de tintas e revestimentos, pois produzem filmes com boas características e propriedades protetoras, sendo bastante estáveis, aderentes e hidrofóbicos.

Embora o benzotriazol e as resinas Paraloid B-44 e B-72 sejam empregadas frequentemente na área de restauro e conservação de monumentos e demais objetos em bronze, há poucos registros na literatura sobre o uso dessas substâncias. Desse modo, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia de restauro a ser aplicada através do emprego de revestimentos e/ou inibidor de corrosão.

Este trabalho inicia-se com uma revisão bibliográfica apresentada no capítulo II, onde a parte inicial aborda as características do benzotriazol e seu comportamento frente a substratos de cobre ou ligas do cobre, seguido do uso desse inibidor em restauração. Na segunda parte serão discutidos aspectos dos revestimentos protetores e alguns exemplos onde estes se mostraram bastante eficazes na proteção dos objetos restaurados. No capítulo III serão apresentados os materiais e a metodologia experimental utilizada no estudo. Os resultados acerca do desempenho dos sistemas protetores propostos serão apresentados no capítulo IV, seguido da discussão no capítulo V. Por fim, no capítulo VI serão apresentadas as conclusões.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO COBRE E BRONZE

A interação entre metais e a atmosfera conduz a processos de corrosão atmosférica que modificam a superfície metálica, podendo formar filmes de produtos de corrosão, cuja natureza depende das características próprias de cada metal e dos diversos ambientes aos quais são expostos. Entre os fatores que determinam o tipo e a magnitude da corrosão atmosférica destaca-se a reatividade das ligas, derivada de suas propriedades intrínsecas como a composição química, a qual está, por sua vez, relacionada aos fatores provenientes do processo metalúrgico [1]. Para entender as etapas da corrosão atmosférica é preciso caracterizar a interface metal / atmosfera, onde ocorrem processos químicos, físicos e eletroquímicos em três diferentes fases: o metal, a camada aquosa adsorvida e a atmosfera [2]. Os produtos de corrosão, que se desenvolvem gradualmente após a exposição do metal a um ambiente atmosférico, contêm um grande número de compostos que determinam o processo global de corrosão e a aparência do metal exposto [3].

O cobre e ligas de cobre formam finas camadas de produtos de corrosão quando expostas à atmosfera. Estas camadas são denominadas pátinas e, geralmente, contribuem para o fator estético do bronze e de outras ligas de cobre na arquitetura e em esculturas, devido também às suas propriedades protetoras. Uma vez estabelecida sobre o substrato metálico, a pátina tende a ser extremamente estável e tornar-se uma parte permanente do objeto ao qual está aderida. Neste sentido, a morfologia das pátinas, seu grau de adesão e porosidade são dependentes de condições climáticas, da natureza e do nível dos poluentes. Muitos fatores estão relacionado à corrosão atmosférica do bronze, como temperatura, pH da chuva local, composição do substrato, radiação ultravioleta, umidade relativa, poluentes, entre outros [4]. A Figura II.1 apresenta o diagrama E (potencial) x pH para o sistema cobre-água a 25°C com os respectivos produtos de corrosão formados nessas condições específicas de potencial e pH. Observa-se que a cuprita (Cu_2O) e a tenorita (CuO) situam-se praticamente no domínio de passivação deste sistema, devido ao fato desses óxidos formarem películas protetoras para o cobre nestas condições. A tenorita tende a se formar em meios oxidantes, enquanto que a

cuprita em meios redutores, embora tais óxidos sejam encontrados em valores de pH mais básicos [5].

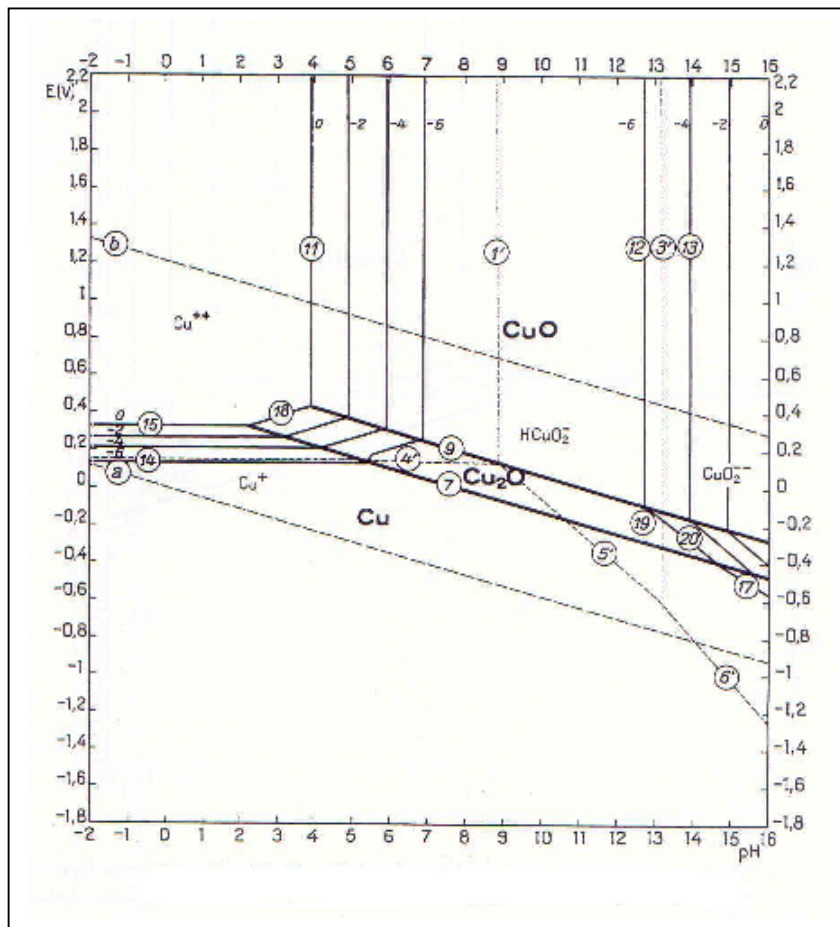


FIGURA II.1- Diagrama E x pH para o sistema Cu-H₂O a 25 °C [5] .

Entre as ligas de cobre, o bronze é a mais utilizada por artesãos para produzir esculturas, monumentos e os mais variados artefatos. Seu uso vem desde a antiguidade, sendo empregado na arte chinesa, em objetos decorativos, ornamentos e moedas [6]. As esculturas em bronze, quando expostas à atmosfera, são suscetíveis à ação de poluentes e ambientes hostis que, conseqüentemente, provocam não apenas mudanças estéticas, como podem induzir à formação de pites. Desse modo, conservadores têm procurado proteger as obras-de-arte empregando meios menos intrusivos possíveis, como revestimentos e inibidores de corrosão [7]. Camadas artificiais de pátina são freqüentemente usadas para dar aparência final e para restaurar superfícies danificadas de cobre e bronze antigos. O principal inconveniente deste processo é que freqüentemente se requer o aquecimento da superfície ou então a imersão total do objeto

metálico na solução de pátina, o que às vezes é impossível de realizar, principalmente em se tratando de monumentos grandes e/ou expostos ao ar livre, e também de objetos antigos [8].

Benzedu *et al.* [8] estudaram o comportamento de corrosão do cobre e do bronze em solução de NaCl e compararam a resposta destes mesmos metais quando recobertos com dois tipos diferentes de pátinas artificiais a base de nitratos, as quais foram obtidas à temperatura ambiente mediante a aplicação das soluções sobre as superfícies com auxílio de um bastão de algodão. As técnicas eletroquímicas utilizadas para análise foram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e curvas de polarização anódica. As curvas anódicas mostraram que, para tempos curtos de imersão, a presença da camada de pátina não muda o mecanismo de corrosão das amostras, o qual parece ser dominado pela difusão de um complexo de Cu solúvel para o seio da solução, como proposto na literatura. Entretanto, os diagramas de EIE evidenciaram diferenças entre as respostas das amostras tratadas com pátina ou não. Enquanto nestas últimas os diagramas exibiram um fenômeno controlado por difusão na região de baixas frequências, nas primeiras a resposta foi dependente da estrutura das camadas de pátina. Além disso, as respostas de impedância indicaram diferenças entre o comportamento de corrosão das amostras tratadas com as diferentes soluções de pátina, aspecto que não foi evidenciada pelas curvas de polarização anódica, mas que está de acordo com imagens obtidas por MEV.

O comportamento do bronze foi investigado por Morselli *et al.* [9] empregando amostras expostas à chuva ácida natural ou sintética, sem compostos orgânicos, artificialmente reproduzida em laboratório. Amostras de bronze G85 (85,74 % Cu, 4,8 % Sn, 4,6 % Zn e 4,7 % Pb) de dimensão 2,5 x 5 x 0,5 cm foram lixadas (granulometria 1000), desengorduradas com acetona, imersas em solução desacidada de H₂SO₄ a 10% m/v por 15 segundos e finalmente lavadas em água destilada. Em seguida, as amostras foram submetidas a ensaios de imersão (50 min) e emersão (10 min), onde foram empregadas as soluções de chuva natural e sintética, respectivamente. Foram monitoradas periodicamente a variação de pH e a quantidade de espécies metálicas transferidas para as soluções. Os ensaios foram realizados em duas etapas: após 15 dias as amostras foram retiradas para caracterização da superfície, análise eletroquímica e medidas de perda de massa; em seguida, um segundo grupo de amostras foi submetido

ao ensaio durante 77 dias, a fim de avaliar a corrosão em longos tempos de exposição. Os resultados obtidos mostraram que, em ambos os ambientes corrosivos simulados através das soluções empregadas, as taxas de corrosão inicialmente são altas, mas diminuem em maiores tempos de exposição, principalmente em solução de chuva natural, onde também foi medido elevado teor de íons cobre e chumbo após 15 dias de ensaio. Entretanto, após 77 dias de ensaio, os níveis de espécies metálicas detectadas nas soluções foi reduzido em uma ordem de magnitude. Os produtos de oxidação formados sobre as amostras foram identificados através de Raman e difração de raios-X como: a) chuva sintética: cuprita (15 dias) e sulfato básico de cobre (77 dias); b) chuva natural: sulfato e carbonato de chumbo e $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15 dias) e cuprita, brocantita e sulfatos de chumbo (77 dias). Medidas de impedância eletroquímica mostraram que o filme de produtos de corrosão formado em chuva natural apresentou propriedades mais protetoras que aquele desenvolvido em chuva sintética, provavelmente devido à influência das substâncias orgânicas presentes na chuva natural.

Estudos posteriores realizados por Chiavari *et al.* [10] compararam o tradicional bronze G85, utilizado na confecção de objetos artísticos, ao novo bronze contendo silício SI3, sob condições que simularam os ambientes urbano-industrial e marinho. Nesse estudo, foram empregadas amostras (50 mm x 50 mm x 3 mm), cujas micrografias revelaram uma microestrutura dendrítica típica de bronzes moldados, sendo observada a segregação do estanho em ambas as ligas. A Tabela II.1 apresenta a composição dos bronzes estudados:

Tabela II.1- Composição química (%m/m) dos bronzes G85 e SI3 [10].

Ligas	Cu	Sn	Si	Pb	Zn	Fe	Ni	Mn
G85	85,74	4,8	—	4,7	4,4	0,11	0,25	—
SI3	88,76	7,6	2,8	0,4	0,3	0,06	0,06	0,02

Os ensaios de corrosão acelerados foram realizados através em câmaras climáticas simulando as seguintes condições: exposição à névoa composta de chuva artificial (45 dias) ou solução de NaCl 3,5% (15 dias); exposição em câmara contendo 1 ppm SO_2 + 1 ppm NO_x , (ciclos de 24 horas) durante 30 dias. As amostras foram monitoradas através de curvas de polarização, impedância eletroquímica, microscópio óptico, MEV e AFM. Os resultados obtidos mostraram que no ensaio de exposição à névoa, em ambas as

atmosferas artificiais, o filme de produtos de corrosão formado sobre o bronze SI3, composto principalmente de cuprita, apresentou-se esteticamente e estruturalmente mais compacto e homogêneo que o filme formado sobre amostras de bronze G85. Imagens obtidas através de AFM apontam para camada de produtos de corrosão mais espessa e irregular no bronze G85 que no bronze SI3. A Figura II.2 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica (frequência 10^2 a 10^{-3} Hz) obtidos em solução de chuva artificial.

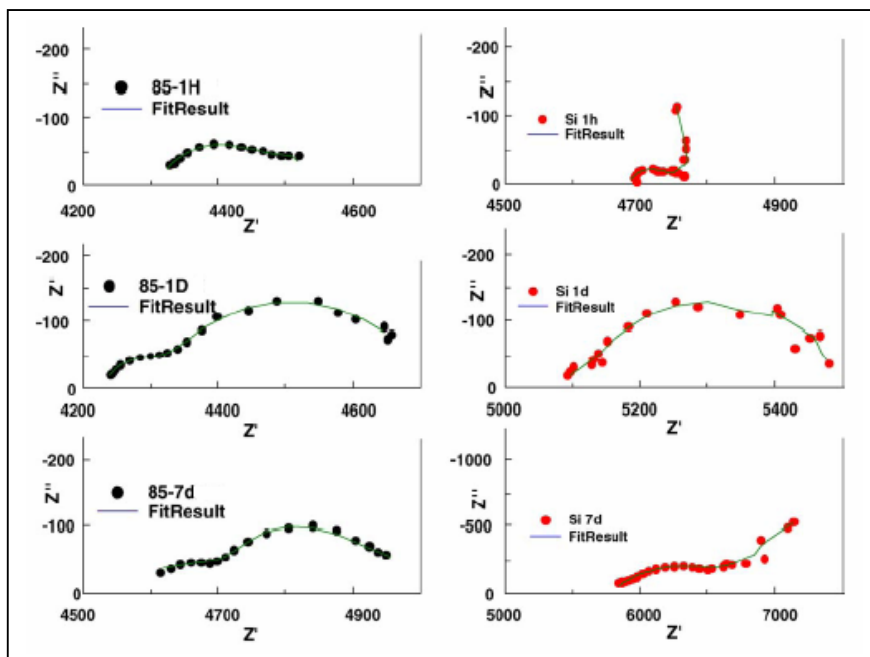


Figura II.2- Diagramas de impedância eletroquímica dos bronzes G85 e SI3 obtidos após 1 hora, 1 dia e 7 dias de imersão em solução de chuva artificial.

Observou-se nos diagramas apresentados na Figura II.2 um aumento do arco capacitivo para maiores tempos de imersão do bronze SI3, enquanto permaneceu praticamente constante para o bronze G85. O semicírculo observado em alta frequência para o bronze G85 é atribuído principalmente à pobre condutividade da solução de chuva artificial, pois através do aumento de condutância pela adição de NaClO_4 , este semicírculo imediatamente tende a desaparecer, enquanto o subsequente arco capacitivo permanece inalterado.

Lago [11] estudou o comportamento de amostras de bronze com as seguintes características: bronze sem revestimento, bronze revestido com resinas (alquídica e paraloid B-72) e bronze revestido com as mesmas resinas contendo os pigmentos atacamita e brocantita. Os ensaios realizados foram: câmara de umidade (2880 horas), câmara de SO₂ (504 horas), exposição à névoa salina (336 horas), exposição à radiação ultravioleta (595 horas), ensaios de imersão total (em soluções aquosa de NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ e NaHSO₃ 10⁻⁴ mol.L⁻¹, durante 210 dias) e ensaios de imersão-emersão (em soluções aquosa de NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ e NaHSO₃ 10⁻⁴ mol.L⁻¹, durante 218 dias). A cuprita (Cu₂O) foi detectada, através de difração de raios-X, em praticamente todas as amostras analisadas, correspondendo à primeira camada de produtos de corrosão na interface com o metal, sendo que a quantidade de cuprita formada não foi a mesma em todas as amostras. A tenorita (CuO) foi observada em menor proporção que a de cuprita. Foram detectados somente traços em algumas amostras dos ensaios de imersão total e de exposição à radiação ultravioleta, enquanto nas análises por difração de raios-X as linhas de maior intensidade foram observadas em amostras submetidas aos ensaios em câmara de umidade (100% de umidade relativa) e imersão-emersão.

II.2-REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Revestimentos orgânicos são misturas complexas de substâncias químicas, dentro dos quais temos as tintas. A tinta é geralmente considerada um revestimento líquido aplicado à superfície, que seca e cura para formar uma película protetora e agradável esteticamente. A espessura da película pode variar de umas poucas centenas de microns até cerca de 6 mm. Uma tinta consiste de vários componentes: o veículo, o pigmento e aditivos especiais de vários tipos [12].

Os principais componentes empregados na fabricação de tintas são basicamente os descritos a seguir [13]:

a) Resina: é o material que forma o filme contínuo que adere ao substrato para formar o filme e quase sempre determina as propriedades do revestimento. Constitui a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos, sendo também denominada o tipo de tinta ou revestimento empregado, resultando em tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc.

Antigamente, as resinas eram à base de compostos naturais, vegetais ou animais. Hoje em dia são obtidas através da indústria química ou petroquímica por meio de reações complexas, originando polímeros que conferem às tintas propriedades de resistência e durabilidade muito superior às antigas.

A formação do filme de tinta está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico, embora outros componentes, como solventes, pigmentos e aditivos, tenham influência no sentido de retardar, acelerar e até inibir essas reações.

b) Pigmento: material sólido finamente dividido, insolúvel no meio, utilizado para conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outros efeitos. São divididos em pigmentos coloridos (conferem cor), não coloridos e anticorrosivos (conferem proteção aos metais).

c) Aditivo: ingrediente adicionado às tintas para proporcionar características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. É ainda utilizado para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação. Na indústria de tintas e vernizes são conhecidos como secantes, tensoativos ou anti-sedimentantes, niveladores, antipele, antiespumante, etc.

d) Solvente: líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado em tintas para dissolver a resina. Atualmente, há um grande interesse em empregar água como a maior parte dos componentes voláteis

II.3-APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS SOBRE BRONZE

Desde 1860, pesquisas vem sendo desenvolvidas sobre revestimentos para bronzes expostos, pois já na antiguidade, ceras e resinas naturais eram usadas para proteger a superfície de ligas de cobre da corrosão, do escurecimento ou para imergir e saturar totalmente o objeto, a fim de consolidar e impedir a desintegração do mesmo em fragmentos mineralizados. A principal desvantagem desses revestimentos é que, geralmente, podem conter ácidos orgânicos e ésteres, os quais interagem com o

substrato (bronze) favorecendo a formação de produtos de corrosão oriundos dessas substâncias. Porém, até o advento de polímeros e ceras sintéticas, não havia nenhuma outra opção para os conservadores empregarem no restauro de obras-de-arte [6].

Atualmente, resinas sintéticas são largamente usadas na área de restauro e conservação de objetos artísticos, sendo constituídas por polímeros e denominadas resinas termoplásticas, pois possuem unidades monoméricas ligadas entre si formando cadeias bidimensionais, as quais são solúveis numa larga escala de solventes [14]. Entre essas resinas, há polímeros e copolímeros acrílicos que são bastante usados na formulação de revestimentos protetores, devido à sua boa adesão e propriedades do filme formado [15]. Essas aplicações têm grande interesse industrial e relevância devido às suas propriedades físico-químicas, à sua inércia química e estabilidade frente às condições de exposição a determinados ambientes [16]. Esses são os principais motivos pelos quais estes produtos têm sido amplamente usados para muitas aplicações tecnológicas [17], principalmente como revestimentos e adesivos [18].

Há muitas razões para aplicar um revestimento sobre a superfície de um material e, freqüentemente, o objetivo é aumentar a molhabilidade de superfícies fortemente hidrofóbicas [19]; neste caso, os copolímeros acrílicos atuam como agentes para aumentar a hidrofobicidade da superfície. Outro objetivo do uso desses materiais é o controle das propriedades de adesão à superfície, de modo que revestimentos poliméricos possam ser empregados como anti-incrustante ou como agentes de secagem super-adsorventes [20]. Além disso, a habilidade para controlar as interações entre a água e a superfície de um material é importante em uma ampla variedade de aplicações. Alterar as características hidrofóbicas de uma superfície significa atingir os seguintes objetivos [21]:

- (1) Primeiro, pode ser preferível aplicar revestimentos nas superfícies para protegê-las da deterioração causada pela umidade;
- (2) Segundo, a modificação da hidrofobicidade da superfície pode ser ainda uma estratégia comum para o desenvolvimento de revestimentos adequados para evitar mofo e microorganismos.

Uma das aplicações mais importantes dos revestimentos poliméricos é o uso de copolímeros acrílicos na conservação da herança cultural da humanidade. Desde a segunda metade dos anos 60 [22], esses materiais poliméricos têm sido bastante aplicados na restauração de obras de arte como consolidantes, protetores, adesivos e vernizes. Nesse sentido, entre as várias substâncias poliméricas utilizadas nas últimas décadas, os copolímeros acrílicos desempenham um papel importante como revestimentos consolidantes e/ou protetores em afrescos, estátuas e monumentos [23].

II.4-RESINAS ACRÍLICAS

Os primeiros estudos sobre os ácidos acrílico e metacrílico e seus ésteres foram realizados na Alemanha por Rhom, em 1901, em sua pesquisa de doutorado. Entretanto, a produção industrial desses polímeros foi iniciada em 1927 na Alemanha pela Rhom & Haas e nos EUA em 1931 [13].

As resinas acrílicas, devido a sua grande resistência à decomposição pelos raios ultravioleta, bem como resistência a óleos e graxas, quando incorporadas em formulações com outras resinas, conferem ao conjunto todas essas propriedades. Tintas acrílicas e epóxi, solúveis em água vêm sendo empregadas quando existe problema de poluição ambiental, como na pintura em ambientes confinados ou com baixa ventilação. Essas tintas, chamadas tintas de emulsão aquosa, usam água como uma das fases. Com a evaporação da água, ocorre a coalescência e conseqüente interligação das partículas dos constituintes das tintas e formação de película contínua, uniforme e protetora.

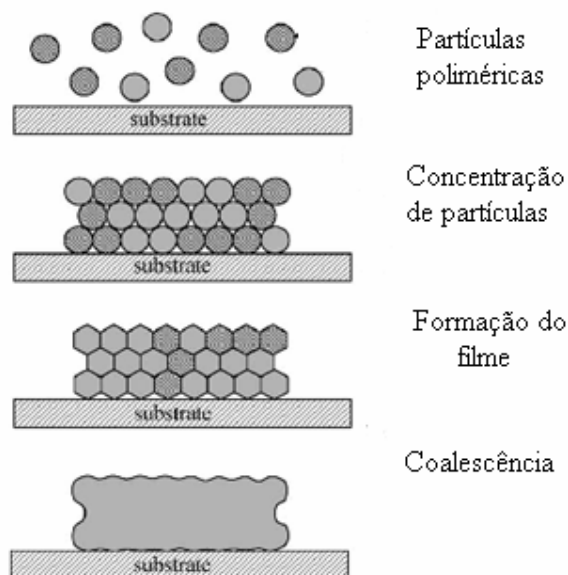


Figura II.3- Representação das diferentes etapas de formação do revestimento [24].

Resinas acrílicas são desenvolvidas em dois grupos:

- (1) Termoestáveis (termorrígidas): curam com auxílio de energia térmica;
- (2) Termoplásticas: formam a película por evaporação de solventes e podem também apresentar mecanismo filmógeno por coalescência. Sua principal característica é a excelente retenção de cor, não amarelando quando exposta às intempéries. Os tipos termoplásticos não resistem obviamente a solventes, em função do mecanismo de formação da película [25].

Entre os diferentes processos de preparação dos monômeros acrílico e metacrílicos, alguns possibilitam a obtenção dos ácidos acrílico e metacrílico, enquanto outros permitem a obtenção dos ésteres de forma direta. Por sua vez, a esterificação dos ácidos acrílico e metacrílico ou a transesterificação de certos acrilatos ou metacrilatos constituem as rotas de preparação de outros acrilatos ou metacrilatos. É interessante observar que os acrilatos são exemplos de olefinas mono-substituídas, enquanto os metacrilatos são exemplos de olefinas 1,1 di-substituídas. Os poliacrilatos e polimetacrilatos apresentam a fórmula geral [13]:

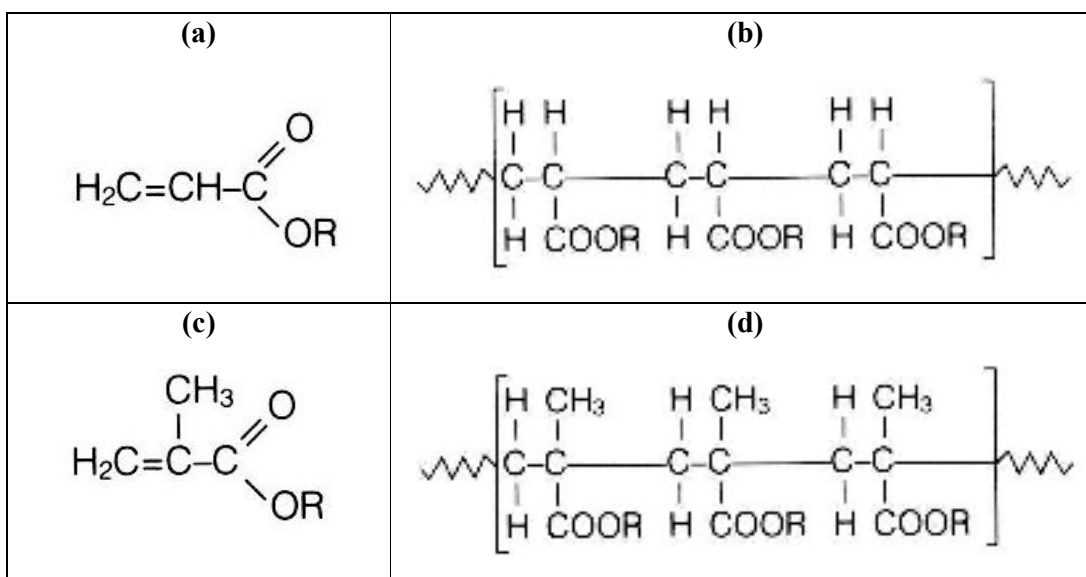


Figura II.4-Estruturas do (a) acrilato, (b) poliacrilato, (c) metacrilato e (d) polimetacrilato [13].

II.4.1-RESINAS ACRÍLICAS PARALOID

São resinas obtidas a partir dos ácidos acrílico e metacrílico, através de uma reação de esterificação [14]. São versáteis, podendo ter elevada elasticidade e, geralmente, apresentam grande resistência à decomposição pelos raios ultravioleta, bem como resistência a óleos e graxas. Tais resinas são amplamente usadas na formulação de tintas e revestimentos, pois produzem filmes com boas características e propriedades protetoras, sendo bastante estáveis, aderentes e hidrofóbicos [26].

As resinas Paraloid pertencem ao grupo das resinas termoplásticas, pois formam a película protetora por evaporação do solvente, podendo apresentar mecanismo filmógeno por coalescência. Essas resinas podem ser empregadas para fins diversos, tanto pura como mesclada a pigmentos, sendo empregada em restauração como adesivo, verniz, aglutinante para reintegração e como consolidante. Em termos gerais, tem demonstrado boa reversibilidade e permanência das características ópticas, não amarelando quando exposta às intempéries e dificilmente é atacada por microorganismos [27]. A Tabela II.2 apresenta a composição das resinas Paraloid B44 e B72.

Tabela II.2-Composição de resinas Paraloid (%mol) [28]

Resina	MA	EA	MMA	EMA	BMA
B44	—	~28	70,3	—	~1
B72	32,0	—	—	65,8	2,2

MA (metacrilato); EA (etilacrilato); MMA (metil metacrilato); EMA (etil metacrilato); BMA (butil metacrilato).

A resina Paraloid B44 é o principal constituinte do Incralac[®] (Rohm and Haas Inc.), o qual foi desenvolvido nos anos 60 pela International Copper Research and development Corporation in New York, resultando num dos produtos mais aplicados em restauração para ligas de cobre. Este revestimento contém ainda etanol, tolueno e benzotriazol como estabilizador UV, não como inibidor de corrosão [6]. A resina Paraloid B44 apresenta temperatura de transição vítrea $T_g=60^{\circ}\text{C}$ e seus fabricantes costumam misturá-la a outras resinas Paraloid para ajustar as propriedades dessas para determinadas aplicações em particular.

A resina Paraloid B72, conhecido nos EUA como Acryloid B72, é uma resina muito estável e apresenta $T_g= 40^{\circ}\text{C}$. Como mencionado na Tabela II.1, Paraloid B-72 é um etil metacrilato: metil acrilato (EMA-MA) com uma razão molar de 70: 30. O uso dessa resina em conservação de obras-de-arte era restrito, até que seus fabricantes mudaram sua composição em 1978. A resina original tinha uma razão molar de 68: 32 (EMA-MA) com um menor peso molecular e era solúvel em solventes levemente polares [29].

Atualmente, a resina Paraloid B72 é bem aceita pelos conservadores, pois seca numa transparência clara, com pouco brilho e resiste à descoloração mesmo em temperaturas elevadas. É bastante durável e tem uma excelente resistência à água, ao álcool, aos ácidos, álcalis, óleos minerais, óleos vegetais e gorduras, mantendo sempre a sua excelente flexibilidade. Além disso, é compatível com outros materiais, tais como o PVA e o nitrato de celulose, podendo ser usados combinando aos mesmos para produzir revestimentos estáveis e transparentes com uma larga gama de características. Uma das principais vantagens dessa resina é a elevada tolerância ao etanol e, uma vez que a resina encontra-se dissolvida em tolueno ou acetona, podem ser adicionados até 40% de etanol à solução para controlar o tempo de trabalho. Essa propriedade permite a sua

utilização em aplicações nas quais não poderiam ser tolerados solventes mais fortes. Embora a dispersão em álcool seja leitosa ou turva, formam-se películas transparentes e coerentes durante a secagem [14].

II.4.2-RESINAS PARALOID EM RESTAURAÇÃO

DÍAZ [30] realizou o tratamento de conservação e restauração de objetos arqueológicos provenientes do navio espanhol San Diego, o qual naufragou em 1600 nas Filipinas. Entre os objetos selecionados, foi restaurado um cadeado chinês em bronze (9,1 x 3,1cm), o qual apresentava quase 50% da superfície coberta por uma camada de produtos composta de carbonato, areia, pedras e caracóis e áreas bastante desgastadas. Além disso, havia uma camada de produtos de corrosão não homogênea, de baixa espessura e composta de óxidos, carbonatos e cloretos, sobre a qual não se observaram indícios de corrosão ativa.

Após serem realizadas diversas análises, elaborou-se um plano de restauração e conservação que teve início com a extração da camada de produtos através de limpeza mecânica. Em seguida, a peça foi limpa com etanol, sendo posteriormente imersa em uma solução de BTAH 1% (m/v) em etanol durante 3 horas. Após isso, foram empregados os seguintes revestimentos para consolidar a superfície: resina Mastic, Paraloid B72 (40% m/v em acetona) + pigmento mineral e Paraloid B72 (2,5% m/v em etanol) + BTAH (1% m/v em etanol) como proteção extra contra cloretos e variações de umidade. Devido à resina Paraloid B72 ter conferido à peça um aspecto brilhante, e também como medida de proteção, aplicou-se uma mistura de cera microcristalina Cosmoloid H80 e benzina branca. Pode-se concluir que o objeto sofreu uma intervenção adequada, desde o armazenamento durante a escavação até a escolha do inibidor de corrosão e revestimentos empregados, resultando em alterações consideráveis do ponto de vista estético.

A resina Paraloid B72 foi utilizada na estátua da deusa egípcia Osíris, a qual apresentava-se com a superfície bastante deteriorada e perda contínua de pequenos fragmentos de produtos de corrosão, provenientes de um estado de mineralização avançado [31]. A avaliação do artefato incluiu análise dos produtos de corrosão, estudo do ambiente corrosivo, origem arqueológica e cronológica, limpeza da superfície e

conservação. Foi proposto o uso do Paraloid B72 3% em acetona, o qual foi aplicado na superfície mineralizada. Observações dessa peça após 12 meses mostraram que o tratamento foi adequado, pois resultou na retenção da crosta de produtos na superfície.

O Incralac (Paraloid B44) e o BTAH foram usados na conservação de um artefato de bronze, descoberto em escavações arqueológicas no Texas em 1995 [32]. Após a limpeza da superfície, a qual adquiriu a mesma cor original, o objeto foi lavado com água deionizada e solução de carbonato de sódio 0,5%, sendo finalmente lavado com água deionizada a fim de eliminar a alcalinidade do meio. Em seguida, para concluir o procedimento de limpeza, foi aplicada uma solução de BTAH 1% em uma mistura de água deionizada e álcool 2:8. Após a secagem da superfície ao ar, o objeto recebeu a aplicação de uma leve camada de Incralac 15% em solução de tolueno, o qual revestiu a superfície protegendo-a contra a corrosão e conservando o artefato. Observações feitas 12 meses após o tratamento de conservação mostraram que o objeto encontrava-se em boas condições, comprovando a ação inibidora do BTAH e do Incralac.

Outro exemplo de aplicação do Paraloid B-72 em restauração ocorreu na cidade do Rio de Janeiro, mais especificamente no Passeio Público, onde foram realizadas várias intervenções a fim de recuperar elementos construtivos históricos [33]. Foram restauradas duas esculturas em bronze (jacarés) localizadas na Fonte dos Amores, as quais devem datar do século XVIII, sendo a estas esculturas atribuído o mérito de ser a primeira obra em bronze fundida no Brasil. Os jacarés do Mestre Valentim, a primeira fundição em bronze no Brasil, encontravam-se semi-soterrados e envoltos por uma camada de tinta preta que mascarava seus detalhes, além de terem sofrido corrosão localizada, perda de material metálico e manchas de escorrimento. As peças também sofreram a ação do vandalismo, perdendo partes como línguas, dentes e caudas.

O primeiro passo da restauração (novembro de 2004) nesta obra foi a retirada da tinta preta e da grande quantidade de terra e a coleta da pátina formada no jacaré, as quais revelaram a presença de óxidos de cobre, estanho e silício, além de cloretos (atacamita) e sulfatos básicos de cobre. Após a limpeza da superfície com lixa d'água e acetona, aplicou-se um revestimento formulado pela dissolução de 200g de Paraloid B-72 em 500mL de xilol e a adição de 300g de atacamita e 70g de óxido cúprico. A adição de óxido cúprico foi realizada a fim de tornar a cor do revestimento aplicado a mais

próxima possível da coloração verde do restante da pátina das demais partes constituintes do jacaré. As figuras II.3 e II.4 mostram desde o processo de soldagem das caldas até a aplicação do revestimento. Atualmente, a superfície da escultura encontra-se com uma coloração uniforme e sem indícios de formação de produtos de corrosão.



Figura II.5- Reintegração das partes faltantes da peça [33].



Figura II.6- Aplicação do revestimento [33] .

II.5-BENZOTRIAZOL

Benzotriazol ($C_6H_4N_3H$) tem sido usado industrialmente em cobre e ligas de cobre desde os anos 40 [34], o qual vem sendo aplicado como aditivos em sistemas aquosos, tais como sistemas de aquecimento e resfriamento, detergentes, lubrificantes, fluidos hidráulicos nos quais há componentes de cobre, além de ser empregado para reduzir a contaminação da água por íons cobre dissolvidos, os quais podem resultar na formação de pites de outros metais imersos como alumínio, zinco e aço galvanizado [35].

Devido a sua eficácia como inibidor de corrosão, o benzotriazol (BTAH) foi introduzido em 1967 na área de conservação de obras-de-arte, pois atua formando um filme inerte e estável que constitui uma barreira física entre o objeto e o ambiente, impedindo a posterior deterioração da superfície [36]. Quando o BTAH é aplicado sobre amostras de cobre e ligas de cobre, ocorre a formação de um filme fino (cerca de 50 Å) [37], o qual é adsorvido quimicamente, resultando em uma estrutura com multicamadas polimerizadas [38]. Angely *et al* [39] estudaram o filme formado sobre cobre e encontraram valores para a energia de adsorção da ordem de 600 cal/mole, enquanto a energia de dessorção é de 10.000 cal/mole, indicando que o processo é fortemente irreversível. Do ponto de vista químico, este inibidor é um composto orgânico aromático contendo um grupo triazol, onde cada átomo de nitrogênio possui um par de elétrons não-compartilhado, cuja molécula pode ser representada através das formas tautoméricas [22] ou da estrutura de ressonância [40], como mostra a Figura II.7.

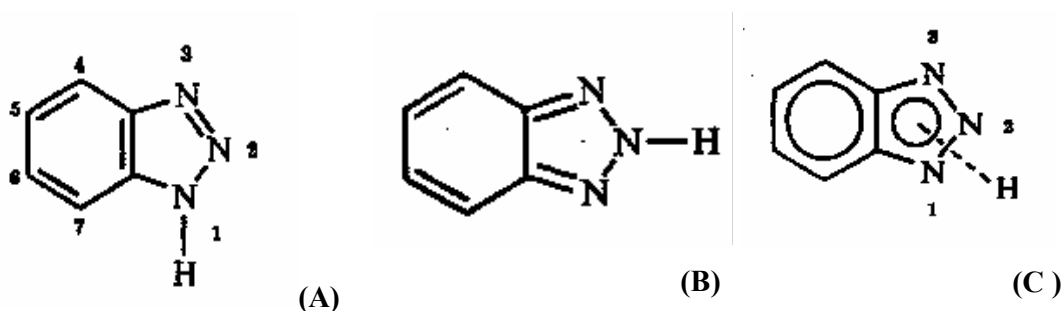


Figura II.7-Representação das formas tautoméricas (a) e (b) e da estrutura de ressonância (c) da molécula de benzotriazol [22].

A adsorção e o modo como o BTAH liga-se ao substrato de cobre têm sido bastante estudados por muitos autores, os quais utilizaram várias técnicas como

Difração de Raios-X [23], Espectroscopia IR e UV [41], além de estudos eletroquímicos [37], cujos resultados sugerem que o BTAH forma um complexo de coordenação polimérico com o átomo de cobre. Cotton [23] sugere a formação do Cu(I)BTA, que resulta da ligação do íon Cu(I) proveniente da cuprita (Cu_2O) na superfície do cobre e a molécula de BTAH. Nessa estrutura, o íon Cu(I) está ligado utilizando orbitais sp com uma ligação covalente formada pela substituição do próton do grupo NH e uma ligação coordenada com um par de elétrons não-compartilhado de um dos átomos de nitrogênio. Desse modo, forma-se uma cadeia polimérica alternada de átomos de cobre e moléculas de BTAH, como mostra a Figura II.8.

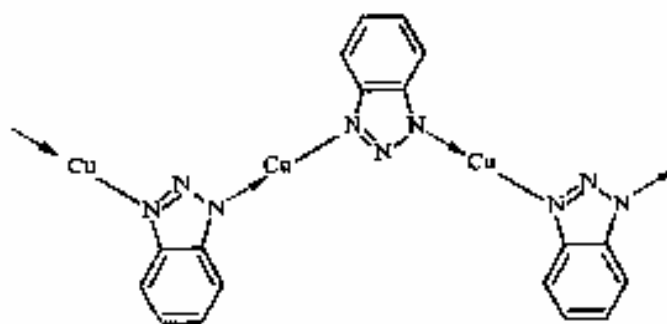


Figura II.8-Estrutura do complexo Cu(I)BTA [23].

Outro composto que pode ser formado é o complexo Cu(II)BTA, cuja possível estrutura foi também sugerida por Cotton [23], como mostra a Figura II.9.

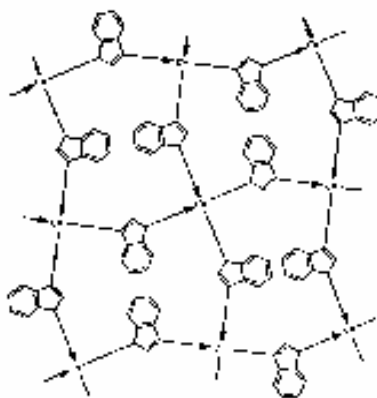


Figura II.9- Estrutura do complexo Cu(II)BTA [23].

Este composto foi obtido por Roberts [22] como resultado da adsorção de BTAH sobre uma superfície contendo um filme de óxido de cobre, cujo estudo revelou ainda a presença de oxigênio, corroborando com a hipótese de Cotton sobre a possibilidade de

moléculas de água coordenadas ao Cu(II)BTA na superfície. Além disso, visando investigar a influência de óxidos de cobre sobre os complexos formados, foram realizados experimentos que demonstraram que a taxa de adsorção de BTAH sobre uma superfície contendo um filme de Cu₂O (cuprita) foi muito mais rápida que sobre um filme de CuO (tenorita), pois a cuprita leva à formação de Cu(I)BTA e Cu(II)BTA em apenas 3 minutos de imersão. Para obter tais complexos sobre tenorita é necessário um maior tempo de imersão, sendo que o Cu(II)BTA é formado após intervalos de 4-24 horas. É provável que inicialmente o Cu(I)BTA seja formado sobre cuprita e então seja oxidado a Cu(II)BTA à medida que o tempo de imersão aumenta. Desse modo, pode-se concluir que a função desses complexos em objetos de cobre expostos outdoor é reforçar a proteção natural fornecida pelo filme de óxido formado.

O papel do BTAH como inibidor de corrosão do cobre tem sido bastante estudado em meio aquoso, incluindo soluções de cloreto de sódio e ácido sulfúrico. Segundo Evans [42], a proteção da superfície deve-se à formação de um cloreto básico de cobre, o qual interage com BTAH formando uma substância bloqueadora. De acordo com Altura e Nobe [43], o BTAH bloqueia parte da superfície acessível para o processo de evolução do hidrogênio e assim reduz a taxa dessa reação, mas não altera o seu mecanismo.

Outros autores, como Dugdale e Cotton [37], estudaram a inibição produzida pelo BTAH em soluções de cloreto de sódio e observaram que o BTAH inibe especificamente a redução do oxigênio, mas não afeta o processo de evolução de hidrogênio. No entanto, Cotton e Giles [44] notaram uma pequena influência sobre o processo de redução de oxigênio, destacando o principal papel do BTAH na passivação da superfície de cobre, o que também foi comprovado por Mansfeld *et al.* [45], os quais sugeriram que o filme formado é adsorvido quimicamente.

Babic e Metikos-Hukovic [46] estudaram a ação inibidora do BTAH na corrosão do cobre em meio levemente ácido de acetato de sódio, utilizando Voltametria Cíclica, Impedância Eletroquímica e Espectroscopia Raman. Em relação à voltametria cíclica, observou-se que a presença do inibidor em baixa concentração (até 0,1 mmol.L⁻¹) não provoca mudança significativa no potencial dos picos anódicos, mas diminui a

densidade de corrente, devido provavelmente à adsorção do inibidor e formação de um filme, o qual reduz a cinética de transferência de carga da dissolução do cobre. À medida que a concentração do inibidor aumenta, ocorre gradualmente uma diminuição nos picos anódicos. As curvas de redução das camadas formadas na varredura anódica mostraram que, à medida que aumenta a concentração do inibidor, há uma diminuição da densidade de corrente catódica, mas praticamente não há mudança do potencial do pico catódico. No entanto, quando o eletrodo foi imerso em solução contendo BTAH por um período maior, apenas o principal pico catódico apareceu devido à redução do óxido cuproso (Cu_2O) e sua posição foi deslocada significativamente para potenciais mais negativos (cerca de 400 mV), indicando a formação de compostos complexos Cu-BTAH.

Os resultados de impedância eletroquímica mostraram que a capacitância diminuiu significativamente com o aumento da concentração do inibidor e o tempo de imersão, devido à formação de um filme protetor na superfície do eletrodo, cada vez mais espesso. No início do ensaio (10-15 minutos) e a concentrações menores que $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, o filme apresentou uma baixa espessura (cerca de 3 nm), enquanto que para maiores concentrações foram obtidos valores de 10-15 nm. As análises por espectroscopia Raman indicaram a possibilidade das moléculas de BTAH formarem um complexo com o cobre, revestindo a superfície com uma estrutura semelhante a um mosaico, composta de óxido de cobre puro e óxido modificada com o inibidor. Tanto esta técnica como a impedância eletroquímica mostrou que o filme formado na superfície possui uma estrutura em multicamadas Cu/ Cu_2O / Cu(I)inibidor.

Tromans [47] construiu diagramas de equilíbrio potencial-pH para sistemas Cu-BTAH- H_2O (Figura II.10) e Cu-BTAH- Cl^- - H_2O (Figura II.11), com o objetivo de determinar as condições nas quais um sal de CuBTA forma-se sobre o cobre e, dessa

maneira, prever em que circunstâncias é mais provável que sejam formados filmes protetores. A Figura II.10 (a) mostra o sistema Cu-H₂O, e as Figuras II.10 (b) e II.10 (c) incluem a presença de espécies solúveis de BTAH, cuja atividade total ($[BTAH_2^+] + [BTAH] + [BTA^-]$) são 10^{-4} e 10^{-2} , respectivamente. A Figura II.11 (a) mostra o sistema Cu-Cl⁻-H₂O para uma atividade $[Cl^-]=0,67$ (equivalente a uma solução NaCl 1mol.L⁻¹), as Figuras II.11 (b) e II.11 (c) incluem a presença de BTAH, cuja atividade total são 10^{-4} e 10^{-2} , respectivamente.

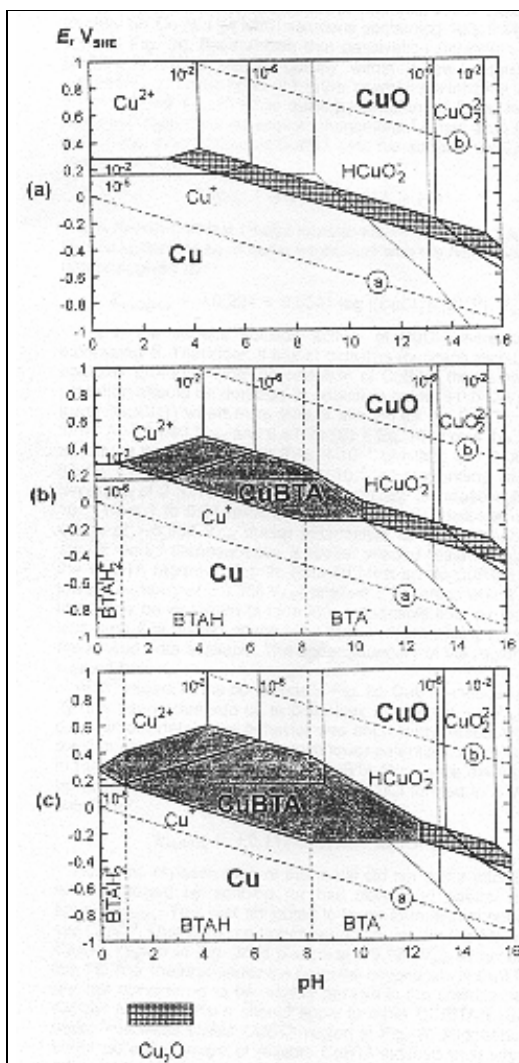


Figura II.10-Diagramas potencial-pH para sistemas Cu-BTAH-H₂O: (a) sem BTAH, (b) na presença de atividade total= 10^{-4} das espécies de BTAH dissolvidas e (c) para atividade total= 10^{-2} [47].

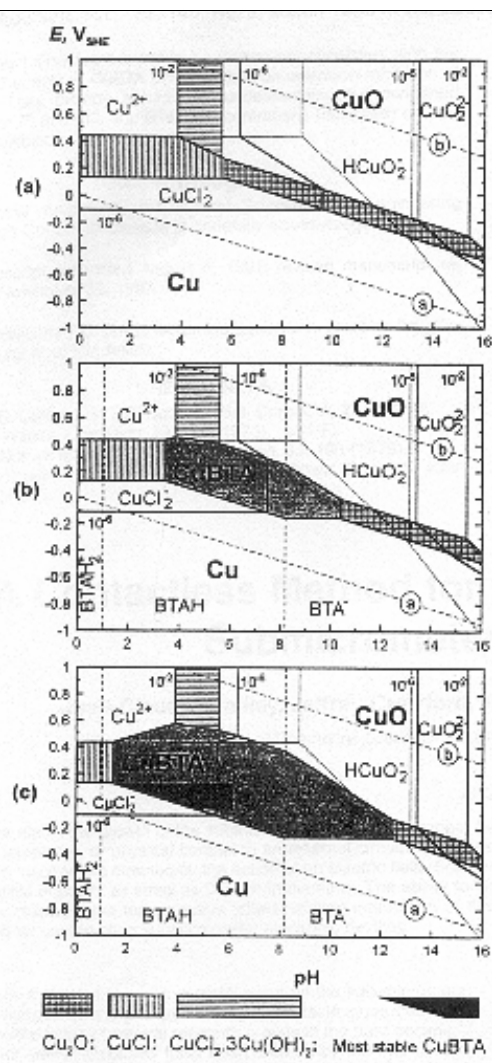


Figura II.11-Diagramas potencial-pH para sistemas Cu-BTAH-Cl⁻-H₂O contendo atividade $[Cl^-]=0,67$ (equivalente a uma solução NaCl 1mol.L⁻¹): (a) sem BTAH, (b) na presença de atividade total das espécies de BTAH dissolvidas= 10^{-4} e (c) para atividade total= 10^{-2} [47].

A Figura II.10 representa um sistema aquoso onde o principal efeito da adição de BTAH é produzir um domínio de estabilidade de CuBTA próximo ao pH 5-6 e $E = + 0,15V_{EPH}$, pois nessa região o CuBTA é mais estável que Cu_2O e as faixas de potencial e pH da estabilidade do CuBTA aumentam com o a adição (atividade) de BTAH. Para atividade total das espécies de BTAH= 10^{-4} , não há formação de CuBTA abaixo de pH ~ 1 (Figura II.10 (b)), enquanto que para atividades a 10^{-2} , este composto não se forma abaixo de pH zero (Figura II.10 (c)).

A Figura II.11 mostra que a principal influência de íons Cl^- sobre a estabilidade de CuBTA deve-se aos baixos valores de pH, onde CuCl torna-se a fase mais estável. A equação (1) ($k = 0,4243$) mostra que o pH no qual o CuCl forma-se preferencialmente ao CuBTA é determinado pelas atividades do inibidor e de $[Cl^-]$.



Assim, quando $[Cl^-] = 0,67$, CuCl forma-se a pH 3,45 (Figura II.11(b)) e pH 1,45 (Figura II.11c) para atividades de [BTAH] de 10^{-4} e 10^{-2} , respectivamente. Estudos realizados por Brusica *et al.* [38] mostraram-se consistentes com as faixas de estabilidade para o CuBTA na Figura II.10 (c), pois o mesmo avaliou a corrosão do cobre em soluções de sulfato contendo BTAH $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 2-13. Observou-se que o BTAH inibiu a corrosão em pH 2-12, sendo particularmente eficaz em pH 4-10 e melhorando significativamente a proteção à corrosão fornecida pela passivação do óxido de cobre em soluções alcalinas a pH 10 sem BTAH. Além disso, a perda da estabilidade de CuBTA em baixos valores de pH (Figuras II.10 (b) e (c)) está de acordo com as limitações sobre o uso do BTAH como inibidor de corrosão em soluções de ácido sulfúrico em baixo pH.

II.5.1-USO DO BENZOTRIAZOL EM RESTAURAÇÃO

Madsen [36] propôs o BTAH para conservação de objetos metálicos arqueológicos após uma vasta pesquisa feita sobre as já reconhecidas aplicações industriais e, devido às suas vantagens e resultados satisfatórios, o BTAH tem sido o inibidor de corrosão mais empregado em cobre e ligas de cobre. Faltermeir [48] cita alguns requisitos necessários para que um inibidor seja empregado em objetos artísticos de cobre, cujas condições, de um modo geral, são atendidas pelo BTAH:

- (1) O inibidor de corrosão deve formar um complexo com cobre, resultando em uma camada polimérica, pois esta se mostra como a estrutura mais adequada, devido desenvolver uma barreira entre o metal e o ambiente. A camada obtida após o uso do inibidor deve ser espessa, densa e compacta, de modo a evitar a posterior oxidação do substrato metálico;
- (2) O inibidor deve ser adsorvido ou ligar-se quimicamente ao substrato;
- (3) A solubilidade do inibidor em água ou etanol é um outro fator importante, bem como controlar a viscosidade da formulação final de modo a obter uma maior interação com o substrato. Neste sentido, o álcool fornece um maior contato entre o BTAH e a superfície metálica, pois possui menor tensão superficial que a água;
- (4) O filme polimérico cobre-inibidor, após ter sido formado sobre a superfície, não deve ser solúvel em água ou solventes orgânicos, já que o objeto é muitas vezes borrifado com álcool ou acetona (propanona) após o tratamento para remover o excesso de inibidor;
- (5) A superfície do bronze corroído pode possuir pites, onde geralmente um pH menor é detectado. Como o CuCl presente nos pites possui pH 3,5-4, recomenda-se um inibidor que seja eficaz acima de pH 2;
- (6) O composto deve preferencialmente agir como um inibidor anódico, pois num artefato de bronze corroído e com pites, a parte metálica e os pites (corrosão localizada) agem como o anodo, enquanto que a camada de produtos de corrosão age como o catodo;
- (7) O aspecto visual da pátina não deve ser alterado após a aplicação do inibidor.

A extração de sais nos produtos de corrosão formados sobre objetos de bronze pode-se fazer, de forma efetiva, mediante o emprego de agentes químicos. Segundo Acán [49], uma pátina contaminada por cloretos pode ser estabilizada através da limpeza (imersão) da peça com soluções de BTAH se o ataque é de forma generalizada. Sabe-se que a presença de cloretos é responsável pela formação de cloreto cuproso, o qual em presença de umidade elevada pode converter-se a cloreto básico de cobre causando a doença do bronze. Nesse caso, pode ser empregada uma solução aquosa ou alcoólica de BTAH 3%, pois este agente químico formará um quelato com os íons de cobre, extraindo-os da pátina contaminada e permitindo a saída posterior dos íons cloreto.

Madsen [36] realizou ensaios aplicando BTAH em artefatos provenientes da Dinamarca, Egito, Inglaterra, Índia, Iraque e Pérsia, com o objetivo de constatar se este inibidor reagia com os produtos de corrosão presentes nos objetos e eliminava a doença do bronze. Algumas dessas peças estavam levemente corroídas, enquanto outras estavam completamente mineralizadas. Anteriormente ao tratamento, as peças foram alocadas em uma câmara de umidade durante 24 horas com uma umidade relativa próxima da saturação, e todas mostraram indícios da doença de bronze.

Desse modo, o tratamento foi realizado nas seguintes etapas:

- (1) A sujeira e os produtos de corrosão não aderentes ao objeto foram removidos;
- (2) Os objetos foram limpos e desengordurados com uma mistura acetona-tolueno 1:1;
- (3) Em seguida, tais objetos foram imersos em uma solução de BTAH 3% m/m em álcool, sendo posteriormente colocados em uma câmara a vácuo para remover bolhas de ar sobre a superfície do metal, a fim de que o BTAH interagisse melhor com a superfície.

Observou-se que os objetos encontravam-se estáveis e sem indícios de formação de produtos de corrosão sobre a superfície após o tratamento como, por exemplo, um espelho egípcio (século IX a.C), o qual apresentou formação de paratacamita após 24 horas na câmara de umidade. Após o banho de BTAH, o objeto foi colocado novamente na câmara de umidade por uma semana, ficando em seguida exposto por 3 meses e sendo mais uma vez colocado na câmara de umidade. Durante todas essas etapas de tratamento, o objeto manteve-se estável e não apresentou nenhum indício de doença de bronze.

O benzotriazol tem sido empregado no Museu de Artes Finas (Boston, USA) como o inibidor padrão na restauração de objetos onde foi detectada a doença do bronze, frequentemente combinado com um pré-tratamento de carbonato de sódio, seguido pela aplicação da resina Paraloid B-72, previamente dissolvida em uma mistura de acetona e etanol. [50] Em outro trabalho, devido à dimensão do monumento *Theodore Roosevelt* oferecer obstáculos à aplicação de qualquer revestimento, escolheu-se o BTAH como inibidor de corrosão para ser aplicado diretamente sobre a superfície do bronze. BTAH foi empregado a uma concentração 3% m/v em uma solução 75:25 água/álcool aquecida, pois o álcool aumenta a eficiência da mistura quando aplicada, devido diminuir a tensão superficial. A mistura foi aplicada duas vezes seguidas com spray. À medida que a mistura aplicada secou, observou-se precipitados de BTAH sobre a superfície, os quais foram removidos com água destilada. O efeito visual obtido após o tratamento do bronze com BTAH foi uma coloração levemente escura e mais uniforme que antes do tratamento. Para finalizar o processo de restauração do monumento, foi empregado um revestimento à base de cera.

Mais recentemente, Bierwagen *et al.* [7] estudaram o comportamento eletroquímico de diferentes materiais empregados na restauração de esculturas de bronze, dando ênfase à eficácia desses materiais frente à uma exposição outdoor através do Projeto “Environmental Effects of Outdoor Pollutants on Cultural Resources”. Desse modo, o desempenho do BTAH como pré-tratamento de esculturas de bronze foi avaliada empregando amostras de bronze (10 x 12,7 x 7,6 cm) cuja composição se assemelha àquela empregada nas esculturas do século XIX a.C. (85% Cu, 5% Sn, 5% Zn e 5% Pb). Inicialmente, as amostras foram lixadas para remover a camada de oxidação e impurezas, desengorduradas com hexano. Entre os vários solventes utilizados para tentar dissolver o BTAH, foram testados água, acetona, etanol e isopropanol, sendo selecionado como melhor solvente/concentração o etanol e 10,5% como a maior concentração nesse solvente. Após essa etapa, as amostras foram pré-tratadas pela imersão em 1,5; 3; 5 e 10.5% BTAH em etanol por 1, 10, 100, 1000 minutos e monitoradas através de impedância eletroquímica após 24 horas de imersão em solução de Harrison (3.5 g/l (NH₄)₂SO₄, 0.5 g/l NaCl). Os resultados indicaram que a melhor proteção ao bronze foi obtida para maiores tempos de imersão e concentração 3, 5 e 10,5%, como mostram as Figuras II.12 e II.13.

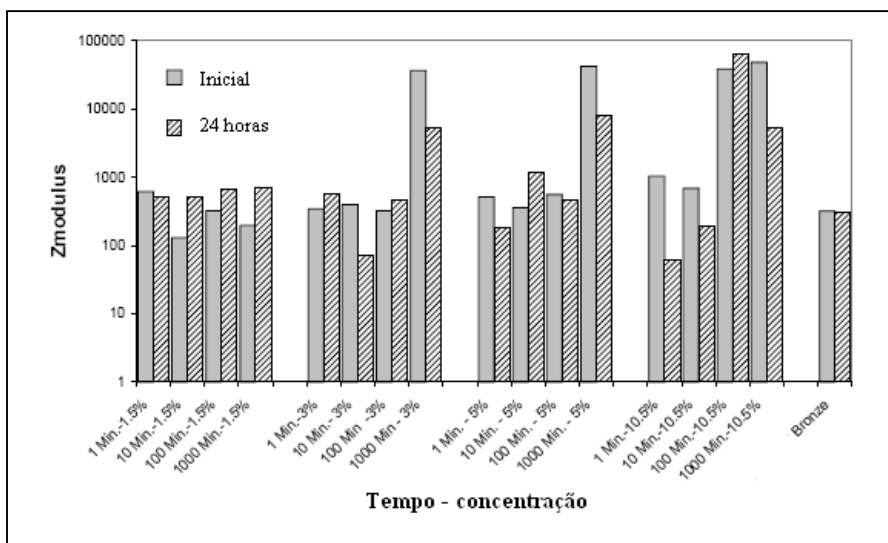


Figura II.12- Valores do módulo de impedância (0,01Hz) iniciais e após 24 horas para amostras de bronze pré-tratadas com benzotriazol [7].

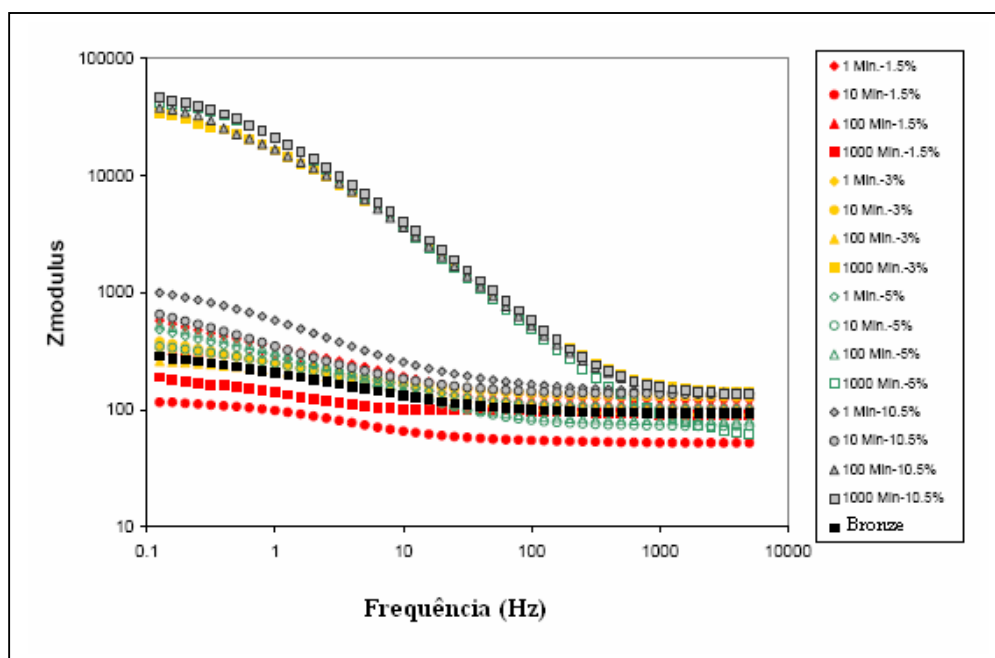


Figura II.13- Diagrama Bode de impedância eletroquímica para amostras de bronze pré-tratadas com benzotriazol [7].

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1-CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os ensaios realizados tiveram como objetivo avaliar o comportamento dos revestimentos formulados, a fim de que possam ser empregados na restauração de monumentos em bronze expostos à atmosfera marinha. Neste estudo foram empregadas amostras de dimensões 4,0 x 4,0cm e composição Cu 90,00-93,90%, Sn 7,0-8,0%, P 0,12-0,25%, Fe 0,014%, Pb 0,018% e Zn 0,037%. Às amostras dos ensaios IE e IT foram soldados fios de cobre (IT) e hastes de bronze (IE), sendo posteriormente isolados com araldite para a realização de medidas de potencial eletroquímico, empregando-se multímetro e eletrodo de calomelano saturado (ECS). Após o jateamento das amostras com esferas de vidro, as mesmas foram rinsadas com acetona e levadas ao ultra-som por dois minutos.

No Quadro III.1 são apresentadas as formulações dos revestimentos à base de resina acrílica Paraloid B-44 e B-72 e de inibidor de corrosão benzotriazol (BTAH) empregados nas amostras de bronze e os respectivos ensaios realizados:

Quadro III.1- Formulações dos revestimentos empregados e ensaios realizados.

REVESTIMENTOS	ENSAIOS
A-Bronze sem revestimento	Ensaio de imersão-emersão (IE)
B-Bronze revestido com Paraloid B-44	Ensaio de imersão total (IT)
C-Bronze revestido com Paraloid B-72	Ensaio de exposição à névoa salina (NS)
D-Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH	Ensaio de exposição à radiação ultravioleta (UV)
E-Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH	Ensaio em câmara de umidade (CU)
F-Bronze pré-tratado com BTAH	Ensaio em câmara de SO ₂ (S)
G-Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-44	
H-Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72	

III.2- FORMULAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos à base de resinas acrílicas Paraloid B-44 e B-72 (revestimentos B e C) foram preparados com concentração 10% m/v, utilizando-se como solvente o

etanol. Na formulação dos revestimentos D e E empregou-se como solvente uma solução de 5% BTAH em 25/75 água/etanol, a qual foi também empregada no pré-tratamento realizado nos revestimentos F, G e H. A escolha dessa solução foi realizada em estudo estatístico prévio. Nesses sistemas, as amostras foram imersas por um período de 165 minutos, sendo as amostras G e H posteriormente imersas nas resinas acima citadas.

A aplicação das resinas consistiu na imersão das amostras em três banhos consecutivos (2 min cada com temperatura entre 30 °C e 40°C), alternados pela secagem das mesmas, sendo submetidas aos ensaios apenas 7 dias após a aplicação da resina. A escolha desse tipo de aplicação deve-se à viscosidade do produto obtido, sendo a Paraloid B-72 menos viscosa que a Paraloid B-44.

III.3-ENSAIOS REALIZADOS

A seguir serão apresentados os ensaios realizados com o objetivo de avaliar os revestimentos propostos nesse estudo.

III.3.1-ENSAIOS DE IMERSÃO TOTAL (IT)

Este ensaio consiste na imersão total de corpos-de-prova em uma cuba contendo um meio corrosivo por um determinado período de tempo. Durante este período são realizadas medidas de potencial eletroquímico (norma ASTM D870-92 [41]). Após um período de exposição, as amostras são retiradas e as aparências do revestimento e do metal de base são inspecionadas visualmente.

III.3.2-ENSAIOS DE IMERSÃO-EMERSÃO (IE)

Os ensaios de imersão-emersão consistem na exposição e medidas de potencial eletroquímico de corpos-de-prova durante a imersão em determinados meios corrosivos, os quais simulam condições de corrosão atmosférica. Os corpos-de-prova são fixados a um eixo que gira a uma rotação por hora e imersos nos meios corrosivos selecionados, durante o tempo correspondente a 1/5 do ciclo completo, seguido de emersão por um período suficiente para a secagem do corpo-de-prova, que poderá ser realizada à

temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) ou a 39°C . Este ensaio é realizado segundo o método CEBELCOR (Centro Belga de Estudo da Corrosão), desenvolvido pelo Prof. Marcel Pourbaix [42].

III.3.3-ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA (NS)

Este ensaio consiste na colocação de corpos-de-prova no interior de uma câmara contendo solução aquosa de NaCl a 5%, com pH 6,5-7,2, onde é produzida a névoa salina através da injeção de ar comprimido (Normas NBR 8094 [43] e ASTM B117-97 [44]). Após determinado tempo de exposição, as amostras são retiradas e a aparência do revestimento e o do material de base são observadas visualmente.

III.3.4-ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

Os ensaios de exposição à radiação ultravioleta consistem na colocação de corpos-de-prova em uma câmara, onde se incide radiação ultravioleta, em um determinado comprimento de onda, e jatos de água, conforme a norma ASTM G26-96 [45]. Empregou-se nesse ensaio um ciclo de 102 min de exposição à radiação ultravioleta, de comprimento de onda igual a 340 nm, seguido de um ciclo de 18 min de jato de água. Após um determinado tempo, os corpos-de-prova são retirados e observa-se, visualmente, a aparência dos revestimentos e do metal de base.

III.3.5-ENSAIOS EM CÂMARA DE UMIDADE (CU)

Este ensaio consiste na exposição de corpos-de-prova a uma câmara com umidade relativa do ar de aproximadamente 100%, segundo a Norma D2447-40 [46]. Após um determinado período de exposição, as amostras são retiradas e inspecionadas visualmente, verificando a formação ou não de produtos de corrosão ou alterações nos revestimentos.

III.3.6-ENSAIOS EM CÂMARA DE SO_2 (SO)

Os ensaios de exposição ao SO_2 consistem na colocação de corpos-de-prova em uma câmara contendo uma concentração de SO_2 previamente determinada. Após um

período de exposição, as amostras são retiradas e as aparências do revestimento e do metal de base são inspecionadas visualmente [47].

III.4-CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Durante os ensaios, o aspecto microscópico das amostras foi visualizado e registrado através do estereoscópio (aumento de 20x), enquanto que o aspecto macroscópico foi fotografado em câmera digital. As medidas de espessura dos revestimentos foram realizadas com auxílio do aparelho Positest DFT e são apresentadas na Tabela III.1 abaixo. Ao final do ensaio, as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e secas; o grau de empolamento dos revestimentos foi avaliado segundo a norma ABTN P-MB-786 [48].

As amostras foram analisadas pelas técnicas a seguir, com o objetivo de avaliar a caráter protetor dos revestimentos através do seu comportamento eletroquímico. Além disso, foram analisados os produtos de corrosão formados sobre as amostras de bronze sem revestimento e pré-tratada com benzotriazol ou após a remoção dos revestimentos.

Tabela III.1-Espessura dos revestimentos aplicados sobre as amostras de bronze.

REVESTIMENTOS	IT(μm)	IE(μm)
Bronze sem revestimento	23	22
Bronze revestido com Paraloid B-44	184	185
Bronze revestido com Paraloid B-72	32	35
Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH	37	35
Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH	26	27
Bronze pré-tratado com BTAH	20	19
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-44	190	188
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72	37	36

III.4.1-ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

O efeito protetor dos revestimentos foi avaliado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), empregando-se um potenciostato/galvanostato modelo

Voltalab PGZ 301 e uma célula de três eletrodos, tendo platina como contra-eletródo e eletródo de calomelano saturado ($\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-(\text{aq})$) como referência. Os ensaios foram realizados na faixa de frequência entre $2,5 \times 10^{-3}$ e 10^5 Hz, em potencial de circuito aberto, com taxa de aquisição de 10 pontos de frequência por década, e a amplitude de perturbação foi de 10 mV, empregando-se como eletrólito uma solução de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

III.4.2-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para as análises de DRX utilizou-se o difratômetro Rigaku, modelo MINIFLEX, empregando-se tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$), filtro de níquel, variando 2θ entre 5° e 90° , com passo de $0,05$ e tempo de contagem de 2s. Foi extraída uma área de 1cm^2 da amostra para análise e os difratogramas foram obtidos diretamente da superfície nas amostras de bronze sem revestimento e bronze pré-tratado. Nas demais amostras revestidas foi necessária a remoção do revestimento com etanol para análise da superfície. As análises por DRX foram feitas comparando-se os dados dos difratogramas com os dados publicados pelos ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data) e obtidos junto à literatura especializada.

III.4.3-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da seção de corte dos filmes, bem como a análise de elementos segundo uma linha ao longo da espessura do revestimento, foram realizadas ao final do ensaio empregando-se microscópio MEV JEOL-JSM (modelo 6460LV) e EDS NORAN System SIX (modelo 200), respectivamente. Para observar a seção transversal, as amostras foram lixadas com lixa d'água (granulometria 100, 220, 320, 400, 500 e 600), alumina (1, 2 e 3), embutidas em resina acrílica e polidas com pasta de diamante $3 \mu\text{m}$. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro e as imagens foram produzidas por elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BSE).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV.1-ENSAIO DE IMERSÃO TOTAL

Conforme mencionado no item III.3.1, serão apresentados a seguir os resultados e discussões referentes às medidas de potencial, análises de difração de raios-X e impedância eletroquímica das amostras de bronze sem revestimento, pré-tratado e/ou revestido empregados nos ensaios de imersão total.

IV.1.1-BRONZE SEM REVESTIMENTO

IV.1.1.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.1 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze sem revestimento durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

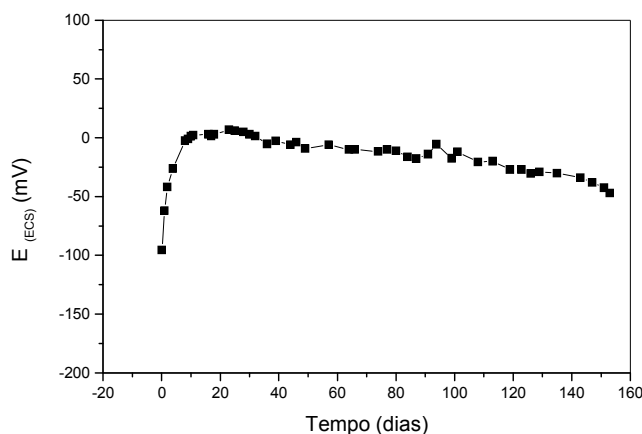


FIGURA IV.1- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze sem revestimento no ensaio de imersão total.

Observa-se na Figura IV.1 um aumento significativo do potencial de corrosão (E_{corr}) nas primeiras horas de ensaio, variando de -90 mV_{ECS} a $+11 \text{ mV}_{ECS}$ após 10 dias de ensaio. Após esse período, houve uma queda gradativa do E_{corr} , apresentando uma tendência à estabilização em torno de -40 mV_{ECS} ao final do ensaio.

IV.1.1.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-A, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu), cuprita (Cu_2O), atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) e paratacamita ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) (Difratograma - Apêndice A).

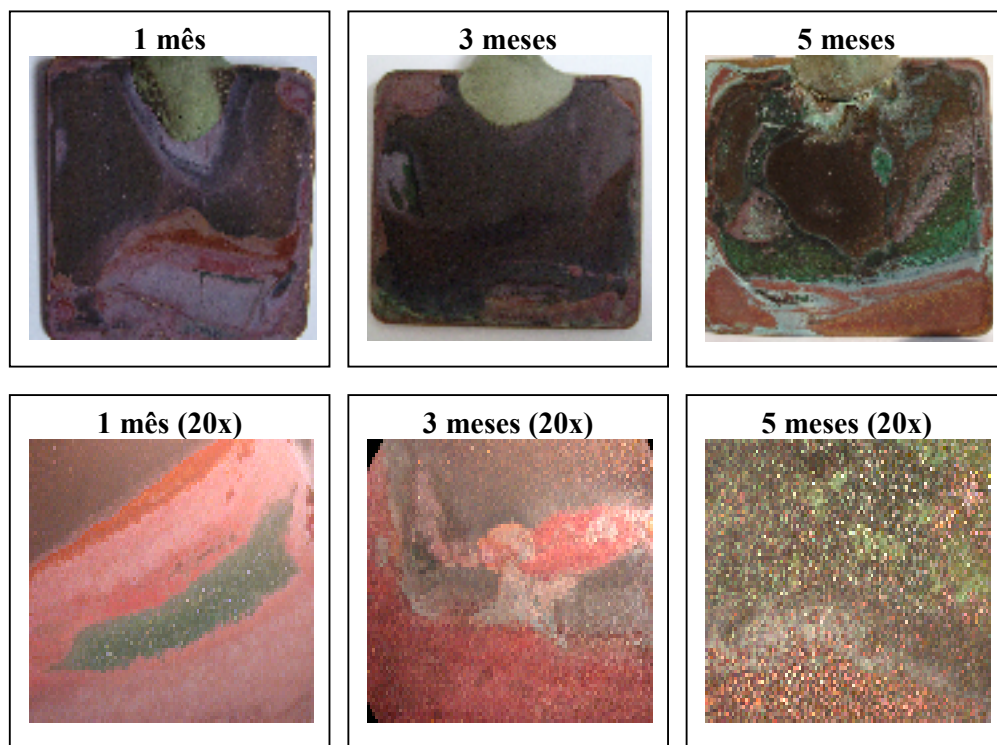


FIGURA IV.2- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze sem revestimento no ensaio de imersão total.

Como pode ser observado, as amostras submetidas ao ensaio de imersão total foram progressivamente recobertas ao longo do ensaio por uma camada homogênea de produto de corrosão marrom-avermelhado. Aos 5 meses de ensaio, verificou-se a presença de produto de corrosão esverdeado, identificado pela difração de raios-X como atacamita e paratacamita.

IV.1.1.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.3 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze sem revestimento (IT-A) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

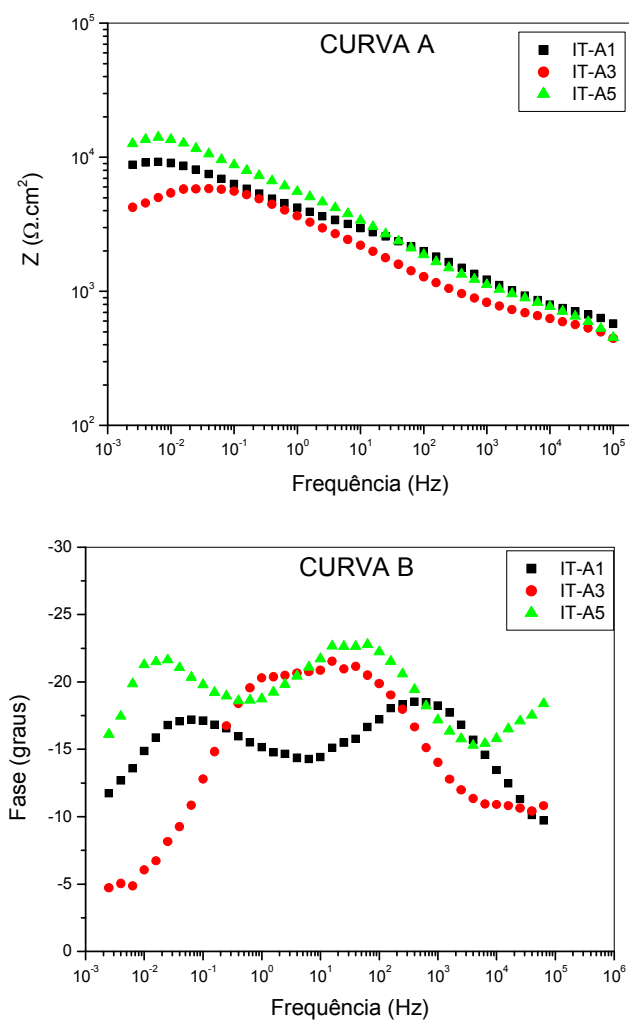


Figura IV.3- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze sem revestimento.

Os diagramas obtidos com amostras de bronze sem revestimento são similares na forma e as variações no valor do módulo de impedância podem ser melhor observadas na região de baixa frequência, onde a amostra IT-A5 (retirada após 5 meses de ensaio) apresenta o maior módulo. Com exceção do terceiro mês de ensaio, no início

e no final do experimento o diagrama de fase exhibe duas constantes de tempo bem definidas em média/alta e baixa frequência.

IV.1.2-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-44

IV.1.2.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.4 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

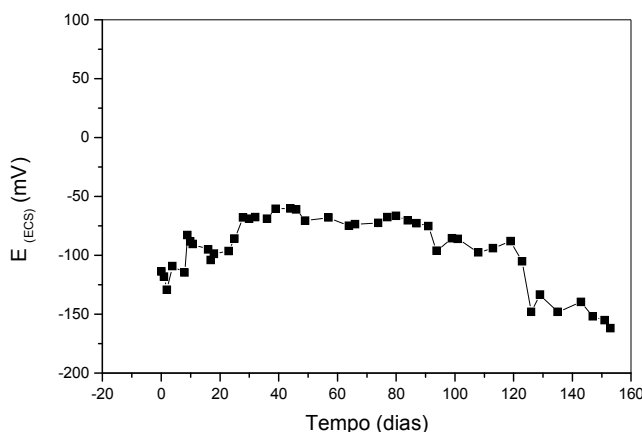


FIGURA IV.4- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão total.

Observa-se na Figura IV.4 um aumento gradativo do potencial de corrosão (E_{corr}), cujos valores evoluíram na faixa de -130 mV_{ECS} a -70 mV_{ECS} após 25 dias de ensaio. Após esse período, o E_{corr} apresentou uma tendência de estabilização em torno de -70 mV_{ECS} durante aproximadamente 64 dias de ensaio, permanecendo em torno de -160 mV_{ECS} até o final do ensaio.

IV.1.2.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-B, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu) e cuprita (Cu_2O) (Difratograma -Apêndice A).

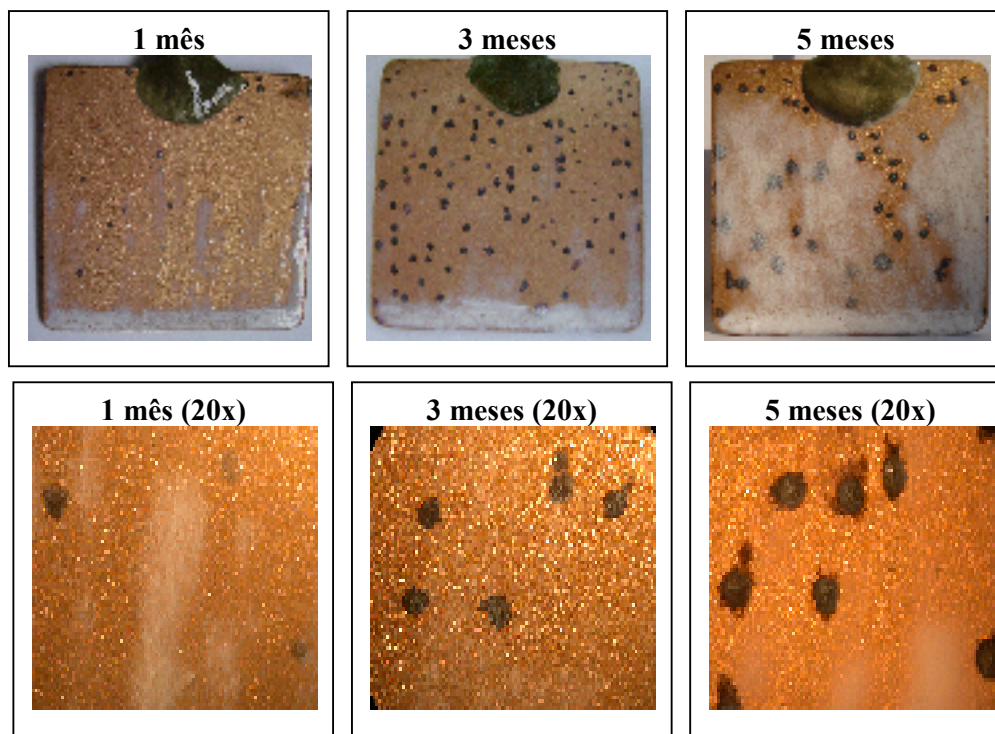


FIGURA IV.5- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão total.

Inicialmente, observou-se nas amostras revestidas com Paraloid B-44 as seguintes características: presença de bolhas (grau de empolamento d2/t4), pontos marrons sob o revestimento e tonalidade esbranquiçada da resina nas bordas da amostra. Ao final do ensaio, esse fenômeno foi verificado em quase toda a superfície da amostra e os pontos marrons foram identificados posteriormente como cuprita.

IV.1.2.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.6 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 (IT-B) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de NaCl 10^{-2} mol.L⁻¹.

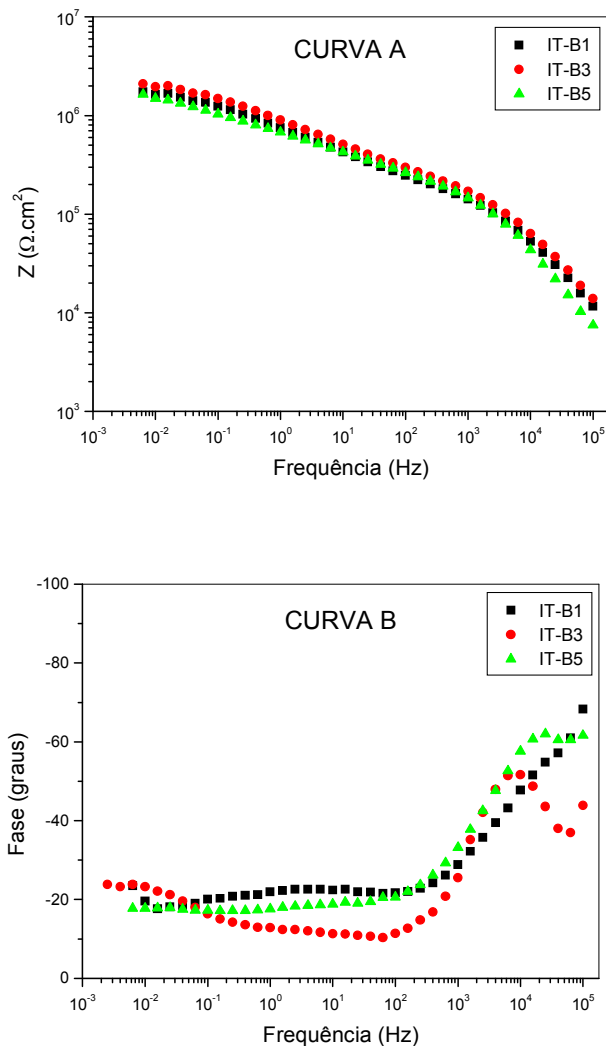


Figura IV.6- Diagramas Bode obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44.

Observa-se na Figura IV.6 (curva A) valores estáveis do módulo de impedância em para os três tempos de ensaio, contrariamente ao observado macroscopicamente desde o início dos experimentos e sugerindo a formação de poros na resina. Isto pode ser corroborado pela alteração do aspecto da resina ao longo do ensaio, a qual apresentou pontos marrons (cuprita) sob o revestimento, que progressivamente adquiriu um aspecto esbranquiçado, típico de degradação da resina.

IV.1.3-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-72

IV.1.3.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.7 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de NaCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

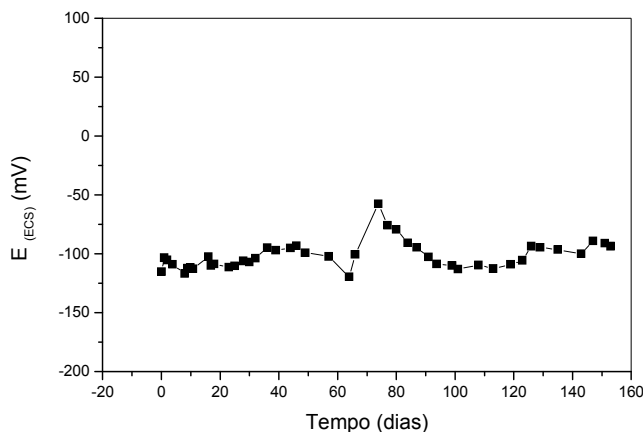


FIGURA IV.7- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão total.

Observa-se inicialmente na Figura IV.7 uma tendência à estabilização do potencial de corrosão (E_{corr}) em torno de -100 mV_{ECS} , à exceção de um pico de aproximadamente -60 mV_{ECS} em torno de 70 dias. Comparando-se esse sistema com o anteriormente analisado (bronze revestido com resina B-44), nota-se que este apresenta maior estabilidade.

IV.1.3.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-C, ao final dos ensaios, foi identificada apenas a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

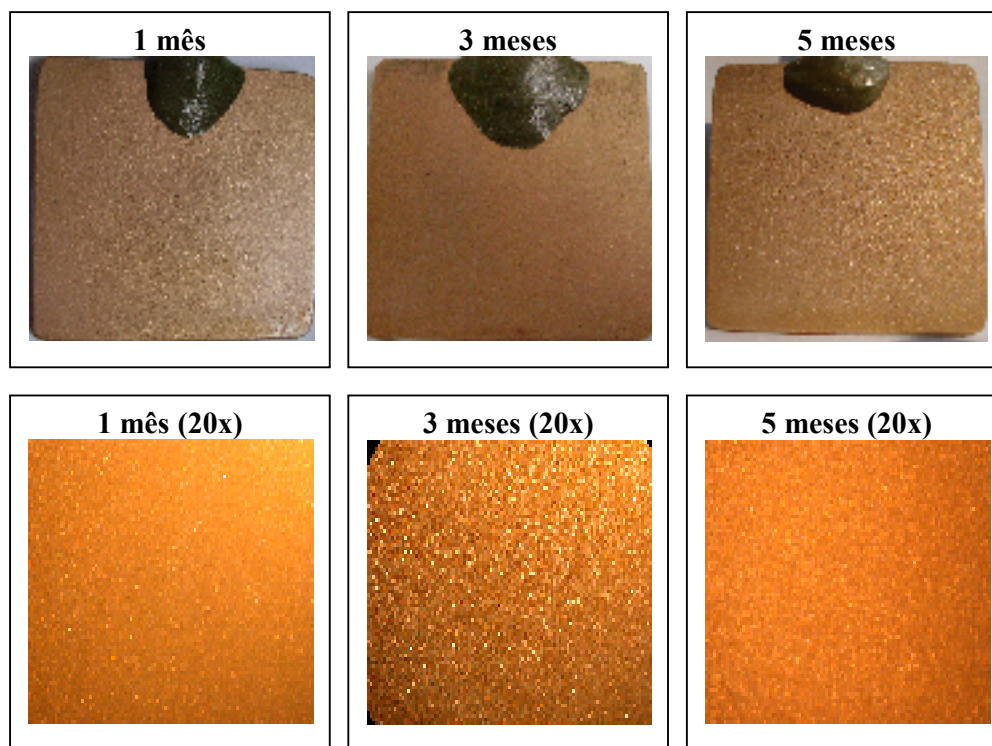


FIGURA IV.8- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão total.

Ao longo do ensaio, nenhuma modificação foi observada no aspecto das amostras revestidas com resina acrílica Paraloid B-72, assim como também não foi identificado nenhum produto de corrosão após a retirada do revestimento.

IV.1.3.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.9 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 (IT-C) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

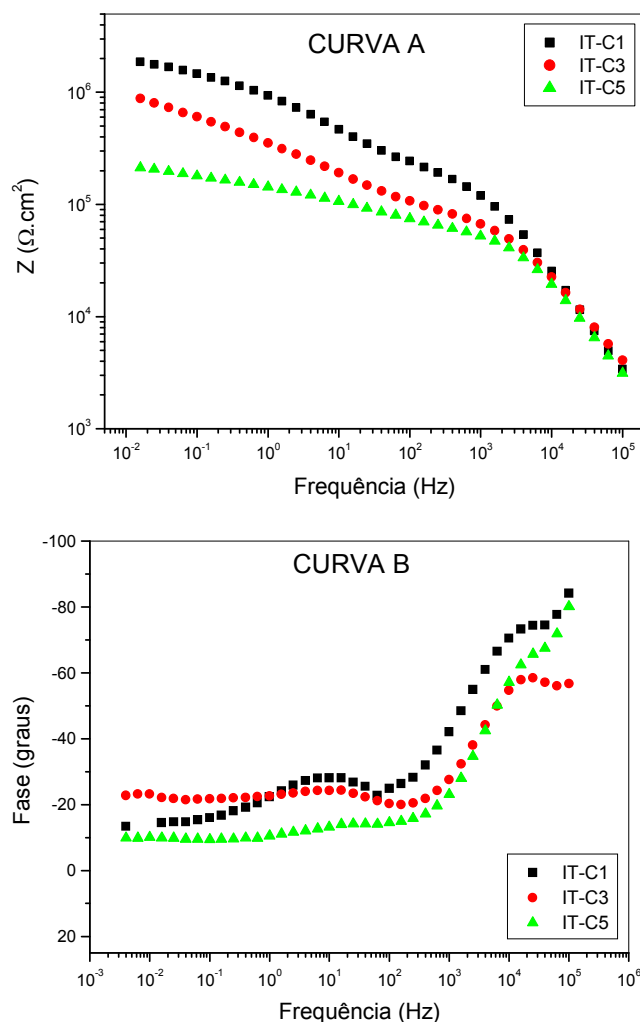


Figura IV.9- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72.

Os diagramas obtidos apresentam-se estáveis na região de alta frequência (Curva A), indicando um bom desempenho do revestimento das amostras de bronze com resina Paraloid B-72 em relação à resina B-44. Ao longo do ensaio, verifica-se um decréscimo gradual do módulo de impedância nas regiões de média e baixa frequência, embora a resina não tenha apresentado nenhuma alteração visual. No diagrama de fase observam-se duas constantes de tempo em baixa e média/alta frequência no início e final do ensaio. Essa variação do ângulo de fase possivelmente deve-se à ocorrência de atividade na interface.

IV.1.4-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-44 + BTAH

IV.1.4.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.10 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

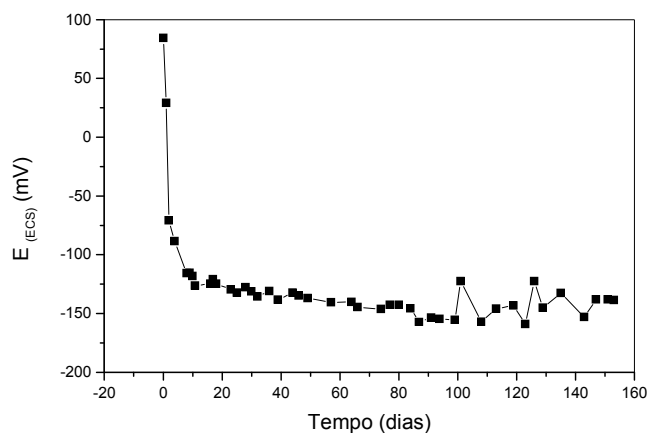


FIGURA IV.10- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH no ensaio de imersão total.

Observa-se inicialmente na Figura IV.10 uma queda acentuada do potencial de corrosão (E_{corr}), seguida de um patamar em torno de -130 mV_{ECS} até 100 dias de ensaio. Após esse período, o E_{corr} oscilou em torno desse valor até o final do ensaio.

IV.1.4.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-D, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

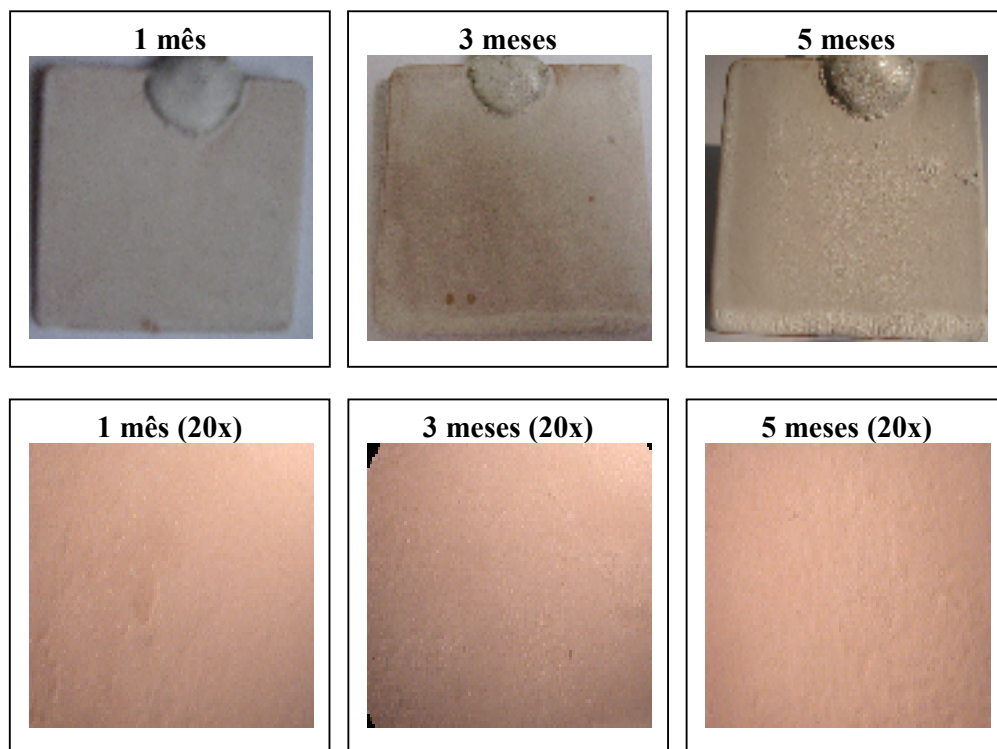


FIGURA IV.11- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH no ensaio de imersão total.

Na Figura IV.11 observa-se que o sistema empregado apresentou alterações quanto ao aspecto do revestimento desde o início do ensaio. Este comportamento pode ser atribuído provavelmente à absorção da solução empregada no ensaio de imersão total.

IV.1.4.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.12 apresenta os diagramas de Bode (curva A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH (IT-D) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

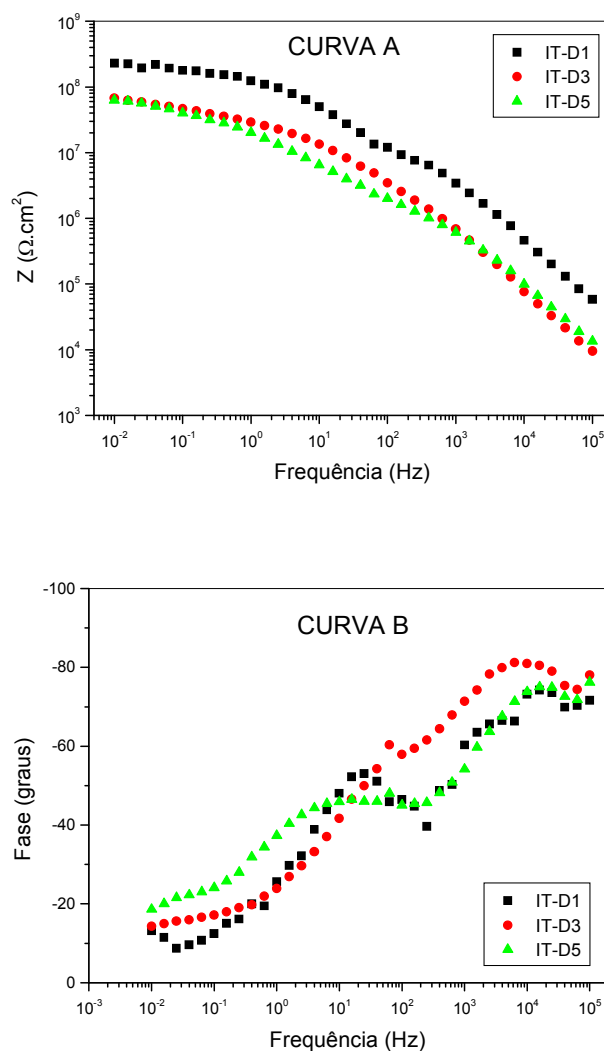


Figura IV.12- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH.

Na Figura IV.12 (curva A) observam-se comportamentos distintos para cada etapa do ensaio. Inicialmente, verifica-se um valor elevado do módulo de impedância, o que poderia ser atribuído às boas propriedades de barreira do sistema em questão. Após

essa etapa, observa-se aos 3 meses de ensaio uma queda do módulo, o que poderia indicar a lixiviação do BTAH, o que pode ter sido o fator de “turbamento” da solução durante o ensaio e, conseqüentemente, a formação de novos poros no revestimento. Desse modo, o revestimento absorve de água e a impedância diminui, mantendo uma relação linear com a frequência. No diagrama de fase (curva B), as curvas apresentam duas constantes de tempo em média e alta frequência.

IV.1.5-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-72 + BTAH

IV.1.5.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.13 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de NaCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

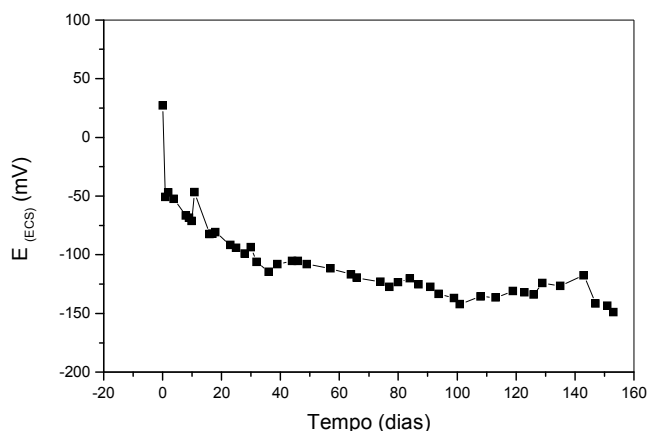


FIGURA IV.13- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH no ensaio de imersão total.

Verifica-se na figura IV.13 um declínio gradativo do potencial de corrosão (E_{corr}) até os 100 dias de ensaio (+90 mV_{ECS} a -160 mV_{ECS}), seguido de oscilação em torno de -140 mV_{ECS} até o final do ensaio. Comparando-se esse sistema com o anterior (bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH), observou-se comportamento semelhante tanto na variação do potencial com o tempo, como nas alterações verificadas nas superfícies das amostras durante a realização do ensaio, embora com uma menor queda inicial no E_{corr} .

IV.1.5.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-E, ao final dos ensaios, foi identificada apenas a presença de cobre (Cu) (Difratograma –Apêndice A).

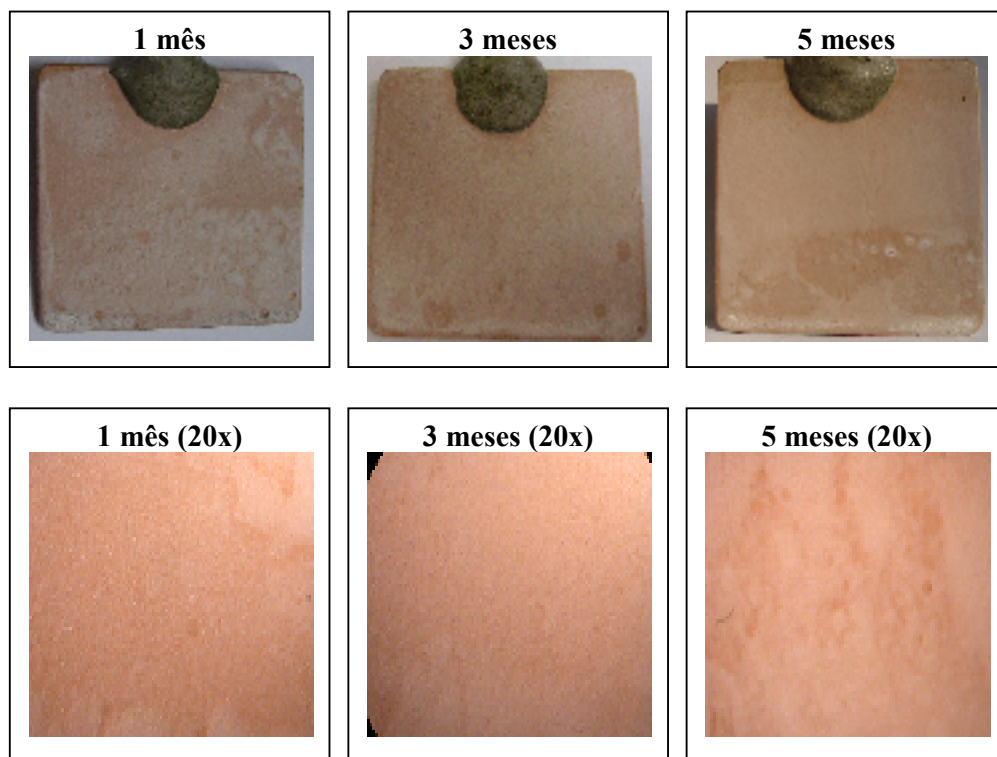


FIGURA IV.14- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH no ensaio de imersão total.

Na Figura IV.14 observou-se um comportamento semelhante ao sistema anteriormente descrito, onde o revestimento teve o aspecto alterado desde o início do ensaio.

IV.1.5.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.15 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH (IT-E) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

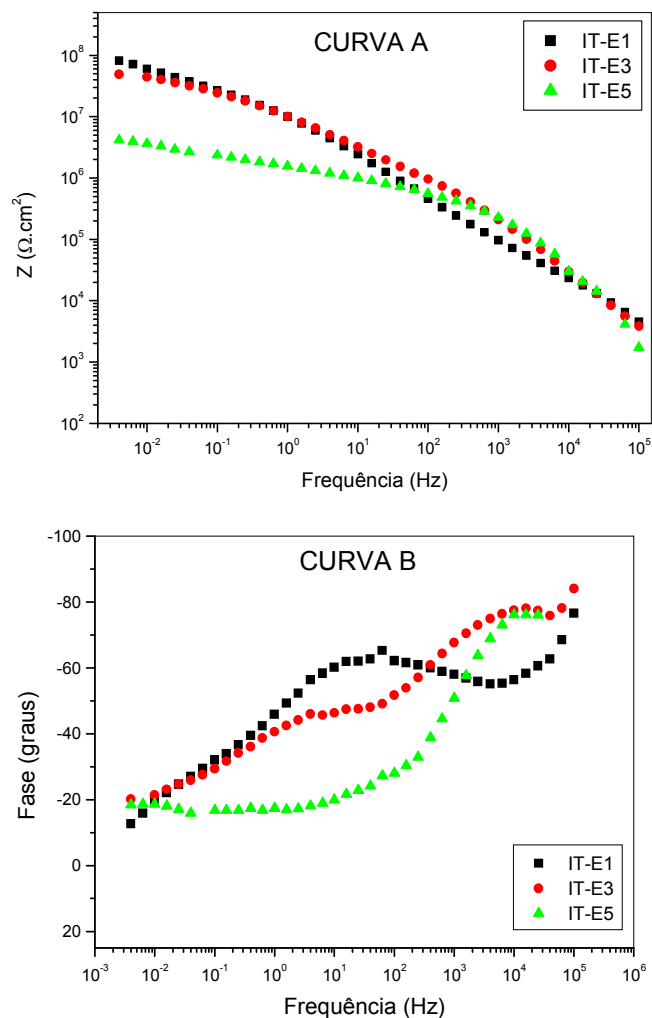


Figura IV.15- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH.

Os diagramas obtidos com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH são semelhantes entre si, com exceção para 5 meses de ensaio, onde observa-se uma diminuição do módulo entre a região de média e baixa frequência. À semelhança do sistema anterior, verifica-se uma alteração no aspecto das amostras. No diagrama de fase (Curva B), observou-se diminuição do ângulo de fase particularmente na região de média frequência.

IV.1.6-BRONZE PRÉ-TRATADO COM BTAH

IV.1.6.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.16 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze pré-tratado com BTAH durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de NaCl 10^{-2} mol.L⁻¹.

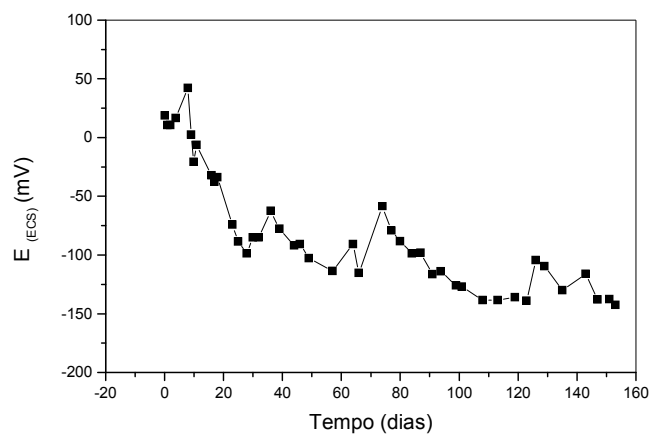


FIGURA IV.16- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze pré-tratado com BTAH no ensaio de imersão total.

Verifica-se na Figura IV.16 que o potencial de corrosão (E_{corr}) declina gradativamente, apresentando oscilações no decorrer do ensaio. Inicialmente, registrou-se um E_{corr} de +10 mV_{ECS}, que oscilou constantemente até os 150 dias de ensaio ($E_{\text{corr}} = -140$ mV_{ECS}).

IV.1.6.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-F, ao final dos ensaios, foi identificada apenas a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

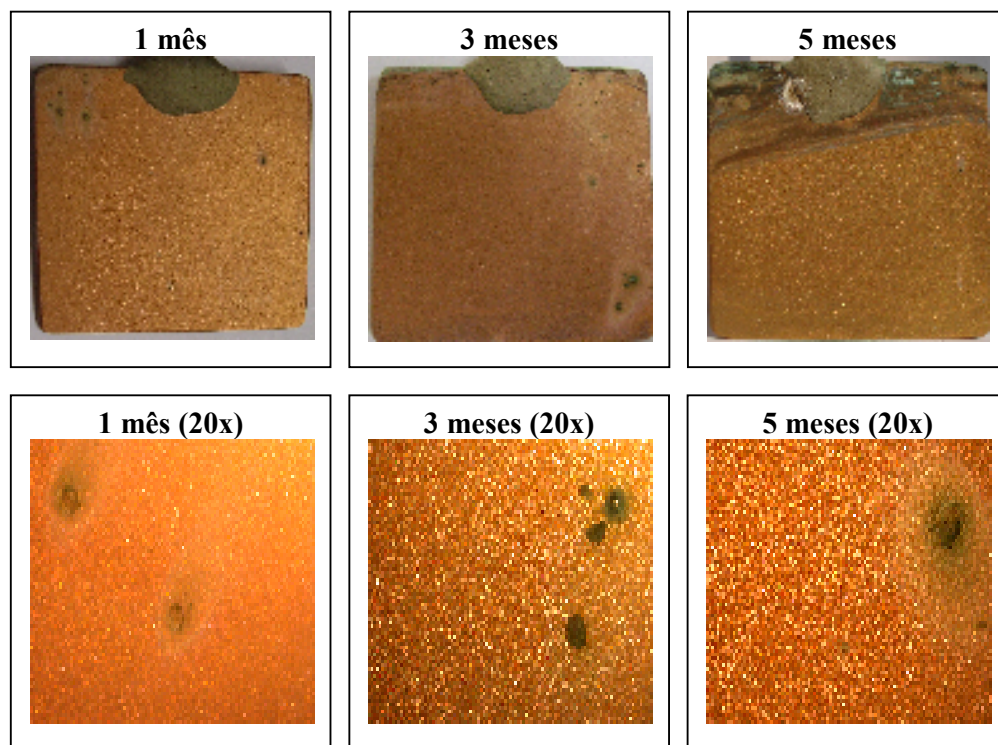


FIGURA IV.17- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze pré-tratado com BTAH no ensaio de imersão total.

Observou-se nas amostras de bronze pré-tratadas com BTAH pontos de produtos de corrosão esverdeados sobre superfície. Ao final do ensaio, este comportamento foi melhor verificado na parte superior da amostra.

IV.1.6.3- Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.18 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze pré-tratado com BTAH (IT-F) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de NaCl 10^{-2} mol.L⁻¹.

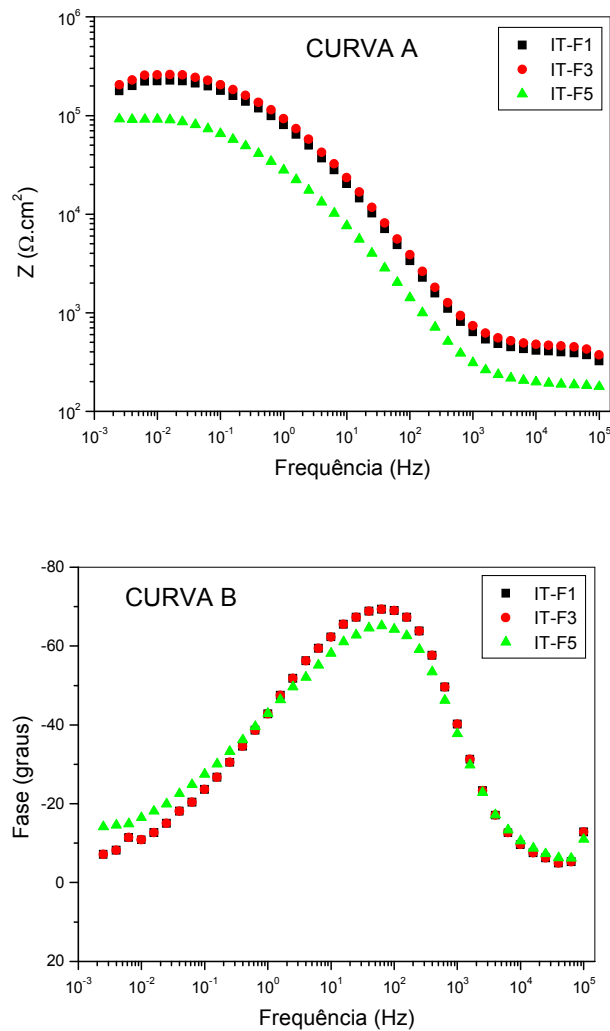


Figura IV.18- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze pré-tratado com BTAH.

Observa-se na Figura IV.18 (curva A) um comportamento similar para os diagramas obtidos no início e a ao final do ensaio, exceto para a amostra analisada aos 5 meses de ensaio, a qual apresenta o menor valor de módulo em baixa frequência. No diagrama de fase (curva B) não verificou-se variação do ângulo de fase em toda faixa de frequência.

IV.1.7-BRONZE PRÉ-TRATADO COM BTAH E REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-44

IV.1.7.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.19 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina acrílica B-44 durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de NaCl 10^{-2} mol.L⁻¹.

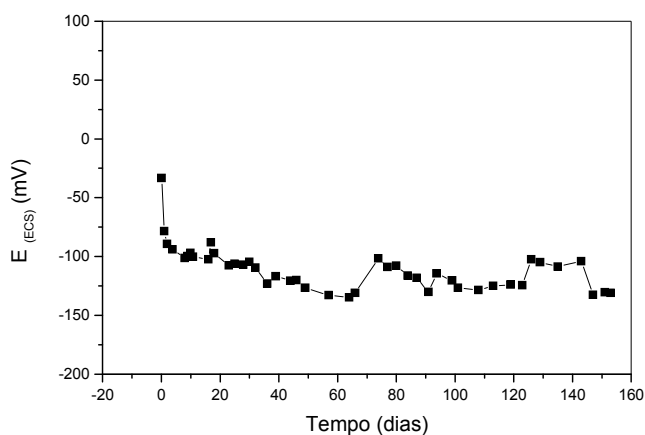


FIGURA IV.19- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão total.

Observa-se na Figura IV.19 um decréscimo do potencial de corrosão (E_{corr}), durante aproximadamente 65 dias de ensaio. Em seguida, o E_{corr} oscilou em torno de -125 mV_{ECS} até o final do ensaio.

IV.1.7.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de Raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-G, ao final dos ensaios, foi identificada apenas a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

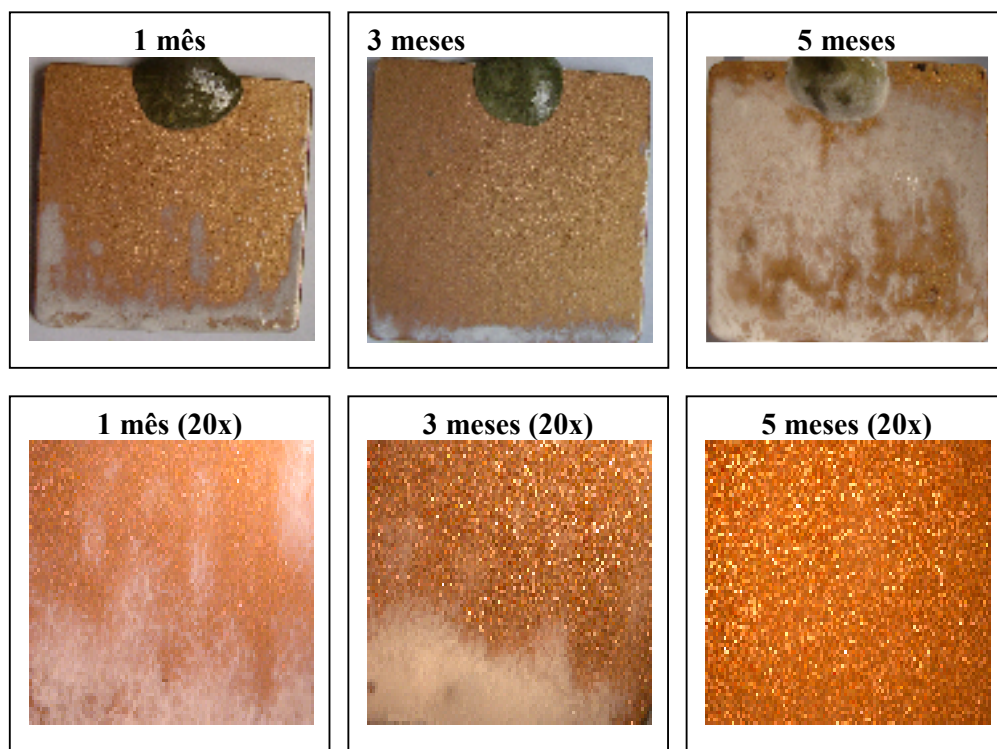


FIGURA IV.20- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão total.

Na Figura IV.20 verifica-se que o sistema empregado (pré-tratamento seguido da aplicação de resina B-44) apresentou, além da presença de bolhas (grau de empoamento d2/t4) , modificações no aspecto da resina desde o início do ensaio.

IV.1.7.3- Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.21 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze pré-tratado com BTAH (IT-G) e revestido com resina acrílica B-44 após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

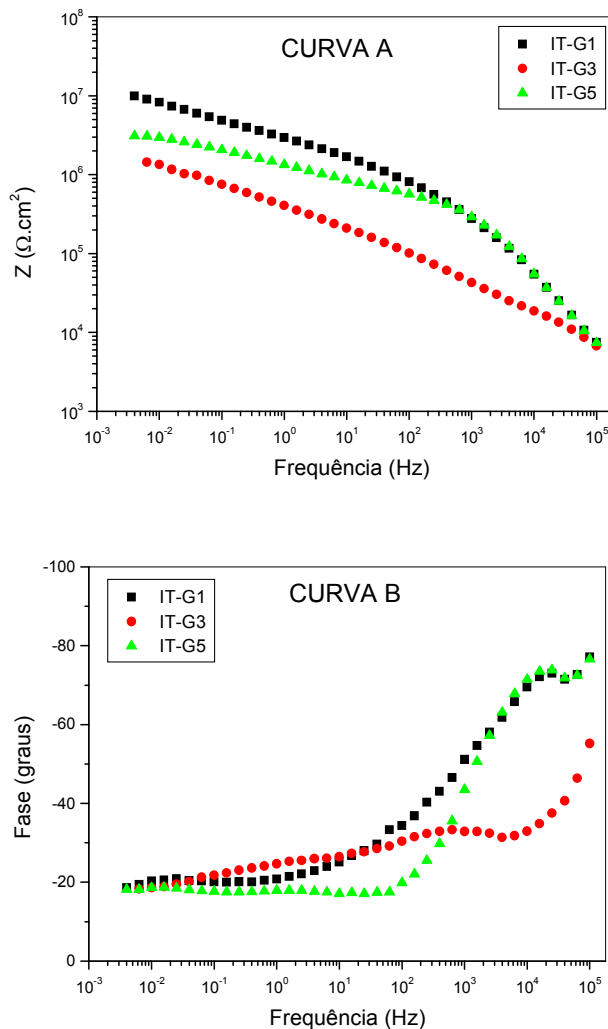


Figura IV.21- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44.

Verifica-se no diagrama obtido para esse sistema que a amostra analisada após 3 meses de ensaio apresenta um comportamento distinto das demais, devido apresentar o menor valor de módulo de impedância em baixa frequência. Isto também fica evidente no diagrama de fase, onde observou-se variação da constante de tempo em alta frequência, o que pode estar relacionado à deterioração da camada de revestimento das amostras durante o ensaio.

IV.1.8-BRONZE PRÉ-TRATADO COM BTAH E REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-72

IV.1.8.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.22 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72 durante 150 dias de imersão total em solução aquosa de NaCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

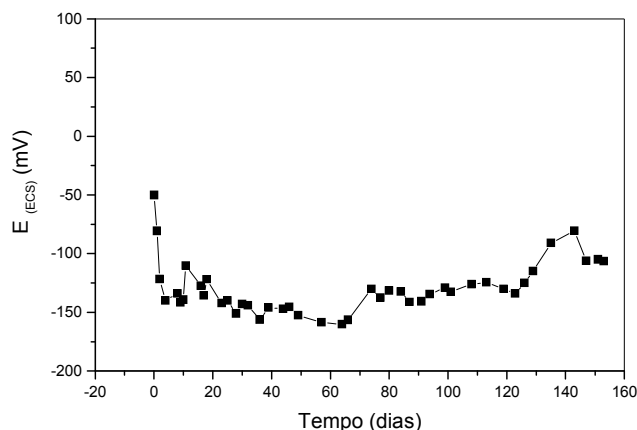


FIGURA IV.22- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão total.

Observa-se na Figura IV.22 um decréscimo do potencial de corrosão (E_{corr}), durante aproximadamente 65 dias de ensaio, à semelhança do sistema anteriormente discutido. Após esse período, o E_{corr} oscilou em torno de -125 mV_{ECS} até aproximadamente 120 dias, apresentando em seguida um aumento de cerca de $+50 \text{ mV}_{ECS}$ ao final do ensaio.

IV.1.8.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IT-H, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

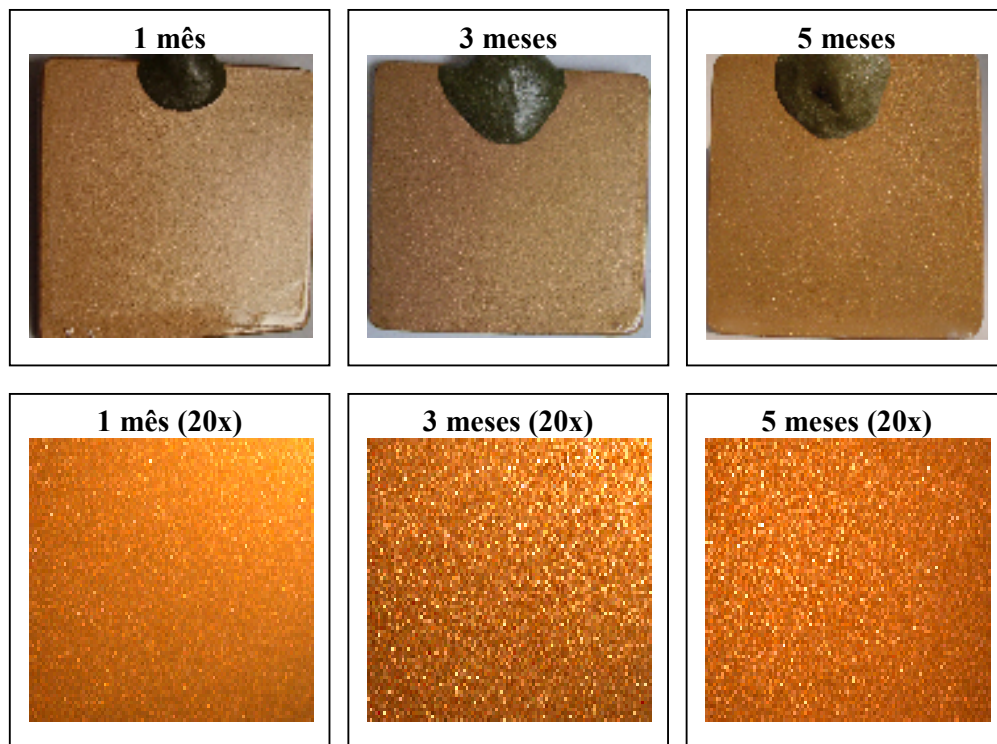


FIGURA IV.23- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão total.

Neste ensaio, ao contrário do comportamento observado no sistema anteriormente descrito, não foi verificada nenhuma alteração do revestimento.

IV.1.8.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.24 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze pré-tratado com BTAH (IT-H) e revestido com resina acrílica B-72 após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total em solução de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

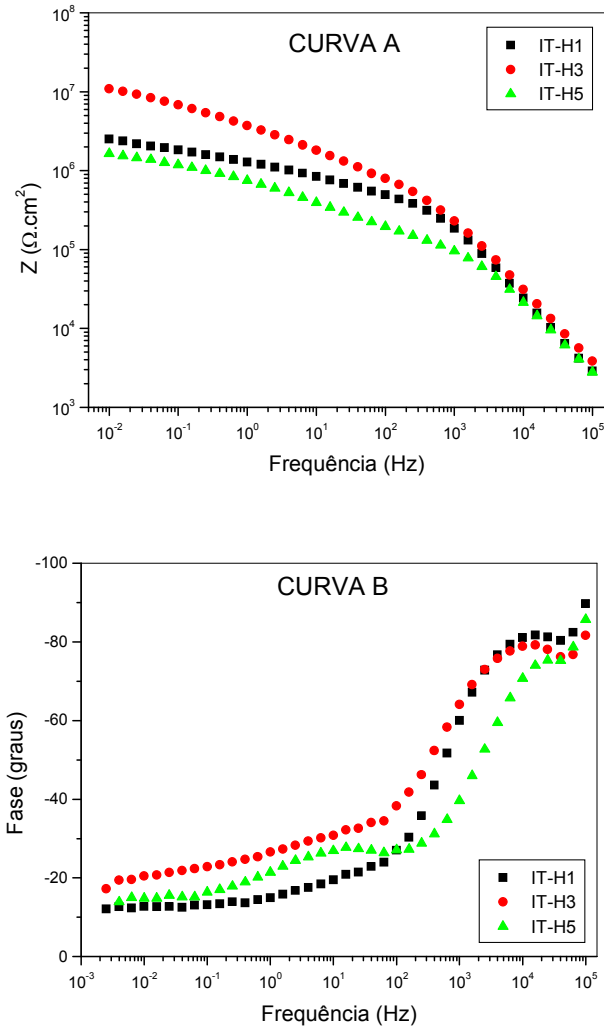


Figura IV.24- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72.

Observa-se na Curva A diminuição do módulo entre o início e o final do ensaio, com exceção da amostra analisada aos 3 meses de ensaio, a qual apresenta um aumento do módulo em baixa frequência. Os diagramas de fase (curva B) obtidos neste sistema não apresentou alterações significativas, o que pode estar relacionado ao melhor desempenho desse sistema em relação ao anterior.

IV.2-ENSAIO DE IMERSÃO-EMERSÃO (IE)

Conforme mencionado no item III.3.2, serão apresentados a seguir os resultados e discussões referentes às medidas de potencial, análises de difração de raios-X e impedância eletroquímica das amostras de bronze sem revestimento, pré-tratado e/ou revestido empregados nos ensaios de imersão-emersão.

IV.2.1-BRONZE SEM REVESTIMENTO

IV.2.1.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.25 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze sem revestimento durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de NaCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

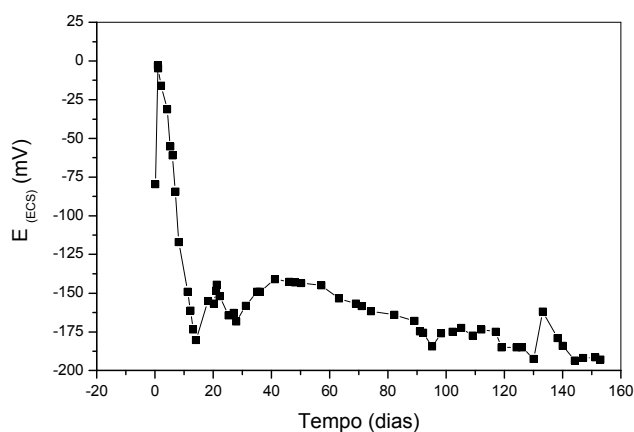


FIGURA IV.25- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze sem revestimento no ensaio de imersão-emersão.

Na Figura IV.25 observa-se duas regiões bem distintas nas medidas de potencial: a primeira, variando de -75 mV_{ECS} a 0 mV_{ECS} , e uma segunda descendente, estabilizando-se, ao final de 150 dias, em torno de -190 mV_{ECS} .

IV.2.1.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-A, ao final dos ensaios, foi identificada a presença predominante de cobre (Cu) e cuprita (Cu_2O); foram também evidenciados na Figura IV.26 traços de paratacamita ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) de cor esverdeada (Difratograma -Apêndice A).

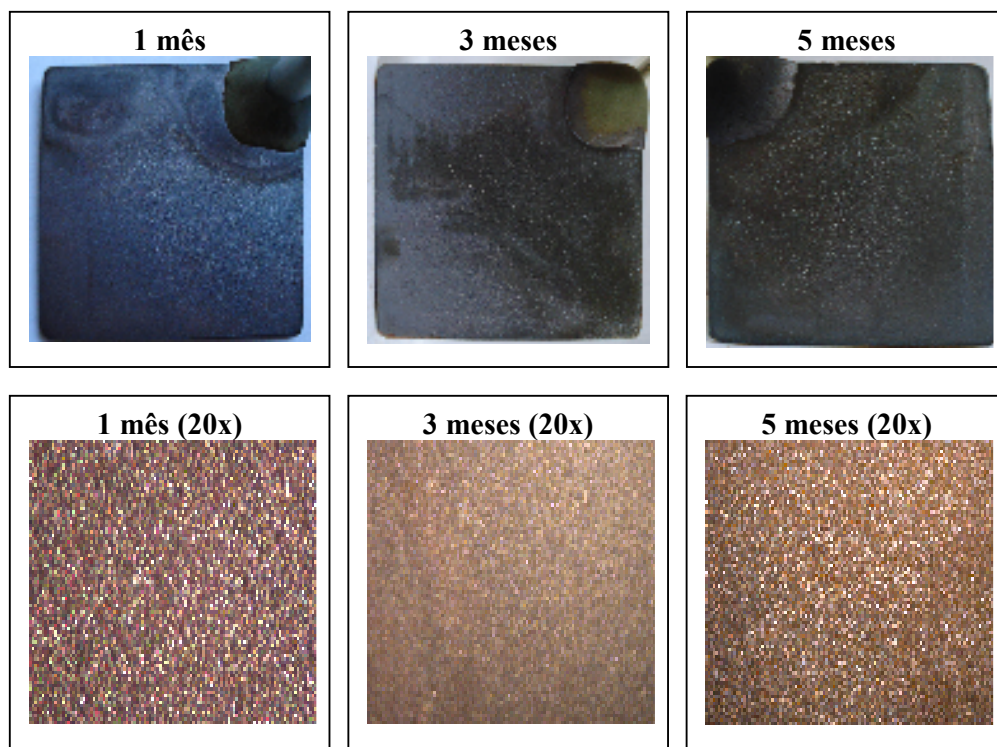


FIGURA IV.26- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze sem revestimento no ensaio de imersão-emersão.

Neste ensaio as amostras foram recobertas desde o início por uma camada de produtos de corrosão marrom, a qual se tornou mais uniforme até o final do ensaio. Não foi observado visualmente nenhum indício de produto de corrosão esverdeado, correspondente à presença de atacamita, devido este cloreto básico ter sido detectado ao nível de traços.

IV.2.1.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.27 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze, sem revestimento (IE-A), após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

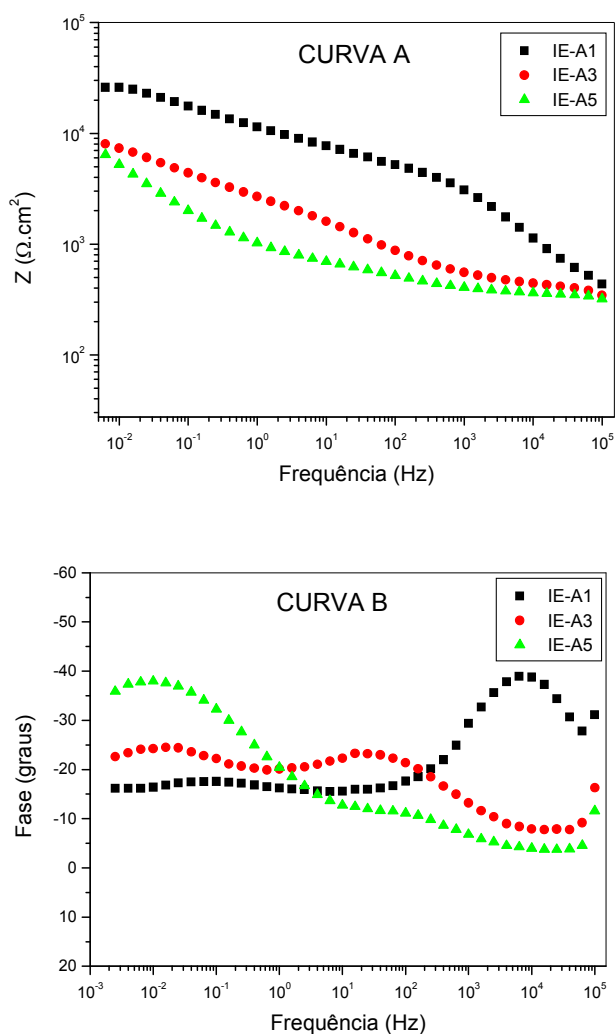


Figura IV.27- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze sem revestimento.

Observa-se nos diagramas obtidos com amostras de bronze sem revestimento (Curva A) um decréscimo abrupto no valor do módulo de impedância após o primeiro mês

de ensaio em toda faixa de frequência. Após esse período, não verificou-se nenhuma alteração significativa nos valores obtidos para as demais amostras. No diagrama de fase (Curva B) observa-se aumento do ângulo de fase em baixa frequência, característico de atividade na interface, corroborando a formação de óxidos sobre o substrato.

IV.2.2-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-44

IV.2.2.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.28 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

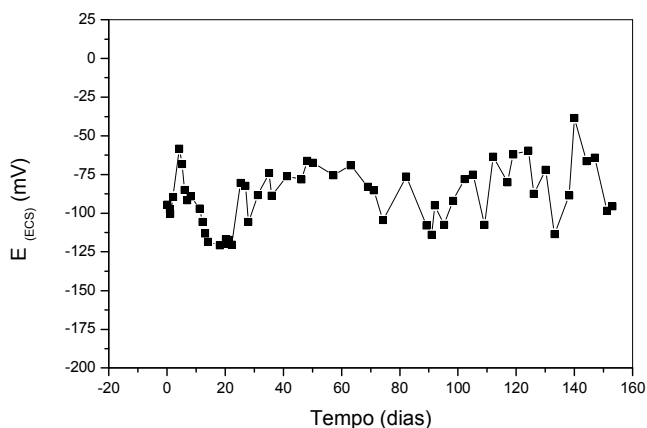


FIGURA IV.28- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão-emersão.

Contrariamente ao caso anterior, bronze sem revestimento, onde se observou duas regiões distintas de potencial, observa-se na Figura IV.28 que o potencial de corrosão (E_{corr}) oscilou na faixa entre -60 mV_{ECS} a -110 mV_{ECS} ; a superfície da amostra de bronze revestido com resina acrílica B-44 não apresentou nenhuma alteração visual.

IV.2.2.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-B, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

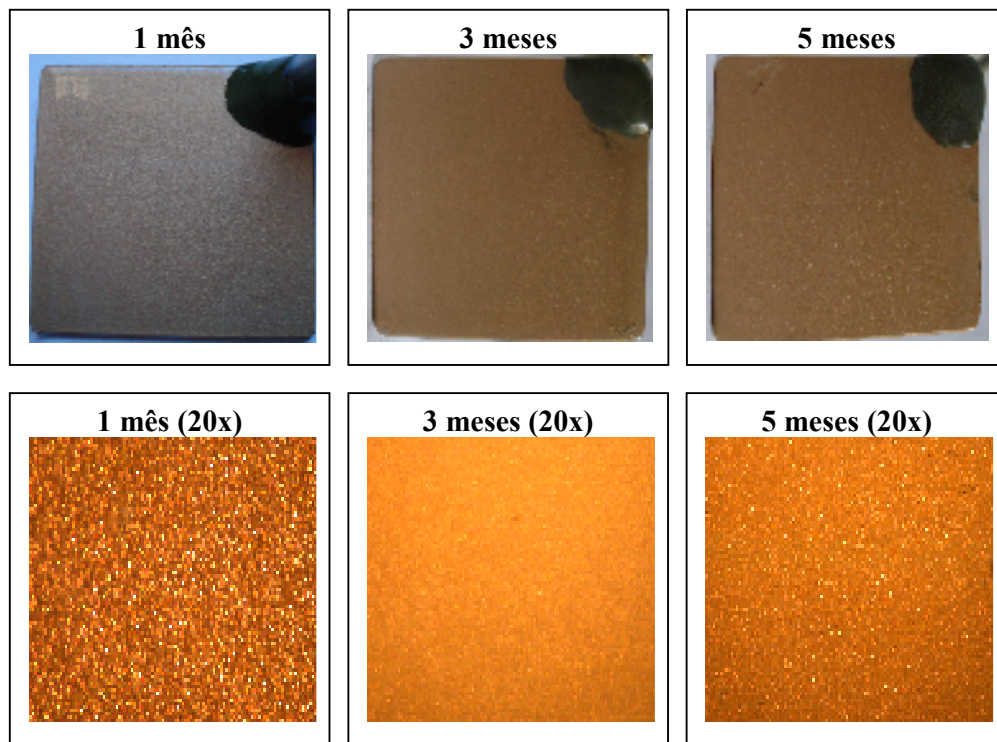


FIGURA IV.29- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão-emersão.

Na Figura IV.29 observa-se que o revestimento à base de resina Paraloid B-44 aplicado nas amostras não apresentou nenhuma alteração durante o ensaio.

IV.2.2.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A figura IV.30 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 (IE-B) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

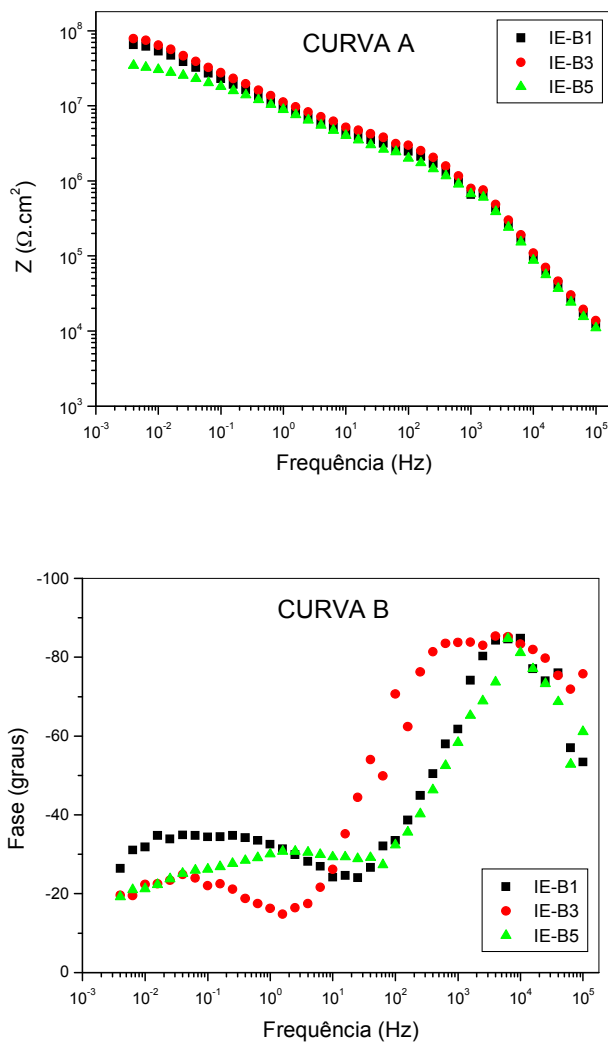


Figura IV.30- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-44.

Os diagramas obtidos durante os experimentos praticamente não apresentaram variação na magnitude do módulo em alta frequência, exceto pela diminuição do módulo ao final dos ensaios. Na Curva B observaram-se duas constantes de tempo em alta e baixa frequência, sugerindo atividade na interface metal/revestimento, o que poderia ser atribuído à penetração de água e/ou íons presentes no eletrólito, bem como a um aumento no número e/ou dimensão de poros no revestimento.

IV.2.3-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-72

IV.2.3.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.31 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

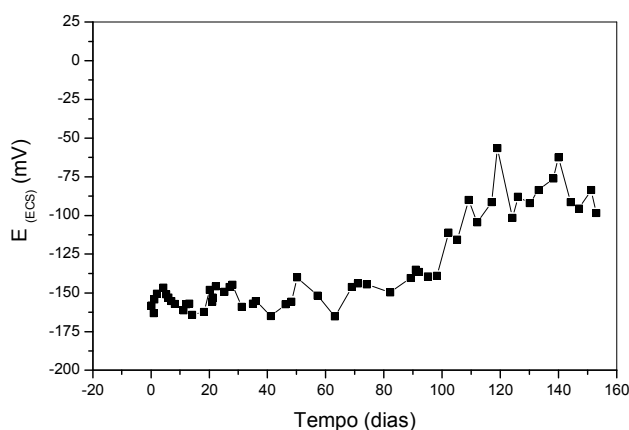


FIGURA IV.31- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão-emersão.

Observa-se na Figura IV.31 um comportamento distinto dos dois sistemas analisados anteriormente. Com efeito, após esse período de 80 dias, verificou-se um aumento gradativo do E_{corr} , iniciando-se em -170 mV_{ECS} e permanecendo em -80 mV_{ECS} no final do ensaio.

IV.2.3.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-C, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu) e cuprita (Cu_2O) (Difratograma -Apêndice A).

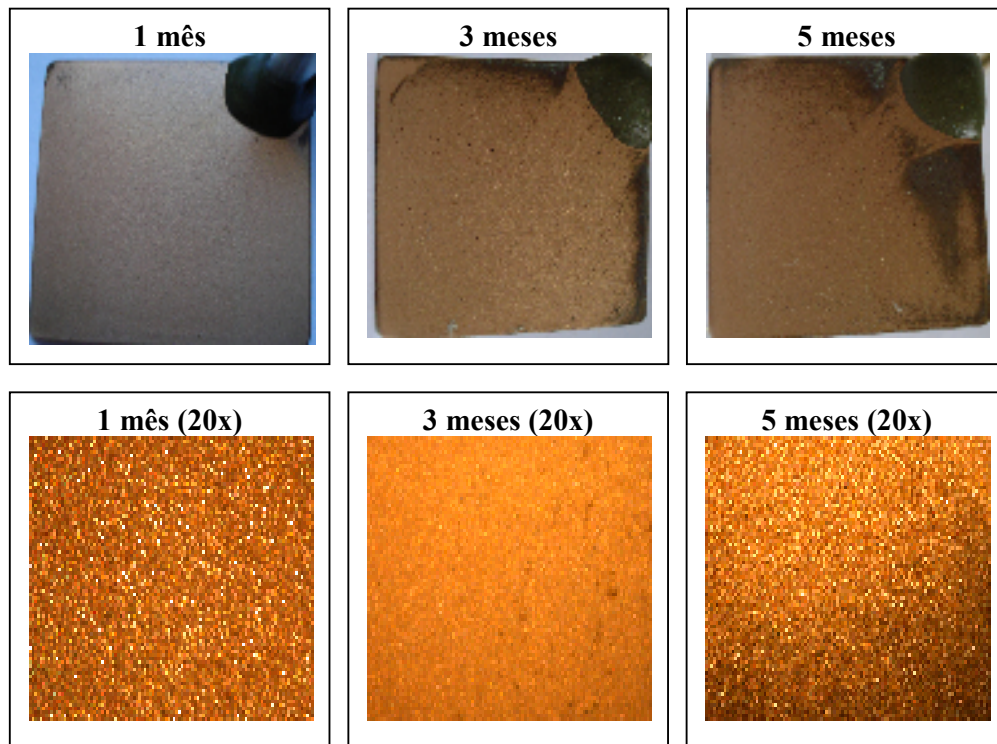


FIGURA IV.32- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão-emersão.

A Figura IV.32 mostra que a resina Paraloid B-72 não teve um bom desempenho durante o ensaio, pois a baixa espessura propiciou o contato do eletrólito com a interface e, conseqüentemente, a formação de produto de corrosão marrom sob o revestimento.

IV.2.3.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.33 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina acrílica B-72 (IE-C) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

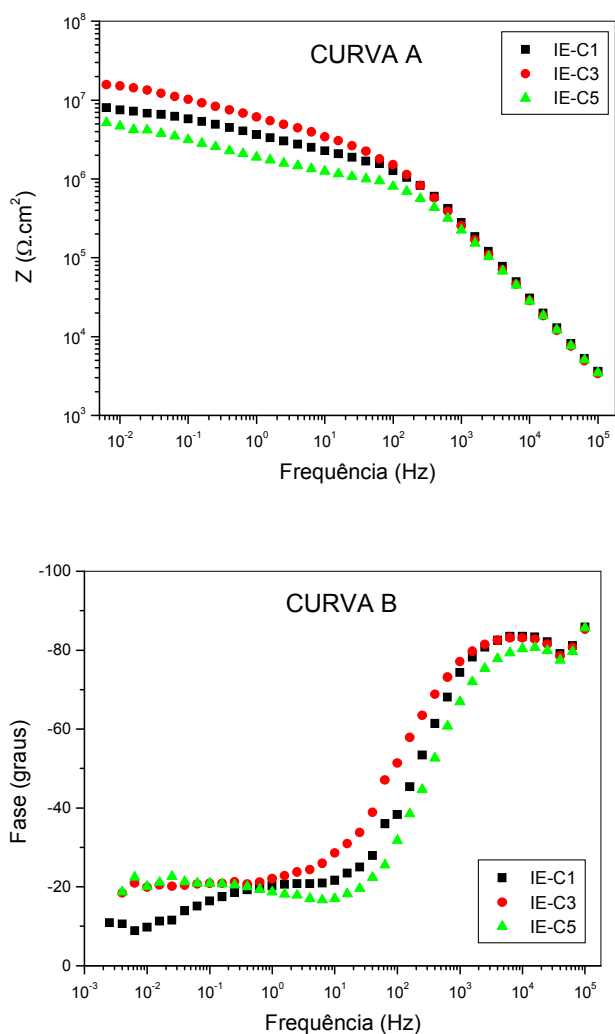


Figura IV.33- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72.

Observa-se nos diagramas (curva A) aumento após 1 mês de ensaio, seguido de diminuição ao final do experimento. Isto pode ser corroborado pela formação de produto de corrosão observada a partir do terceiro mês de ensaio. Apesar dessa

variação, ao final do ensaio obteve-se valores de módulo em torno de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ou seja, apenas uma ordem de grandeza abaixo do obtido para o sistema com Paraloid B-44.

IV.2.4-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-44 + BTAH

IV.2.4.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.34 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

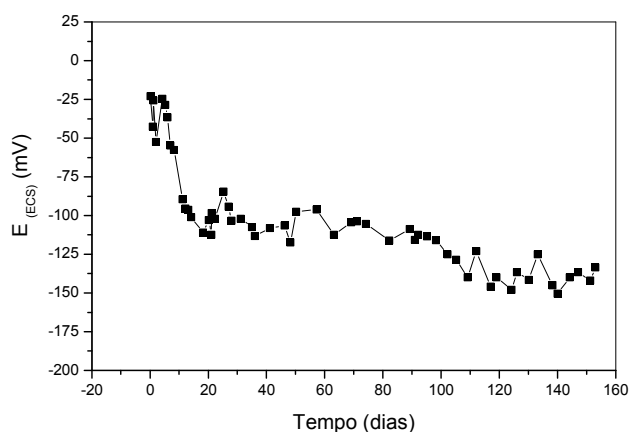


FIGURA IV.34- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH no ensaio de imersão-emersão.

Na Figura IV.34 observa-se, após 10 dias valores de potencial elevados, de -40 mV_{ECS} a -110 mV_{ECS} , para em seguida, sofrer um decréscimo gradual do E_{corr} , variando de -80 mV_{ECS} a -150 mV_{ECS} ao final do ensaio.

IV.2.4.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-D, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

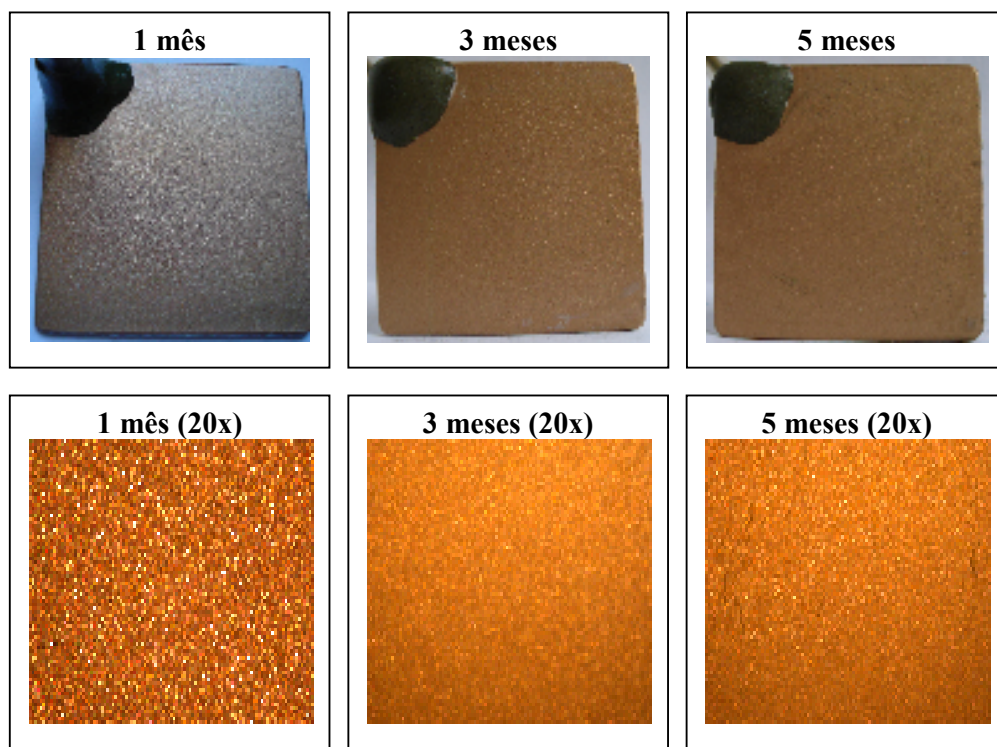


FIGURA IV.35- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH no ensaio de imersão-emersão.

Como pode ser observado na Figura IV.35, o sistema empregado (resina + inibidor de corrosão) apresentou uma boa performance durante o ensaio de imersão-emersão, ao contrário do que ocorreu no ensaio de imersão total, onde o revestimento teve seu aspecto alterado desde o início do ensaio.

IV.2.4.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A figura IV.36 apresenta os diagramas de impedância de Bode (curvas A- módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina acrílica B-44 + BTAH (IE-D) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

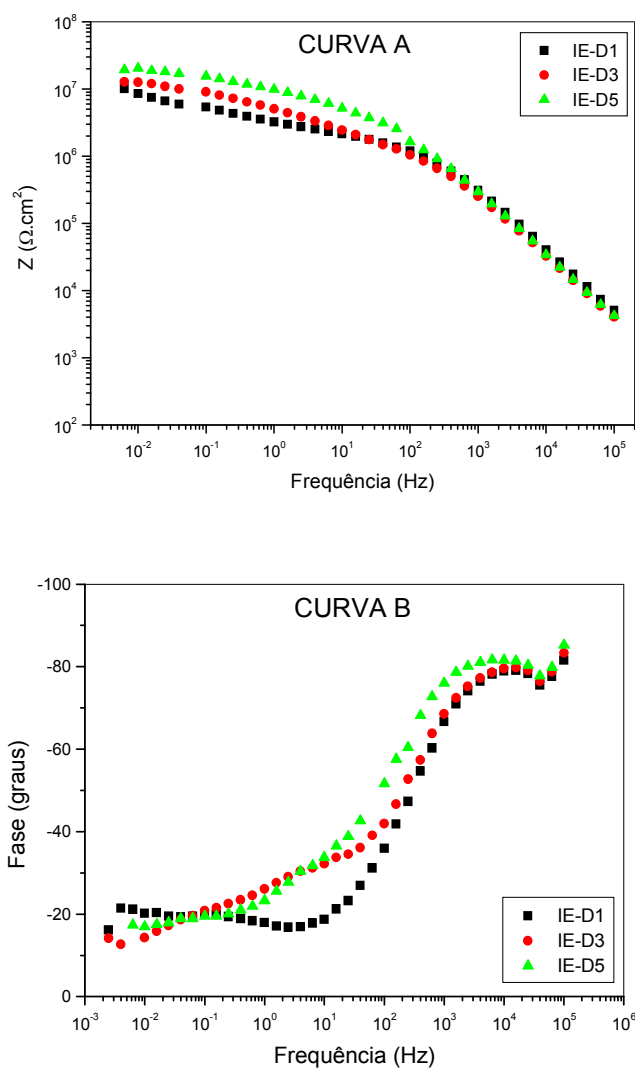


Figura IV.36- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH.

Observa-se na Figura IV.36 (curva A) que os módulos em alta frequência permanece relativamente constante, assim como na região de baixa frequência, o que poderia indicar o bom desempenho desse sistema protetor devido à presença de inibidor BTAH na resina B-44. No diagrama de fase a variação do ângulo foi mais evidenciada após o primeiro mês em baixa frequência.

IV.2.5-BRONZE REVESTIDO COM RESINA PARALOID B-72 + BTAH

IV.2.5.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.37 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de NaCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

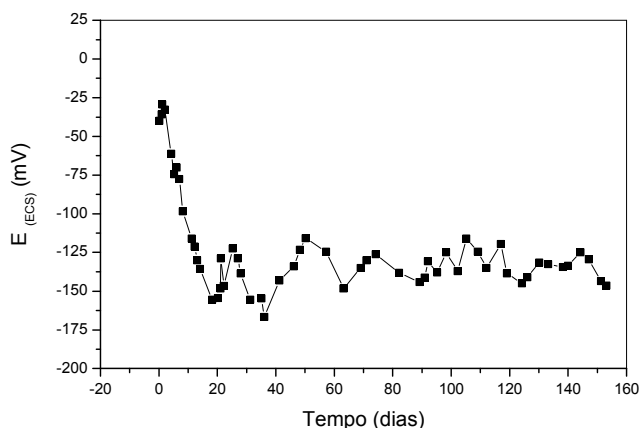


FIGURA IV.37- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze revestido com resina acrílica B-72 + BTAH no ensaio de imersão-emersão.

Verifica-se na Figura IV.37 um comportamento semelhante ao sistema anteriormente discutido (bronze revestido com resina Paraloid B-44 + BTAH), como a queda acentuada do potencial de corrosão (E_{corr}) durante aproximadamente 20 dias de ensaio (-40 mV_{ECS} e -150 mV_{ECS}). Em seguida, observa-se oscilações do E_{corr} entre -170 mV_{ECS} e -115 mV_{ECS} até o fim do ensaio.

IV.2.5.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-E, ao final dos ensaios, foi identificada apenas cobre (Cu) (Difratograma - Apêndice A).

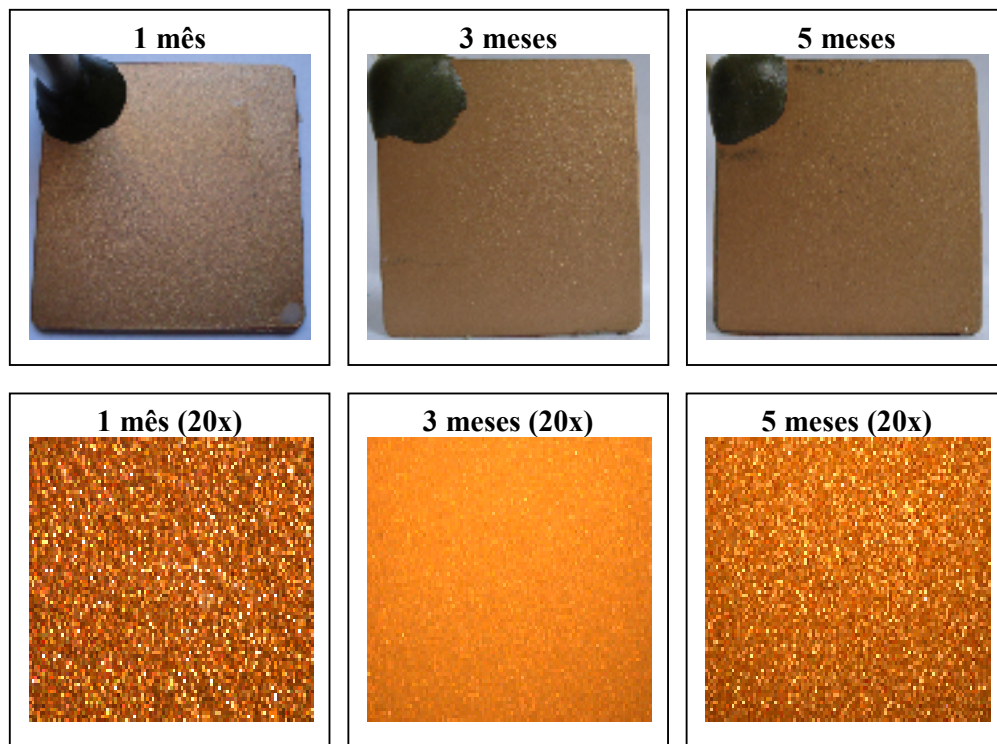


FIGURA IV.38- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH no ensaio de imersão-emersão.

O sistema empregado apresentou boas características protetoras até 3 meses de ensaio. A partir desse período, observou-se a formação de produtos de corrosão marrom nas bordas próximas à haste da amostra, o qual não foi identificado por DRX devido ser detectado em pequena quantidade.

IV.2.5.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.39 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH (IE-E) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

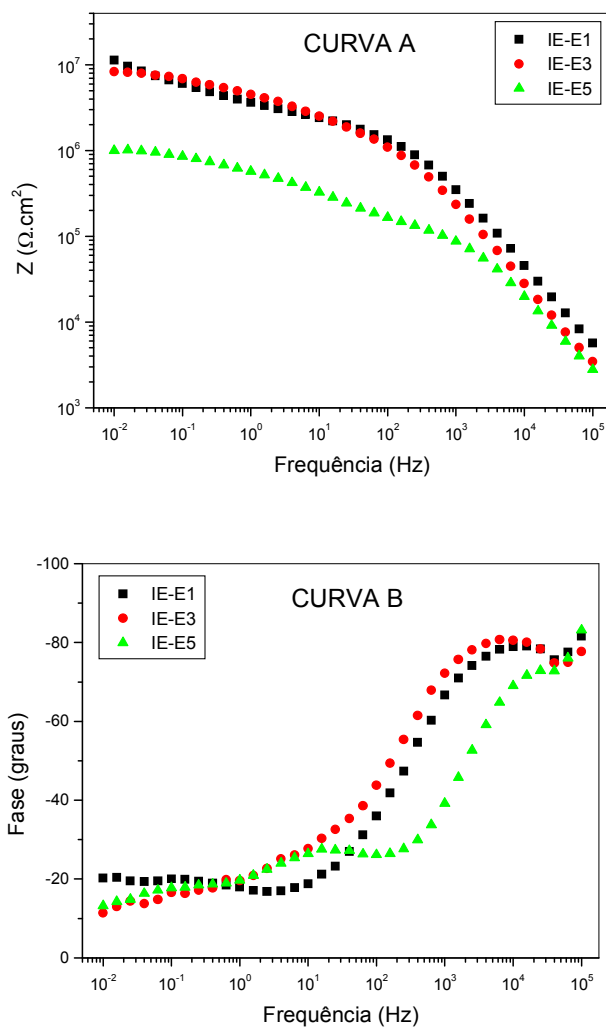


Figura IV.39- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina Paraloid B-72 + BTAH.

Verifica-se na nos diagramas (Curva A) alterações significativas do módulo de impedância na região de baixa frequência, após o terceiro mês de ensaio, o qual diminuiu de 10^7 para $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ entre 3 e 5 meses de ensaio. Essas mudanças podem ser atribuídas provavelmente à absorção de água pelo revestimento e, conseqüentemente, à formação de produto de corrosão, o qual foi detectado ao final do ensaio. Esse fenômeno, característico da presença de poros, foi também evidenciado pela variação do ângulo de fase em alta frequência na Curva B.

IV.2.6-BRONZE PRÉ-TRATADO COM BTAH

IV.2.6.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.40 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze pré-tratado com BTAH durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de NaCl $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

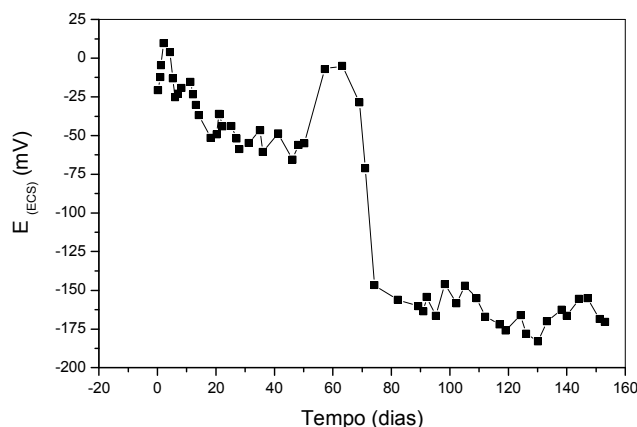


FIGURA IV.40- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze pré-tratado com BTAH no ensaio de imersão-emersão.

Observa-se inicialmente na Figura IV.40, um decréscimo gradual do potencial de corrosão (E_{corr}) durante 50 dias de ensaio em torno de $+30 \text{ mV}_{ECS}$. Após esse período, houve um brusco aumento do E_{corr} , seguido de queda acentuada até os 90 dias de ensaio. A partir desse período, o E_{corr} oscilou em torno de -170 mV_{ECS} até o final do ensaio.

IV.2.6.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-F, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu), cuprita (Cu_2O), atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) e paratacamita ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) (Difratograma – Apêndice A).

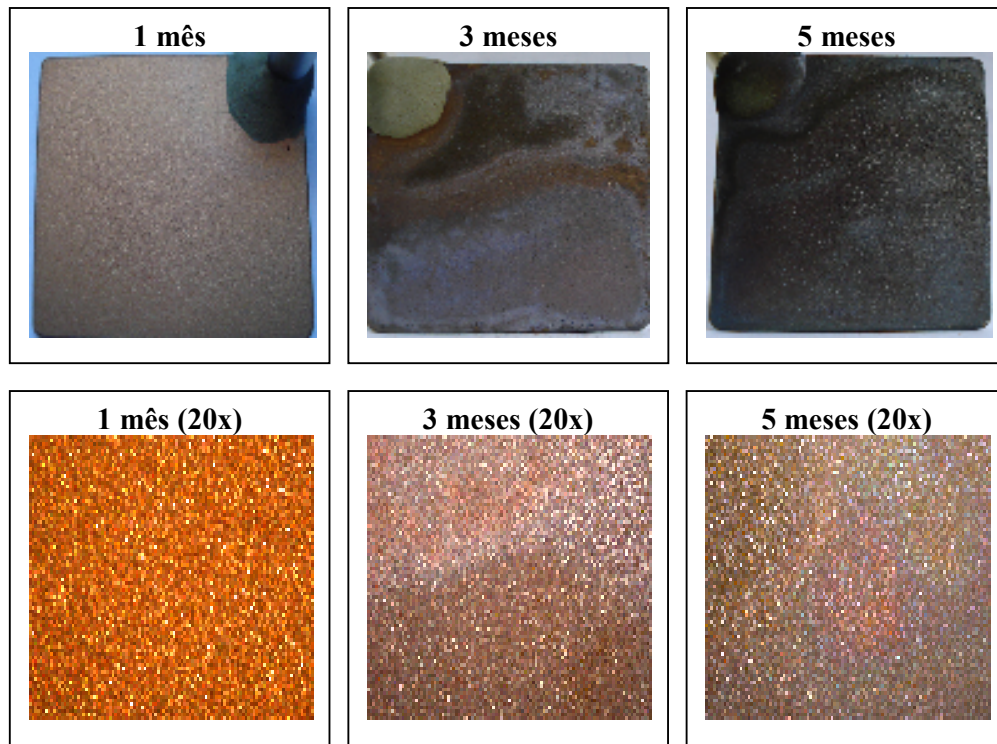


FIGURA IV.41- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze pré-tratado com BTAH no ensaio de imersão-emersão.

Neste ensaio, observou-se a partir dos 3 meses a formação de uma camada de produtos de corrosão marrom, a qual tornou-se uniforme ao final do ensaio. Embora os cloretos básicos de cobre (atacamita e paratacamita) tenham sido identificados pela difração de raios-X, não foram detectados visualmente ao final do ensaio.

IV.2.6.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.42 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze pré-tratado com BTAH (IE-F) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de NaCl 10^{-2} mol.L $^{-1}$.

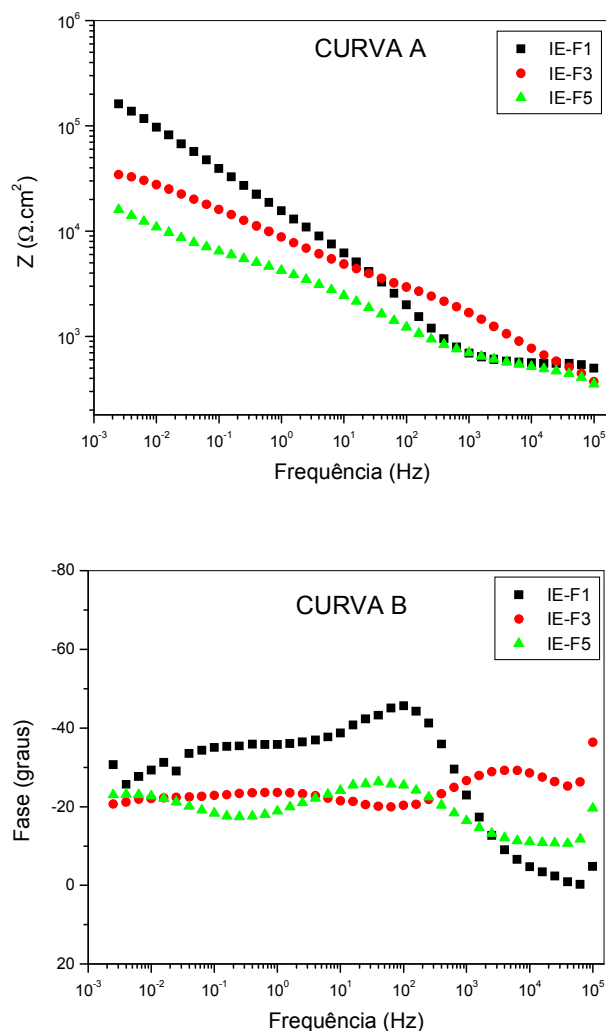


Figura IV.42- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze pré-tratado com BTAH.

Observa-se nos diagramas obtidos após 1 e 3 meses de ensaio um aumento significativo no módulo de impedância, o que poderia ser atribuído à formação de um

complexo Cu-BTAH. Após 5 meses de ensaio, verificou-se uma diminuição do módulo apenas na região de baixa frequência, devido provavelmente à camada de produto de corrosão formada na superfície ser porosa em relação à camada protetora formada pelo inibidor de corrosão BTAH.

IV.2.7-BRONZE PRÉ-TRATADO COM BTAH E REVESTIDO COM PARALOID B-44

IV.2.7.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.43 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44 durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de NaCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

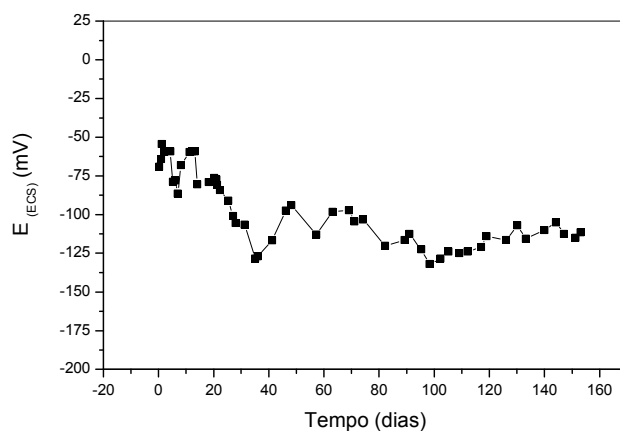


FIGURA IV.43- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão-emersão.

Observa-se na figura IV.43 que o potencial de corrosão (E_{corr}) inicialmente registrado em torno de -70 mV_{ECS} , decresce gradativamente até -130 mV_{ECS} durante aproximadamente 35 dias de ensaio. A partir de desse período, verifica-se pequenas oscilações do E_{corr} em torno de -100 mV_{ECS} até o final do ensaio.

IV.2.7.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-G, ao final dos ensaios, foi identificada apenas cobre (Cu) (Difratograma - Apêndice A).

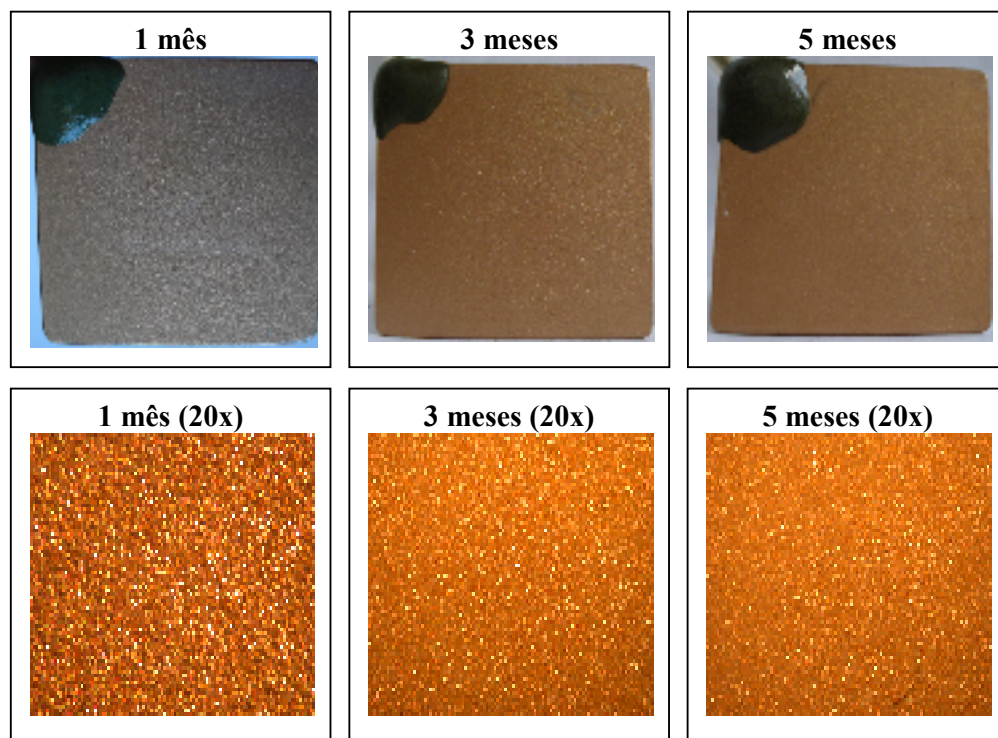


FIGURA IV.44- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44 no ensaio de imersão-emersão.

Como pode ser observado na figura IV.44, o sistema empregado (pré-tratamento seguido da aplicação da resina) não apresentou alterações ao longo do ensaio.

IV.2.7.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.45 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina acrílica B-44 (IE-G) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

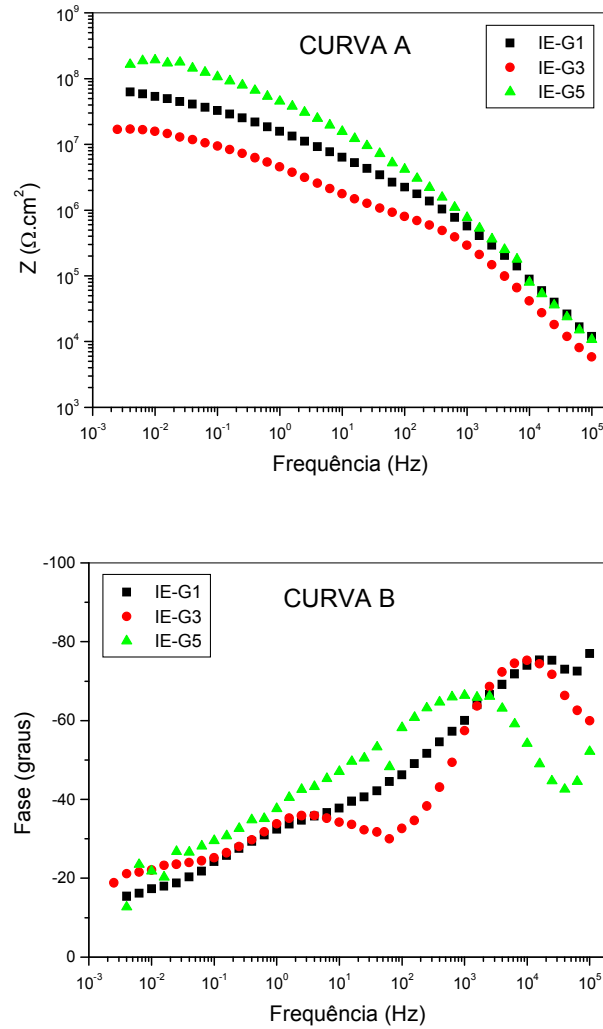


Figura IV.45- Diagramas de Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44.

Verifica-se na Figura IV.45 (curva A) pequena variação do módulo de impedância na região de baixa frequência após 3 meses de ensaio. Como pode ser visto, verificou-se uma variação significativa na região de baixa frequência, o que poderia ser atribuído ao pré-tratamento da amostra antes da aplicação da resina.

IV.2.8-BRONZE PRÉ-TRATADO COM BTAH E REVESTIDO COM B-72

IV.2.8.1-Medidas de Potencial de Corrosão

A Figura IV.46 mostra a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72 durante 150 dias de imersão-emersão em solução aquosa de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

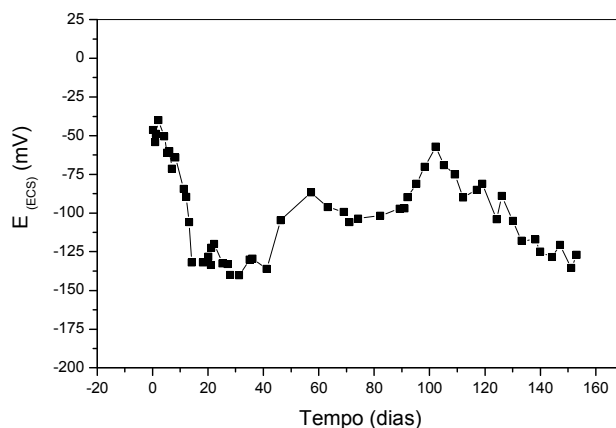


FIGURA IV.46- Variação do potencial com o tempo da amostra de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão-emersão.

Na figura IV.46 verifica-se inicialmente uma queda acentuada do potencial de corrosão (E_{corr}) de -55 mV_{ECS} , até -130 mV_{ECS} durante aproximadamente 15 dias de ensaio. A partir de desse período, verifica-se oscilações do E_{corr} com uma tendência para valores mais positivos até 100 dias do ensaio, seguido de um decréscimo gradual até cerca de -130 mV_{ECS} ao final do ensaio.

IV.2.8.2-Análise de Difração de Raios-X

Na análise por difração de raios-X dos produtos de corrosão formados na amostra IE-H, ao final dos ensaios, foi identificada a presença de cobre (Cu) (Difratograma -Apêndice A).

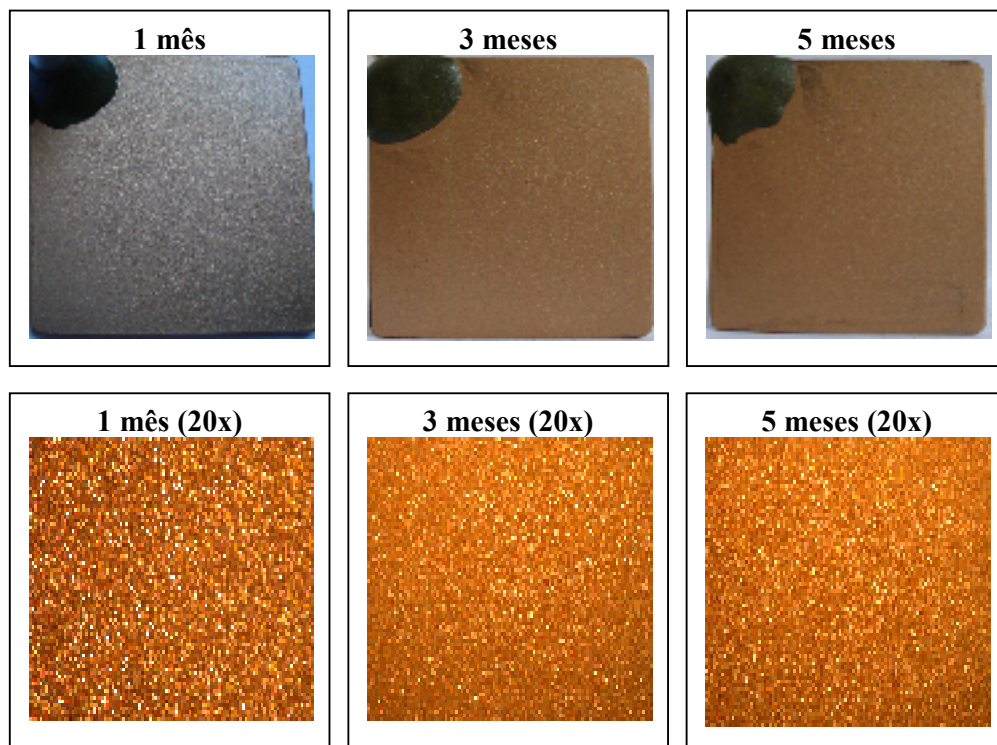


FIGURA IV.47- Aspecto macroscópico e microscópico das amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72 no ensaio de imersão-emersão.

Verifica-se na Figura IV.47 que o sistema apresentou boas características protetoras, com exceção da formação de produtos de corrosão próximo à haste da amostra detectada no final do ensaio.

IV.2.8.3-Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura IV.48 apresenta os diagramas de Bode (curvas A-módulo x frequência e B-fase x frequência) obtidos com as amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72 (IE-H) após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão em solução de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

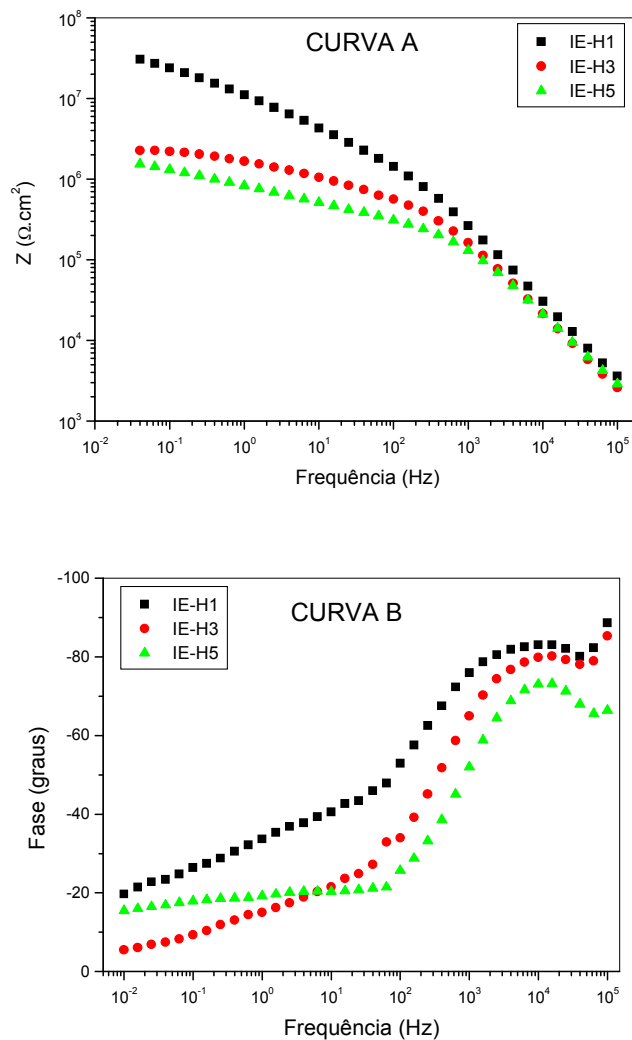


Figura IV.48- Diagramas Bode (curvas A e B) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72.

Observa-se nos diagramas uma diminuição gradual do módulo de impedância (Curva A) e do ângulo de fase (Curva B), o que pode estar relacionada à absorção de água e à formação de poros. Na parte de alta frequência não foi verificada nenhuma mudança no módulo ao longo do ensaio, o que poderia indicar boas propriedades de barreira do revestimento.

IV.3- ANÁLISE MORFOLÓGICA

A seguir serão apresentados a morfologia e espectro de elementos para amostras após 150 dias de ensaio dos ensaios de imersão-emersão e imersão total. Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura foram efetuadas varreduras de linha na seção de corte da amostra a fim de obter os espectros dos elementos constituintes das camadas de revestimentos.

IV.3.1- ENSAIOS DE IMERSÃO TOTAL (IT)

Na Figura IV.49 observa-se uma camada de produtos de corrosão localizada na superfície da amostra, composta de óxidos e cloretos básicos de cobre. Os revestimentos à base de resina Paraloid B-44 e B-72 (Figuras IV.50 e 51) mostraram-se homogêneos e apresentaram boa aderência ao substrato metálico.

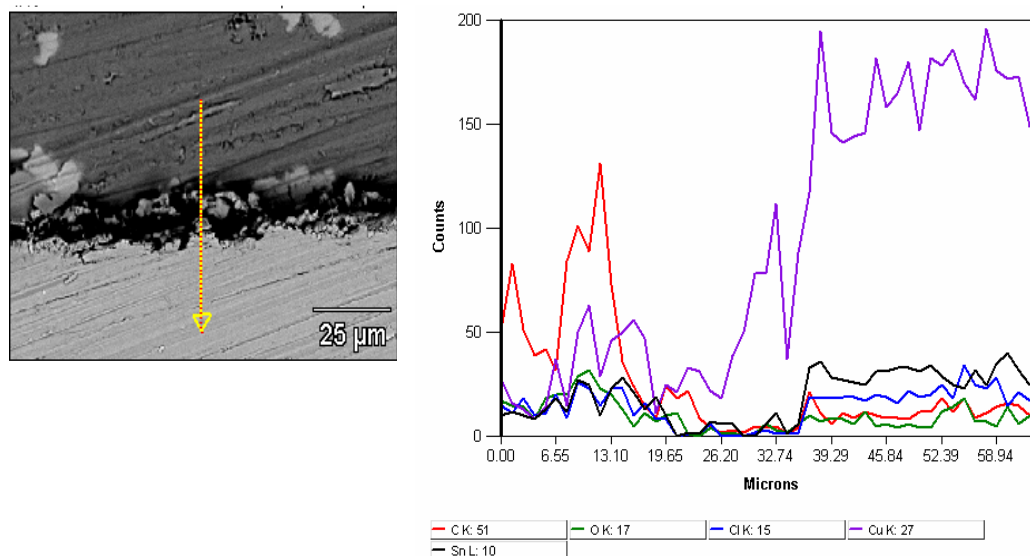


Figura IV.49- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze sem revestimento após 150 dias de imersão total.

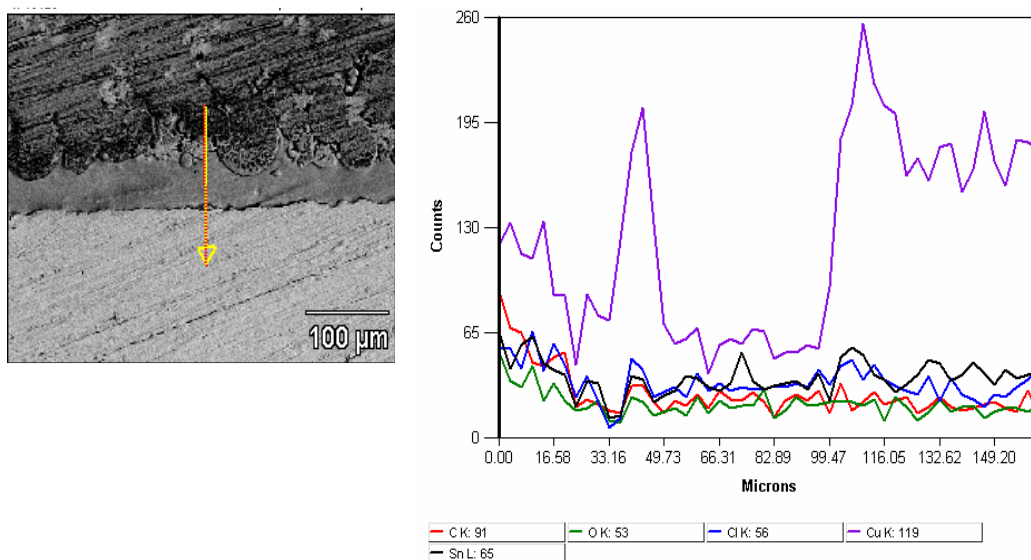


Figura IV.50- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-44 após 150 dias de imersão total.

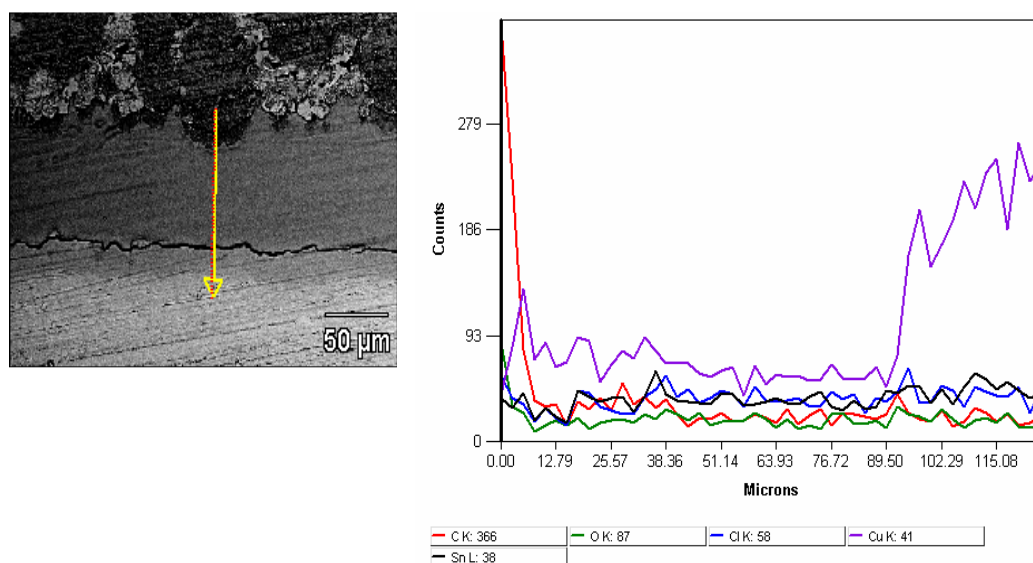


Figura IV.51- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-72 após 150 dias de imersão total.

Para as amostras revestidas com resina + inibidor BTAH (Figura IV.52 e Figura IV.53), verificou-se melhor aderência para o sistema composto de resina Paraloid B-44 + BTAH. Ao realizar uma varredura ao longo da camada verificou-se que o teor de cloreto não variou ao longo do espectro, apesar da resina ter apresentado alterações provenientes da absorção de solução do meio empregado.

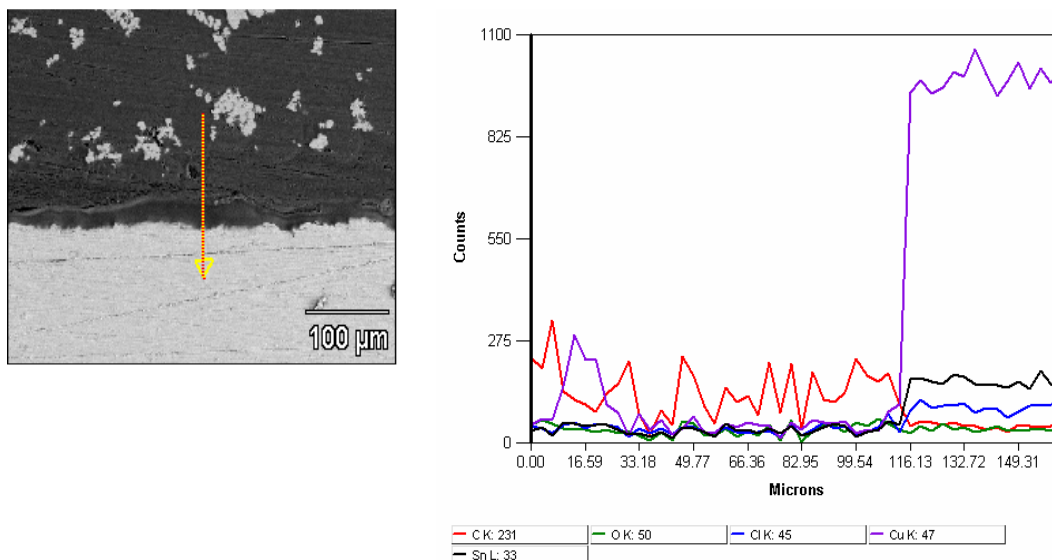


Figura IV.52- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-44 +BTAH após 150 dias de imersão total.

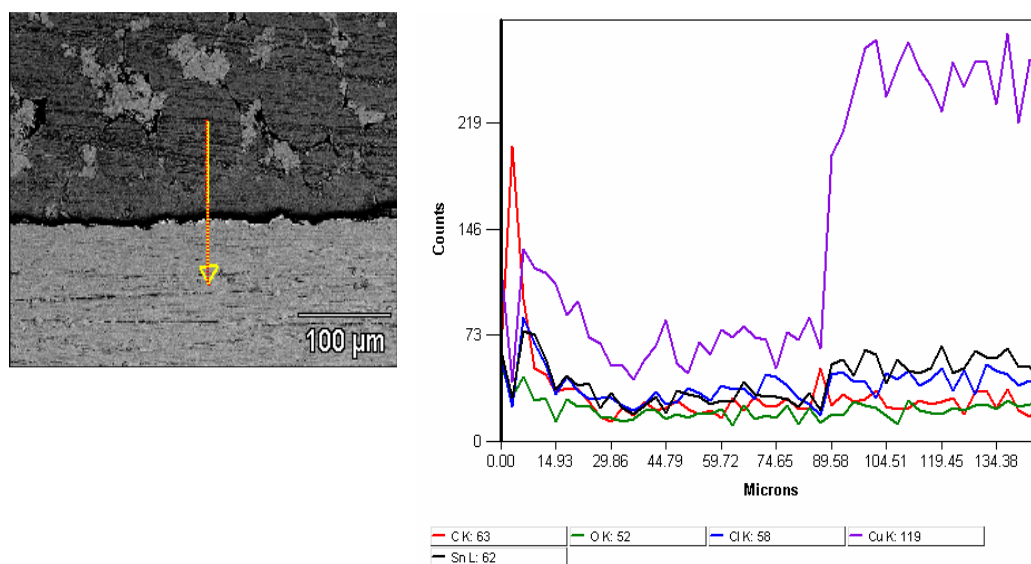


Figura IV.53- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-72 +BTAH após 150 dias de imersão total.

Na amostra pré-tratada com inibidor BTAH (Figura IV.54) não foi possível verificar o filme formado devido este ser de espessura muito reduzida. O mesmo comportamento foi observado na amostra posteriormente revestida com resina Paraloid B-72 (Figura IV.56), ao contrário da amostra revestida com Paraloid B-44 (Figura IV.55), onde verifica-se uma camada contínua de revestimento.

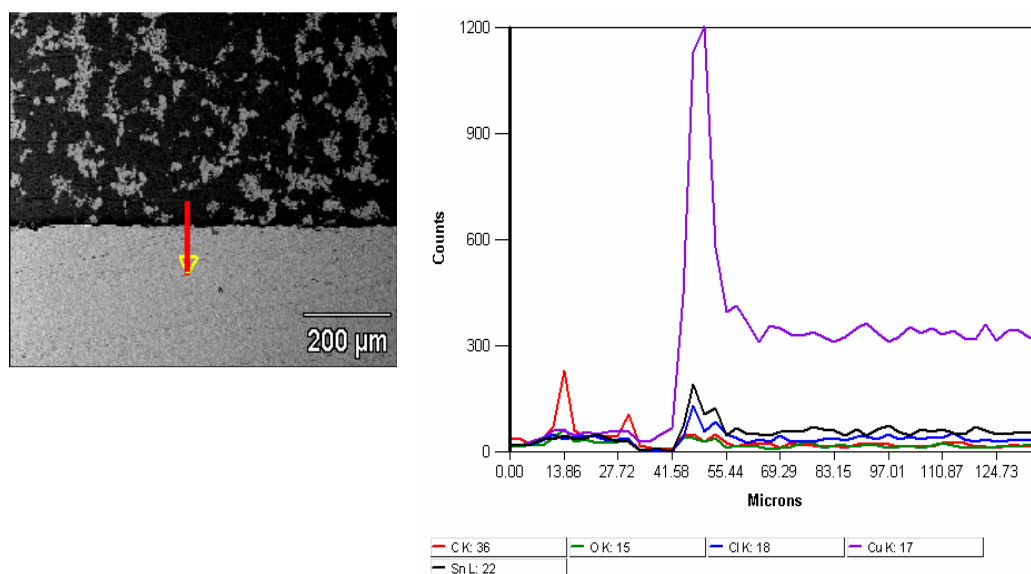


Figura IV.54- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze pré-tratada com BTAH após 150 dias de imersão total.

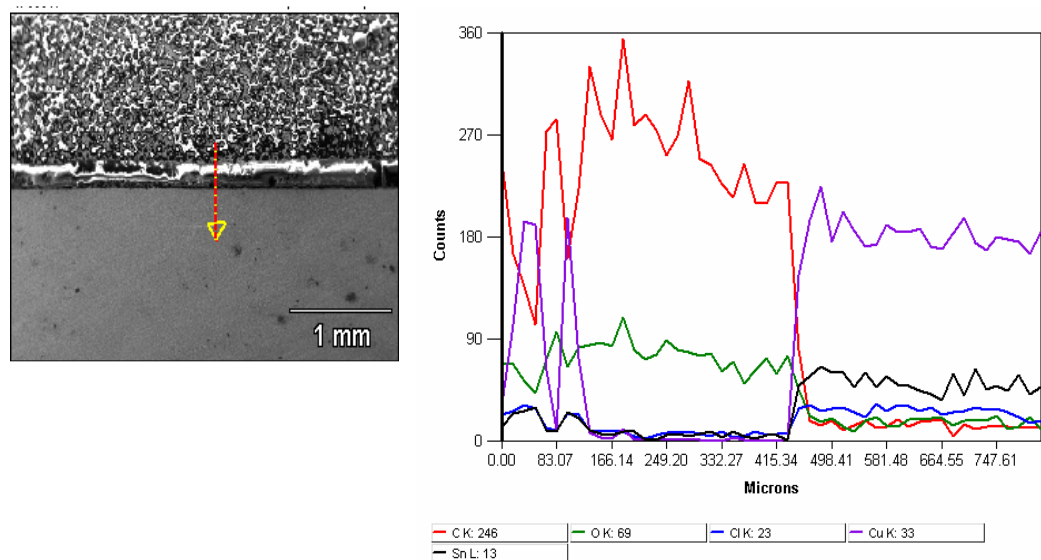


Figura IV.55- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze pré-tratada com BTAH e revestida com resina Paraloid B-44 após 150 dias de imersão total.

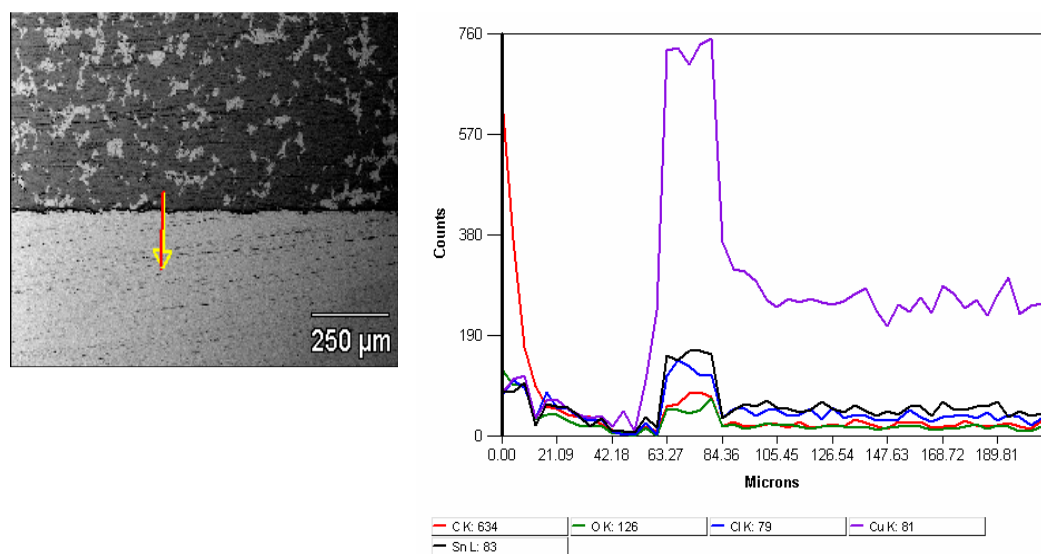


Figura IV.56- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze pré-tratada com BTAH e revestida com resina Paraloid B-72 após 150 dias de imersão total.

IV.3.2- ENSAIOS DE IMERSÃO-EMERSÃO (IE)

Nos ensaios de imersão-emersão observou-se para a amostra sem revestimento a formação de um filme pouco espesso de óxido cuproso (Figura IV.57). Nas amostras revestidas com resina Paraloid B-44 e B-72 verificou-se uma camada porosa e pouco aderente à superfície do substrato. Esse comportamento pôde ser comprovado o realizar uma varredura ao longo da camada, pois através do espectro verificou-se a variação no teor de cobre, provavelmente devido à passagem por um vazio.

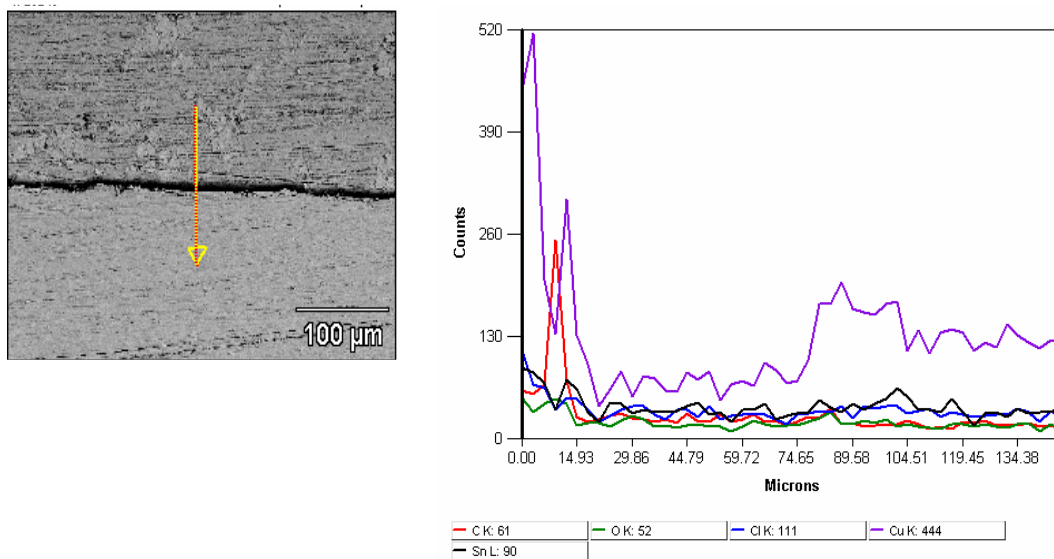


Figura IV.57- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze sem revestimento após 150 dias de imersão-emersão.

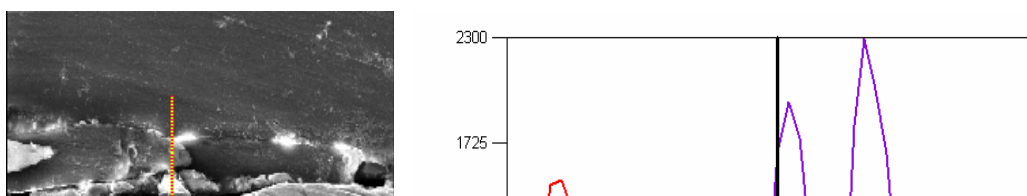


Figura IV.58- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-44 após 150 dias de imersão-emersão.

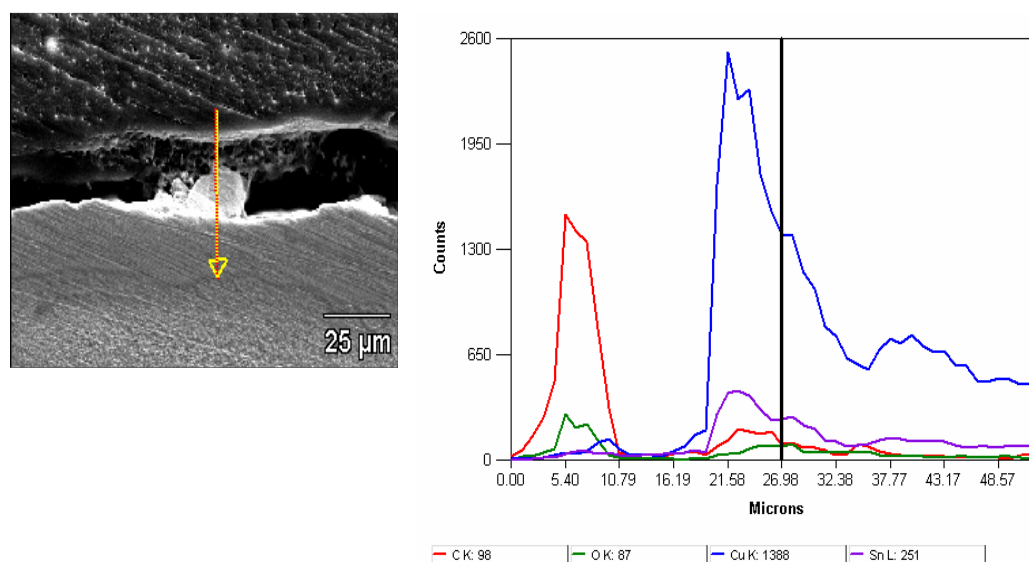


Figura IV.59- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-72 após 150 dias de imersão-emersão.

Para as amostras revestidas com resina + inibidor BTAH (Figura IV.60 e Figura IV.61), verificou-se melhor aderência para ambos os sistemas. Ao realizar uma

varredura ao longo da camada verificou-se um pequeno aumento no teor de cloreto na região da interface revestimento/substrato.

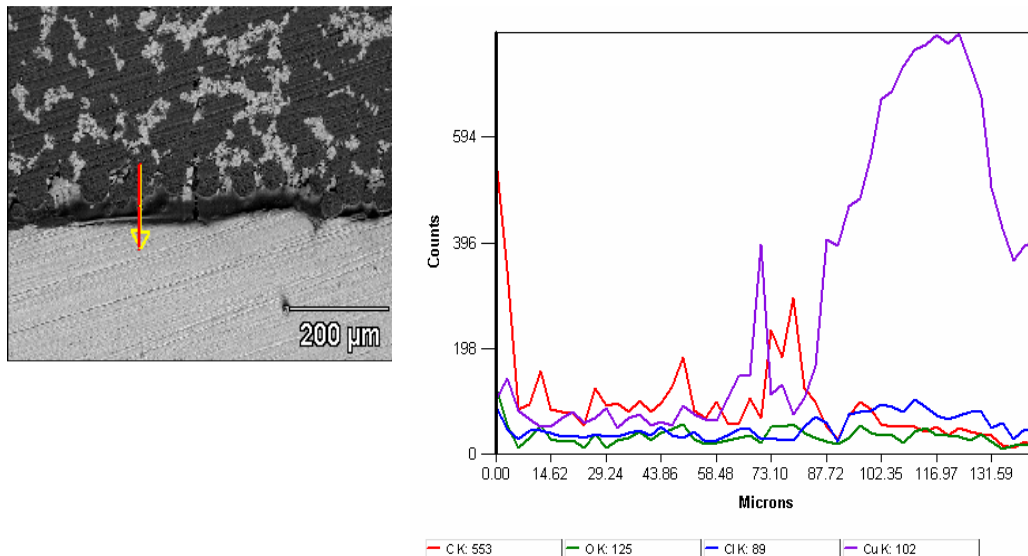


Figura IV.60- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-44 +BTAH após 150 dias de imersão-emersão.

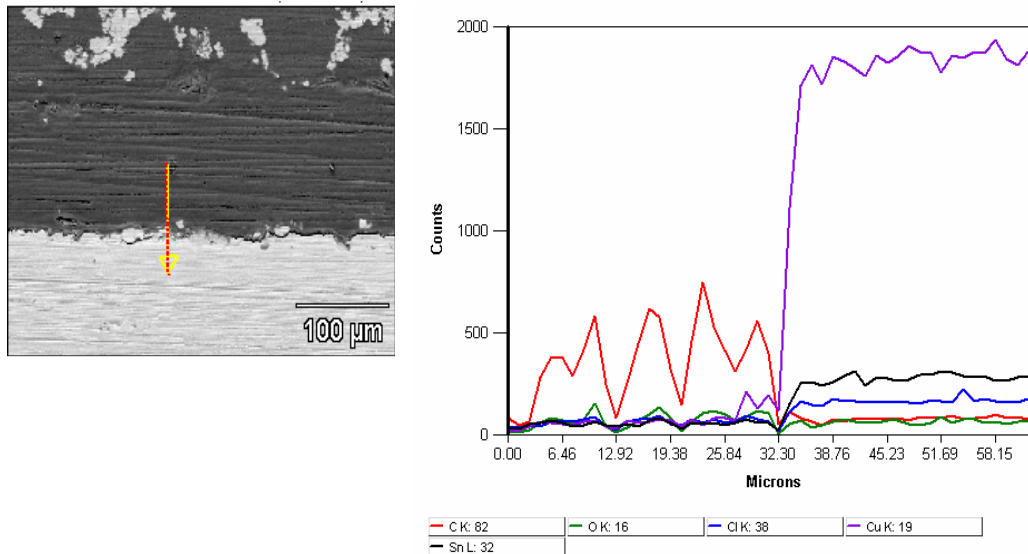


Figura IV.61- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze revestida com resina Paraloid B-72 +BTAH após 150 dias de imersão-emersão.

Na amostra pré-tratada com inibidor BTAH (Figura IV.62) foi possível verificar um filme mais espesso que o verificado no ensaio de imersão total, o qual mostrou-se rico em cloreto como pode ser observado através do espectro. Nas amostras pré-tratadas

e posteriormente revestidas observa-se camada contínua de revestimento em ambos os casos, com menor aderência para resina Paraloid B-72 (Figura IV.64) em relação à amostra revestida com Paraloid B-44 (Figura IV.63).

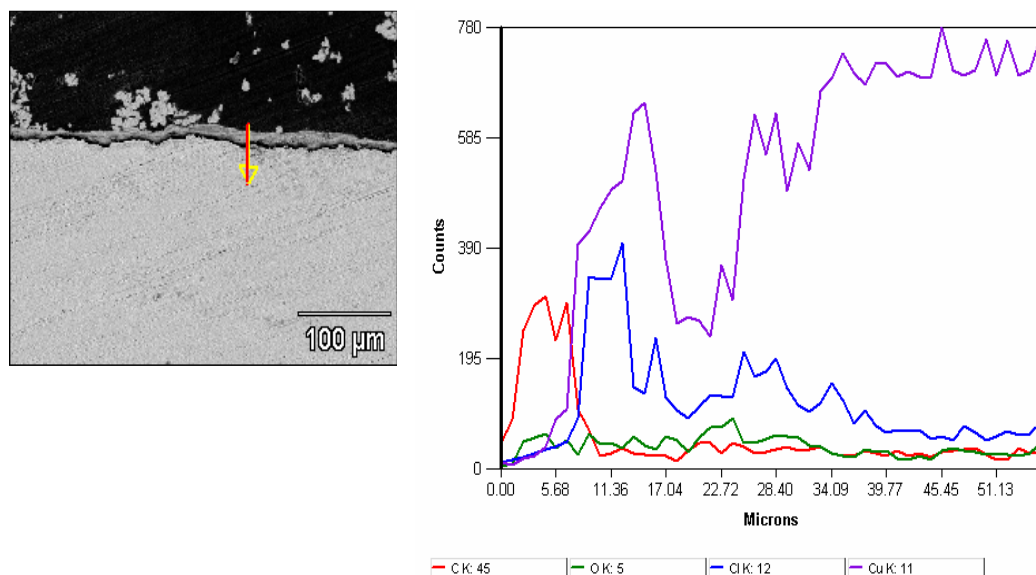


Figura IV.62- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze pré-tratada com BTAH após 150 dias de imersão-emersão.

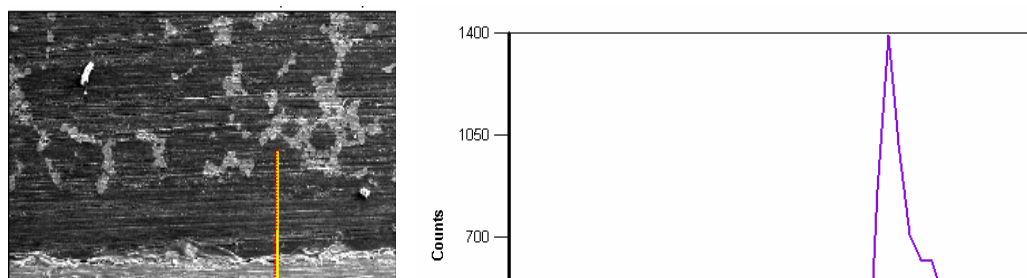


Figura IV.63- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze pré-tratada com BTAH e revestida com resina Paraloid B-44 após 150 dias de imersão-emersão.

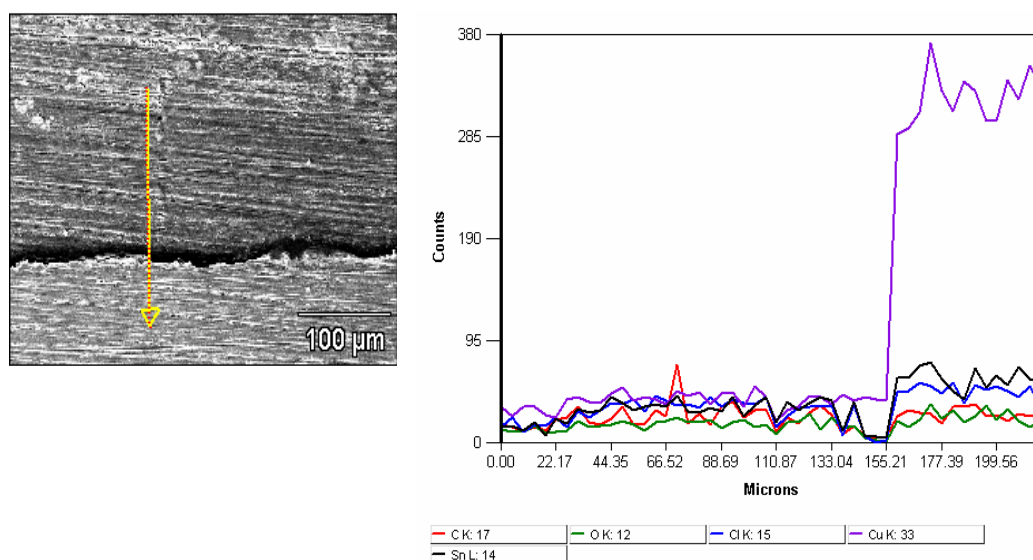


Figura IV.64- Morfologia e espectro de elementos para amostra de bronze pré-tratada com BTAH e revestida com resina Paraloid B-72 após 150 dias de imersão-emersão.

IV.4- ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA (NS)

Como citado no item III.3.3, os ensaios conduzidos em câmara de névoa salina consistiram na exposição de amostras de bronze, com e sem revestimento (Tabela III.1), à uma névoa de solução aquosa de NaCl a 5% durante 360 horas. Após 48h de exposição, a superfície da amostra NS-A (bronze sem revestimento) apresentou-se esverdeada e foram observados na amostra NS-F (bronze pré-tratado com BTAH) pontos esverdeados e escurecimento da superfície. Após 7 dias, esse comportamento aumentou nas duas amostras, ao qual seguiu-se a formação de uma camada de produtos de corrosão marrom-avermelhada. Ao final do ensaio, foram identificados cuprita (Cu_2O), atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) e paratacamita ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) em ambas as amostras. Em relação às demais amostras ensaiadas, apenas as revestidas com Paraloid + BTAH apresentaram mudanças significativas observadas visualmente e/ou através do estereoscópio. Observou-se na amostra NS-D (bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH) a presença de bolhas, cujo grau de empolamento foi classificado ao final do ensaio como d4/t5, e o escurecimento da superfície da amostra NS-E (bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH).

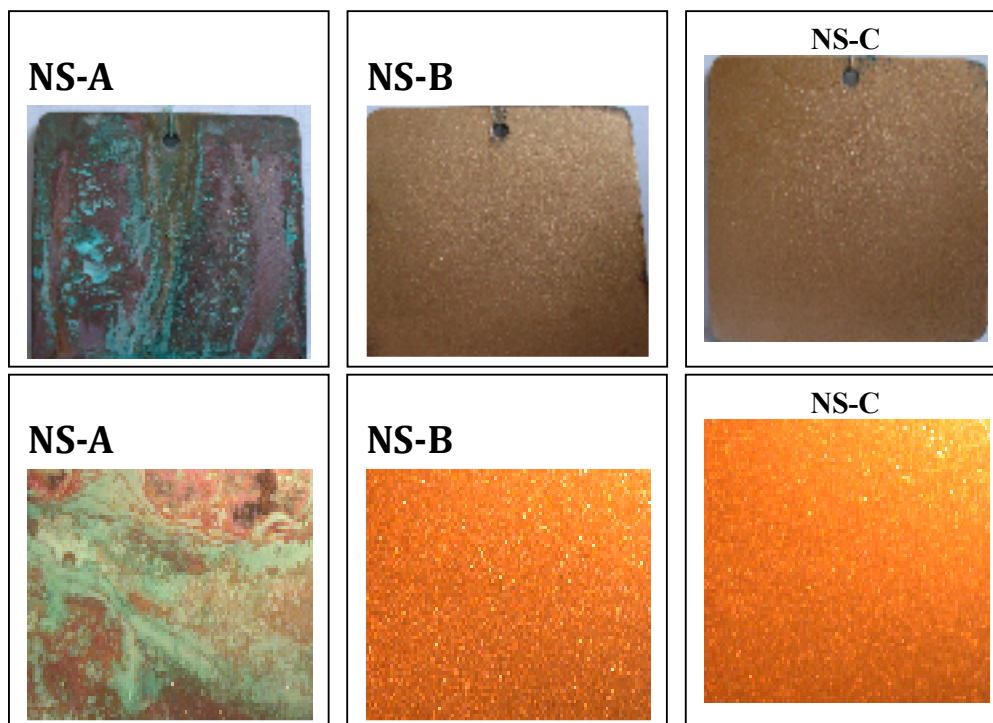


Figura IV.65-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze sem revestimento (A), bronze revestido com Paraloid B-44 (B) e Paraloid B-72 e (C).

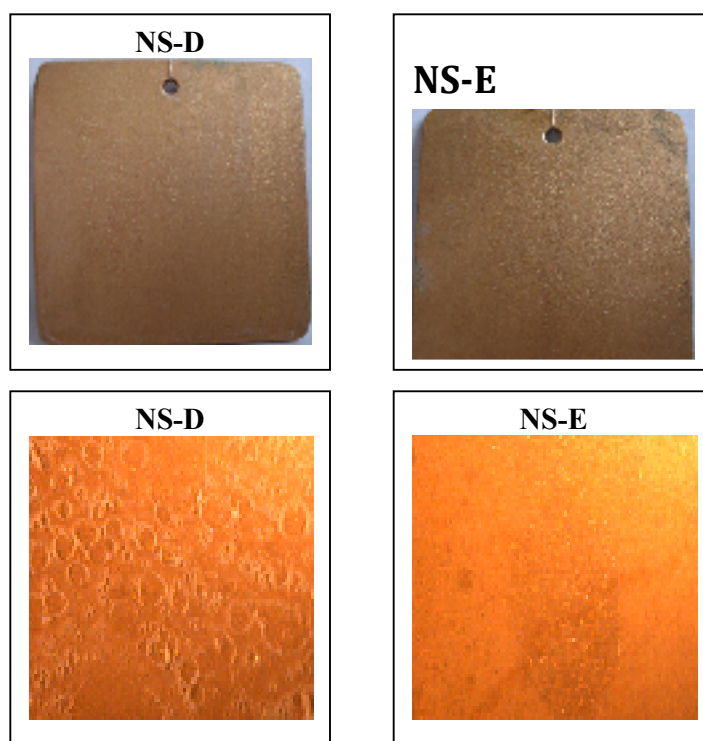


Figura IV.66-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH (D) e bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH (E).

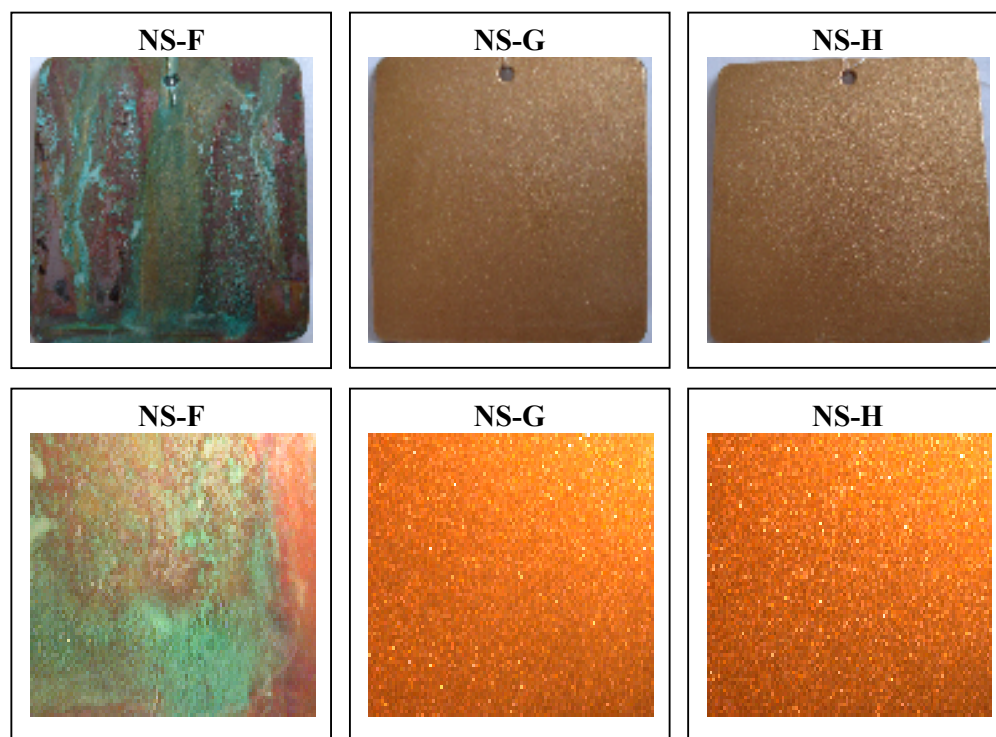


Figura IV.67-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze pré-tratado com BTAH (F), bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-44 (G) e com B-72 (H).

IV.5- ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

Como citado no item III.3.4, os ensaios conduzidos em câmara de ultravioleta consistiram na exposição de amostras de bronze, com e sem revestimento (Tabela III.1), a 8 horas de exposição à radiação ultravioleta, seguido de 4 horas de condensação a 45°C durante 15 dias. Após 48h de exposição, as amostras UV-A (bronze sem revestimento) e UV-B (bronze revestido com Paraloid B-44) apresentaram gradual escurecimento da superfície, seguida da formação de produto de corrosão marrom, o qual não foi identificado por difração de raios-X, provavelmente por ser de baixa espessura. Em relação às demais amostras ensaiadas, apenas as revestidas com Paraloid + BTAH (UV-D e UV-E) apresentaram sinais de degradação, enquanto foi verificado nas amostras pré-tratadas UV-F, UV-G e UV-H manchas na superfície.

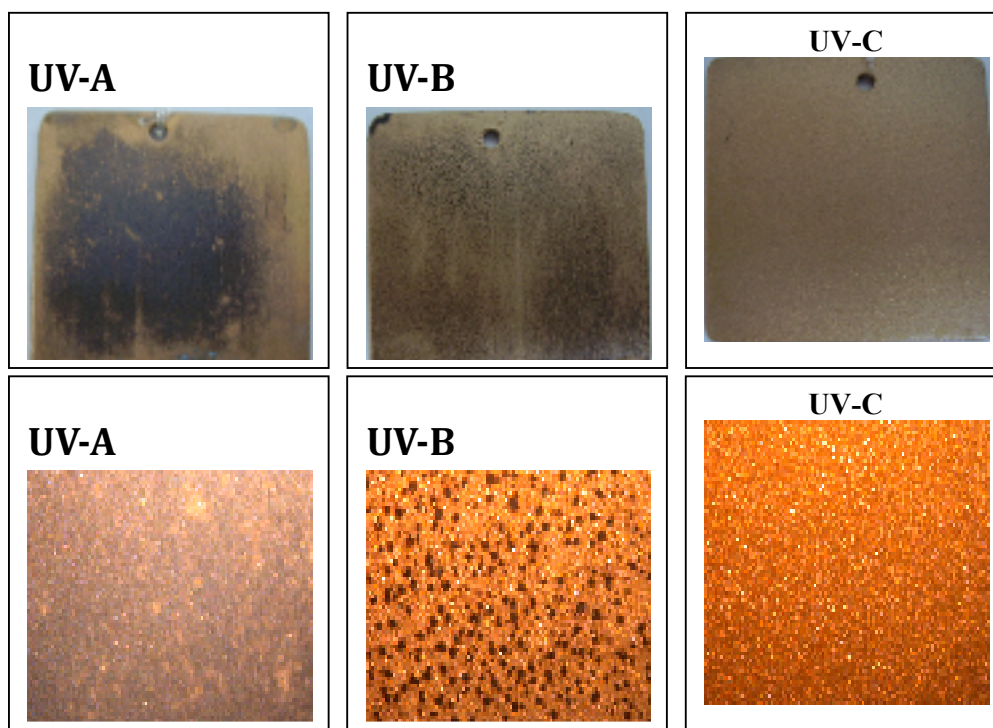


Figura IV.68-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze sem revestimento (A), bronze revestido com Paraloid B-44 (B) e Paraloid B-72 e (C).

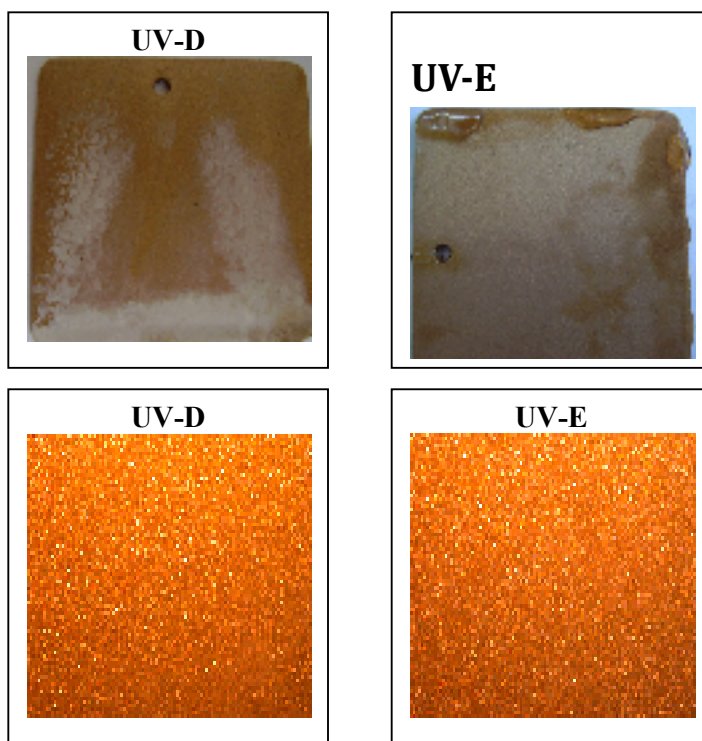


Figura IV.69-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH (D) e bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH (E).

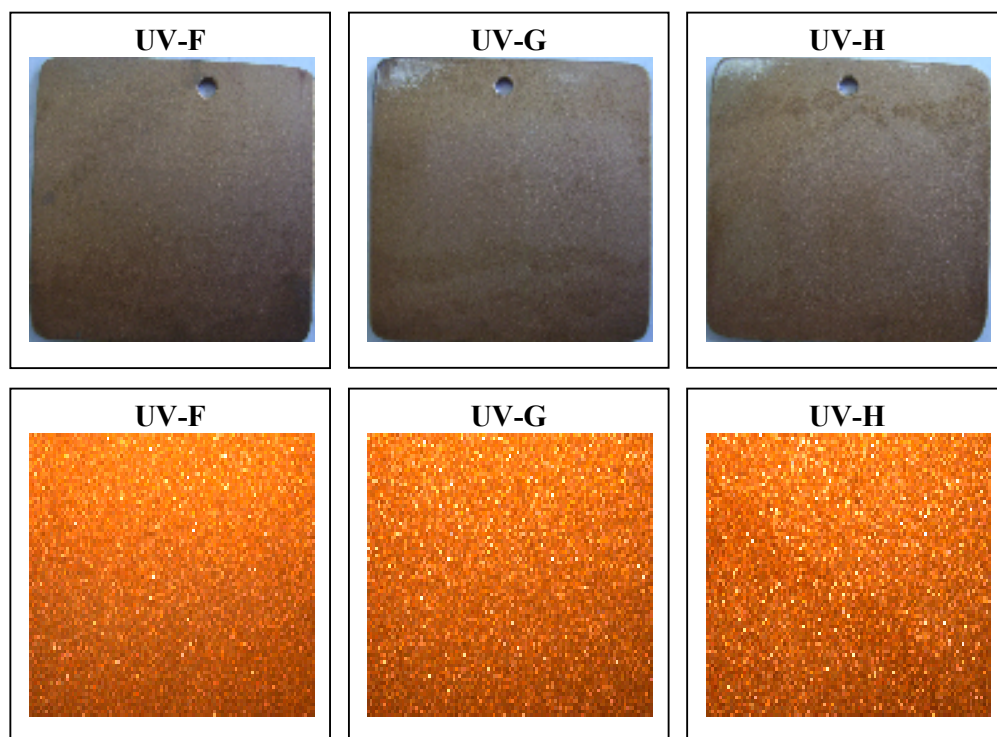


Figura IV.70-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze pré-tratado com BTAH (F), bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-44 (G) e com B-72 (H).

IV.6- ENSAIOS EM CÂMARA DE UMIDADE (CU)

Como citado no item III.3.5, os ensaios conduzidos em câmara de umidade consistiram na exposição de amostras de bronze, com e sem revestimento (Tabela III.1), à umidade relativa de aproximadamente 100% durante 1060 horas. Após 48h de exposição, a superfície das amostras CU-A (bronze sem revestimento) e CU-B (bronze revestido com Paraloid B-44) apresentaram gradual escurecimento da superfície, com formação de bolhas na amostra revestida. Após 7 dias, esse comportamento aumentou nas duas amostras, ao qual seguiu-se a formação de uma camada de produtos de corrosão marrom, identificados como tenorita (CuO) e cuprita (Cu_2O). Com exceção da amostra CU-F (bronze pré-tratado com BTAH), as demais amostras revestidas apresentaram alterações no decorrer do ensaio, tornando-se esbranquiçadas. Esses indícios de degradação foram também verificados através da inspeção microscópica, onde observou-se a presença de bolhas nos revestimentos das amostras e CU-C e CU-G ao final dos ensaios. O grau de empolamento foi classificado ao término dos experimentos como d5/t4 (CU-B), d3/t4 (CU-C) e d2/t3 (CU-G).

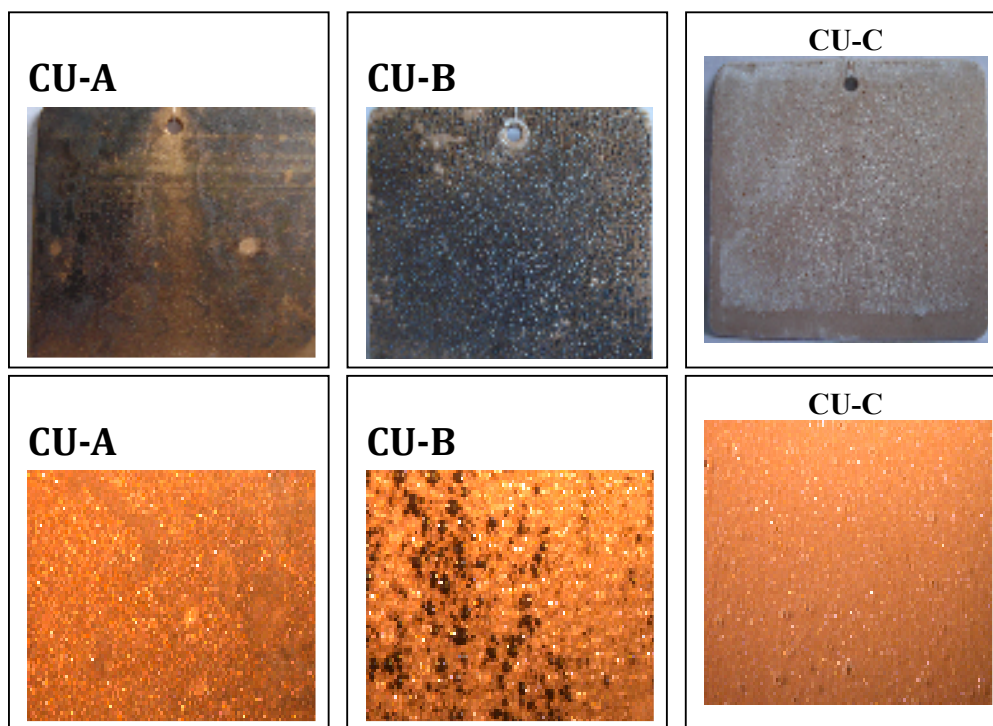


Figura IV.71-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze sem revestimento (A), bronze revestido com Paraloid B-44 (B) e Paraloid B-72 e (C).

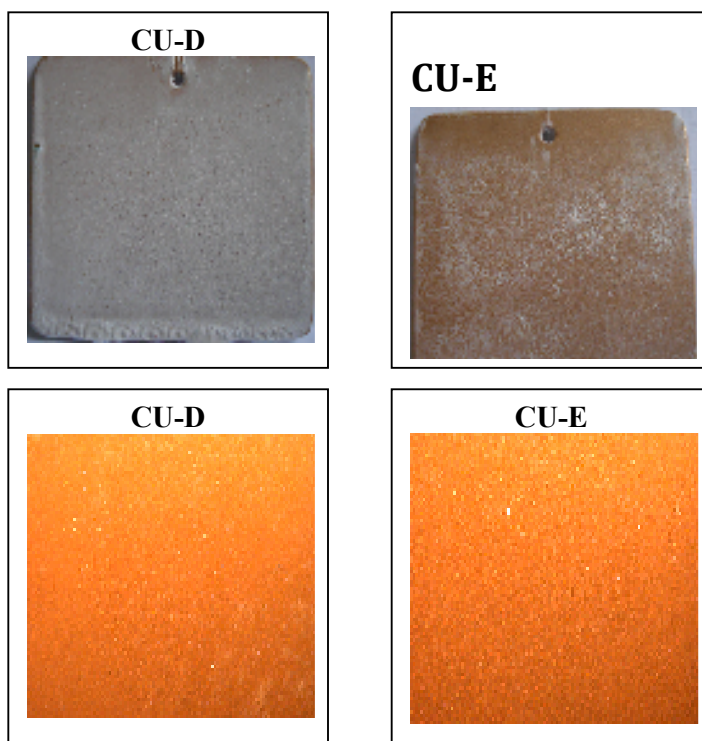


Figura IV.72-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH (D) e bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH (E).

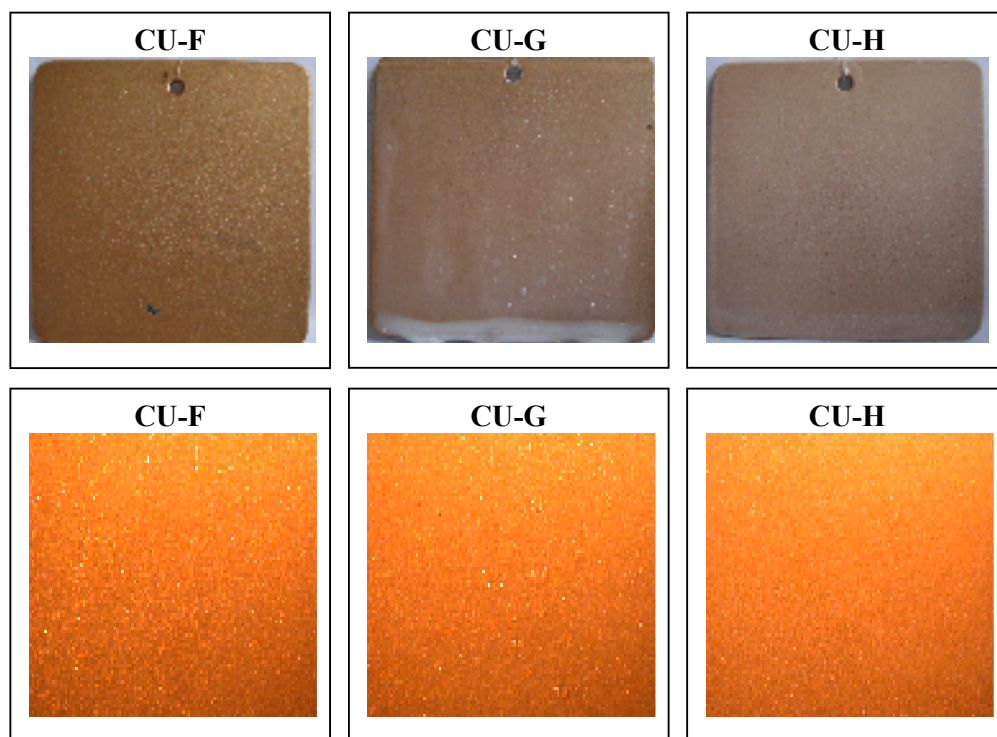


Figura IV.73-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze pré-tratado com BTAH (F), bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-44 (G) e com B-72 (H).

IV.7- ENSAIOS EM CÂMARA DE SO₂ (SO)

Como citado no item III.3.6, os ensaios conduzidos em câmara de SO₂ consistiram na exposição de amostras de bronze, com e sem revestimento (Tabela III.1), ao SO₂ com concentração de 2000 ppm. Após 48h de exposição, observou-se nas amostras SO-A (bronze sem revestimento) e SO-F (bronze pré-tratado com BTAH) escurecimento gradual da superfície e pontos esverdeados. Esse comportamento aumentou nas duas amostras, sendo identificados ao final do ensaio cuprita (Cu₂O) e brocantita (Cu₄(SO₄)(OH)₆) na amostra SO-A e cuprita (Cu₂O) e antlerita (Cu₃(SO₄)(OH)₄) na amostra SO-F. Com exceção da amostra SO-H (bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72), verificou-se nas demais amostras indícios de corrosão sob o revestimento. O grau de empolamento da amostra SO-E (bronze revestido com BTAH + Paraloid B-72) foi classificado ao final do ensaio como d2/t4.

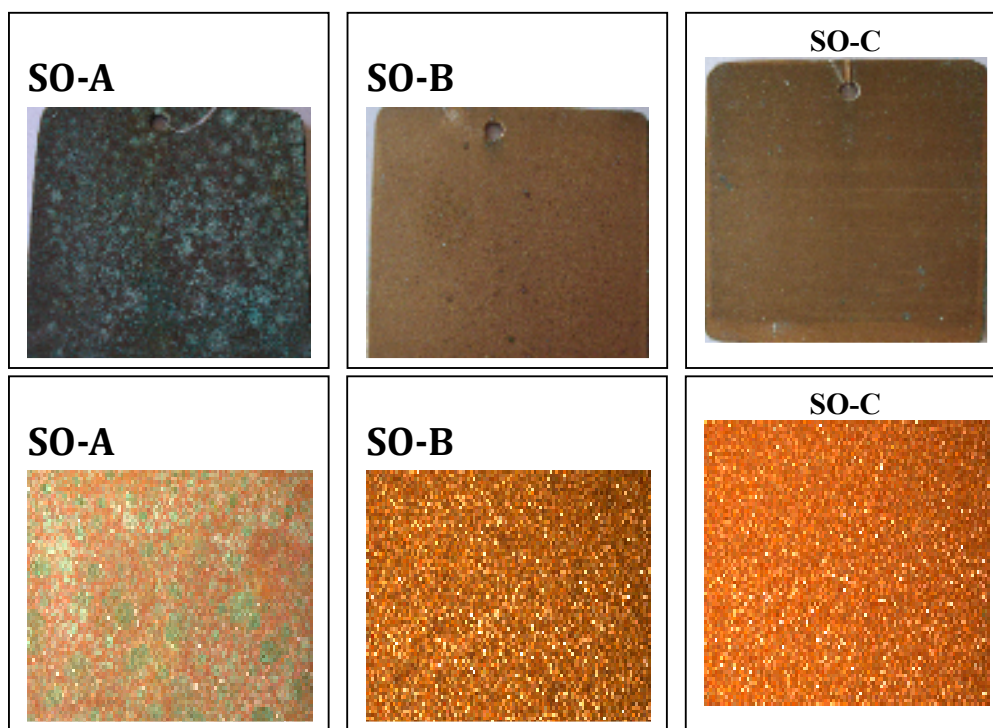


Figura IV.74-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze sem revestimento (A), bronze revestido com Paraloid B-44 (B) e Paraloid B-72 e (C).

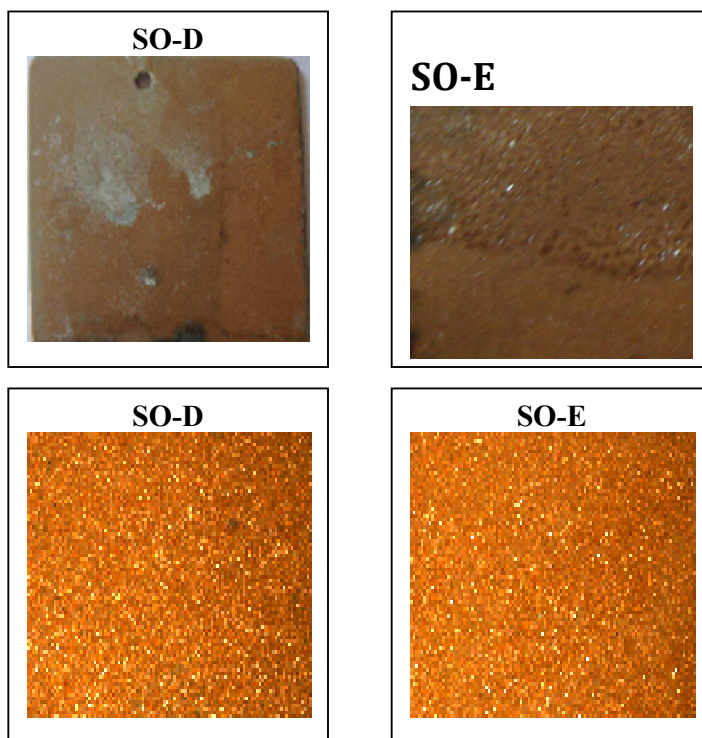


Figura IV.75-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH (D) e bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH (E).

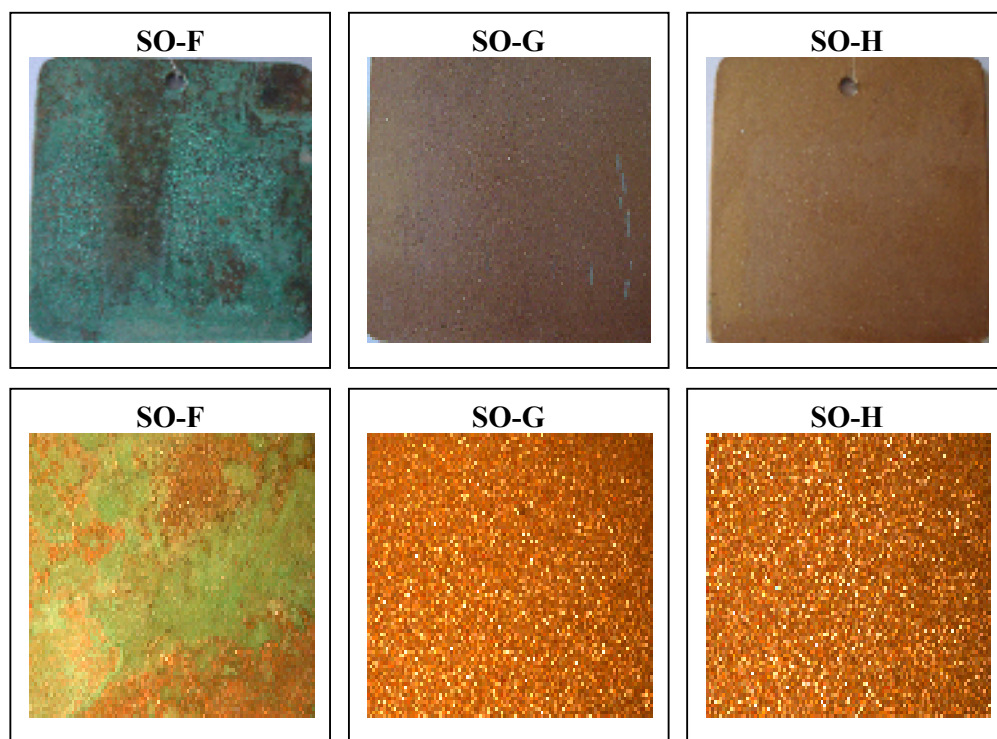


Figura IV.76-Aspecto macroscópico e microscópico: bronze pré-tratado com BTAH (F), bronze pré-tratado com BTAH e revestido com B-44 (G) e com B-72 (H).

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

Este capítulo tem por finalidade discutir os resultados apresentados no capítulo anterior. A discussão dos resultados será apresentada de acordo com os parâmetros avaliados nos sistemas de revestimentos e os respectivos ensaios aos quais foram submetidos. Desse modo, inicialmente serão discutidos os parâmetros pertinentes aos ensaios de imersão-emersão e imersão total, obtidos através de medidas de potencial de circuitos aberto, impedância eletroquímica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Posteriormente serão discutidas a análise macroscópica e formação de produtos de corrosão nos ensaios de névoa salina, exposição à radiação ultravioleta, além de ensaios em câmara de SO₂ e de umidade.

Segundo Ferrari *et al* [58], um revestimento orgânico deve funcionar idealmente como uma barreira física entre o substrato metálico e o ambiente corrosivo. Sabe-se que, na prática, estas propriedades de barreira são limitadas, pois todo revestimento orgânico tem a capacidade de absorver o eletrólito que pode conter oxigênio e íons agressivos (como Cl⁻). As três principais etapas do mecanismo de controle da corrosão através de revestimentos orgânicos são [59]:

(1) O revestimento age como uma barreira, retardando a difusão de espécies agressivas através da interface metal/revestimento; alguns filmes são permeáveis à água e ao oxigênio de modo que eles não podem inibir a corrosão (reação catódica), mas em geral o revestimento orgânico apresenta elevada resistência do eletrólito, a qual impede o fluxo de íons entre as áreas anódicas e catódicas;

(2) Os inibidores de corrosão incluídos ao revestimento impedem a corrosão do substrato quando espécies agressivas alcançam a interface;

(3) A boa adesão do revestimento é necessária para impedir a corrosão. A proteção à corrosão e a adesão do filme são dois fenômenos relacionados, mas geralmente não é claro se a perda de adesão é consequência do processo de corrosão ou vice-versa.

Entre as várias técnicas empregadas na caracterização de revestimentos orgânicos sobre um substrato metálico, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é que mais vem sendo utilizada, pois através dos resultados fornecidos através da representação em diagramas de Nyquist e Bode podemos extrair importantes parâmetros que avaliam o mecanismo de degradação de um revestimento. Desse modo, o diagrama de impedância pode ser dividido em duas partes:

(1) Alta Frequência: representa as propriedades do revestimento. A parte alta de frequência do diagrama geralmente diminui com o aumento do tempo de imersão, devido ao aumento no número de poros do revestimento.

(2) Média Frequência: representa fenômenos que ocorrem no seio do revestimento.

(3) Baixa Frequência: representa as reações que ocorrem na base dos poros do revestimento, ou seja, a faixa de baixa frequência do diagrama representa o comportamento da interface em termos de propriedades anticorrosivas, em relação à presença de inibidores de corrosão presentes no revestimento.

Nas amostras deste trabalho submetidas à imersão total e imersão-emersão em solução aquosa de NaCl 10^{-2} mol.L⁻¹, diferentes aspectos puderam ser observados, relacionados à presença ou não de revestimento orgânico, ao tipo de revestimento e ao tratamento aplicado.

Para as **amostras de bronze sem revestimento**, como visualizado na Figura IV.1, os potenciais se elevam até aproximadamente +11 mV_{ECS} em 10 dias de ensaio de imersão total, ocorrendo queda gradativa até o final do experimento. Esta elevação nos valores de potencial está relacionada com a formação dos produtos de corrosão identificados na análise de difração de raios-X (Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$). Não se observou diferenças visuais significativas em relação ao aspecto de superfície nos três tempos avaliados, pois, o início da formação dos produtos de corrosão se dá em tempos bem curtos de imersão metálica em meio corrosivo. Os diagramas de Bode de impedância eletroquímica mostram, por outro lado, diferenças nos valores de módulo nas frequências mais baixas (Figura IV.3-Curva A). A maior diferença numérica se encontra entre os períodos de 1 mês e 3 meses de ensaio, muito provavelmente por um aumento na espessura da camada de óxido porosa. Pequena diferença numérica pode ser visualizada entre 1 meses e 5 meses de imersão, onde uma diminuição da porosidade

aliada ao aumento de espessura dos produtos de corrosão desaceleraria os processos faradaicos, estabilizando o módulo de impedância em valor em torno de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Por outro lado, o comportamento verificado nos respectivos diagramas de Nyquist (Anexo B-Figura B.1) pode sugerir a elevada reatividade das amostras sem revestimento no meio, o que já foi corroborado pela inspeção visual. Esta elevada reatividade pode ser também espelhada na elevação dos valores de resistência de polarização (R_p) com o tempo de imersão, observada nos mesmos diagramas de Nyquist. Esta elevação de R_p está muito provavelmente relacionada à formação e espessamento dos produtos de corrosão que funcionam como uma barreira mecânica aos subseqüentes processos corrosivos. Os baixos ângulos de fase, com a presença de dois máximos nos três tempos estudados (Figura IV.3-Curva B) corroboram a discussão de alta reatividade das amostras de bronze sem revestimento neste meio contendo Cl^- .

Conforme apresentado no item IV.2.1.2, a composição dos produtos de corrosão das amostras de bronze sem revestimento, analisada ao final do ensaio, variou significativamente nos ensaios de imersão-emersão e imersão total. Aos 150 dias de ensaio de imersão-emersão, verificou-se a formação de uma camada homogênea de produtos de corrosão, onde foram identificados predominantemente cuprita e traços de paratacamita. De acordo com as medidas de potencial de circuito aberto, observou-se na Figura IV.25 uma queda acentuada nos primeiros 14 dias de ensaio, seguida de um aumento até aproximadamente 50 dias de ensaio ($-140 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) e diminuição gradativa até o final do ensaio. Segundo a inspeção visual, já no primeiro mês notou-se uma camada de produtos de corrosão uniformemente distribuída sobre a superfície da amostra. Desse modo, a formação desses produtos corrobora com os valores de potencial de circuito aberto medidos no final do ensaio de imersão-emersão ($-190 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), os quais se mostraram mais ativos em relação àqueles obtidos no fim do ensaio de imersão total ($-40 \text{ mV}_{\text{ECS}}$). Do ponto de vista termodinâmico, tais medidas indicam que as amostras IE-A apresentam melhores propriedades de resistência à corrosão.

A camada de produtos de corrosão formada nas amostras de bronze sem revestimento é também conhecida como pátina e pode ser quantitativamente definida pela eficiência do seu efeito de barreira, isolando o metal do meio. Estudos realizados

por Rosales *et al.* [60] permitiu concluir que o comportamento de pátinas de cobre depende de sua composição química, assim como do balanço entre propriedades físicas e a composição dos produtos de corrosão. Para que seja caracterizado um comportamento satisfatório das pátinas, uma baixa corrente aliada a elevados potenciais de circuito aberto devem estar presentes. A forma, o tamanho e o arranjo espacial das partículas constituintes afetam a aparente porosidade da pátina, que também diminui com o aumento total da espessura. Desta forma, condições limitantes para a difusão de água, oxigênio e poluentes conduzem a reações de corrosão mais lentas.

As medidas de impedância eletroquímica para as amostras do ensaio de imersão-emersão (Figura IV.27) mostraram um comportamento altamente resistivo em praticamente toda a faixa de frequência para 1 mês de ensaio, corroborado através do baixo ângulo de fase na mesma faixa. Por outro lado, o valor do módulo de impedância diminui gradualmente nos três tempos de ensaio analisados. Esta queda no módulo de impedância pode estar associada à baixa estabilidade do filme formado nesta condição experimental. De fato, a evolução dos ângulos de fase, mostrando dois máximos — o primeiro em torno de 10^2 Hz e o segundo em torno de 10^{-2} Hz — comprovam a ocorrência de dois mecanismos distintos, sendo o primeiro relacionado à diminuição da impedância dos poros do filme corrosivo e o segundo relacionado ao aumento da resistência à transferência de carga muito provavelmente devido ao bloqueio destes poros com produtos de corrosão, como é o caso da cuprita e traços de paratacamita observados através da análise por difração de raios-X. O primeiro mecanismo fica mais evidenciado para 3 meses de ensaio, valor de R_p ligeiramente maior do que para 5 meses de ensaio, enquanto que o segundo mecanismo fica mais evidenciado aos 5 meses de imersão, onde o ângulo de fase se torna maior. Em comparação ao ensaio anterior, onde as amostras foram submetidas à imersão total, os ângulos de fase em imersão-emersão mostram-se mais elevados, o que caracterizaria uma maior estabilidade do metal nesta condição, apesar dos valores do módulo de impedância terem atingido valores finais muito próximos. Portanto, a imersão-emersão caracterizou um filme provavelmente mais fino e relativamente homogêneo e por conta disso, a porosidade tornou-se mais evidenciada levando a um rápido decaimento nos valores de impedância.

Conforme descrito na Tabela III.1 (Capítulo III), neste trabalho também foram avaliados alguns sistemas de revestimentos, cujos resultados serão discutidos a seguir. Desse modo, os ensaios de imersão-emersão e imersão total foram realizados no mesmo período e o primeiro sistema a ser discutido abaixo será o de amostras de bronze revestidas com resinas acrílicas Paraloid B-44 e B-72.

Para as **amostras revestidas com resina acrílica Paraloid B-44**, o comportamento dos potenciais a circuito aberto no ensaio de imersão total (Figura IV.4), mostra uma elevação menos acentuada do que a observada para a amostra sem revestimento, até aproximadamente 20 dias de imersão, seguida de estabilização e decaimento. Esta elevação inicial do potencial de corrosão sugere uma ação oxidante do meio que estaria percolando através da resina, atingindo a superfície metálica, levando a um domínio de estabilidade da cuprita, óxido não-protetor, que contribui para o decaimento do potencial ao fim do período experimental. De fato, após 1 mês de ensaio verificou-se alguns pontos de corrosão espalhados pela superfície metálica, os quais sofreram aumento com o tempo de imersão (Figura IV.5).

Os diagramas de Bode de impedância eletroquímica mostraram-se praticamente inalterados em toda faixa de frequência, sendo medidos valores da ordem de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em baixa frequência. Segundo J.Kittel *et al.* [61], o início da corrosão localizada deve ser induzido por uma imperfeição no revestimento. Desse modo, quando a corrosão inicia na base dos poros ou devido a uma falha no revestimento, isto resulta em uma diminuição brusca da impedância, relacionada ao aumento da condutividade iônica. Este fato pode ser corroborado através do respectivo diagrama de fase observado para este sistema, onde pode ser visualizada uma diminuição do ângulo de fase em alta frequência, o que caracterizaria uma alteração na resistência dos poros do revestimento, que aumenta aos 3 meses de ensaio e sofre ligeira diminuição aos 5 meses. Isto muito provavelmente ocorre através pelo bloqueio inicial sucedido de aumento dos poros, devido aos produtos de corrosão formados desde o início do experimento.

Esta formação de cuprita pode ser acompanhada através dos valores de potencial a circuito aberto, cuja elevação inicial de seus valores conduz o metal ao domínio de estabilidade do referido óxido (Figura II.1). O comportamento oscilante dos ângulos de fase em média frequência pode ser indicativo de atividade presente na interface metal/

revestimento. Apesar disso, os valores do módulo de impedância estabilizam-se em 5 meses em torno de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ou seja, duas ordens de grandeza superior ao bronze sem revestimento.

No ensaio imersão-emersão os elevados valores de módulo de impedância ($\approx 10^7$ – 10^8) são indicativos do efeito barreira da resina Paraloid B-44 nesta condição experimental. Os ângulos de fase mantêm-se elevados em altas frequências, o que corrobora com a inspeção visual, onde não se observou degradação do revestimento, pois a resistência dos poros mantém-se em patamares parecidos. Por conta disso, se observa uma diminuição dos valores de ângulo de fase em baixa frequência com o tempo de imersão, o que sugere uma diminuição da atividade na interface e aumento de atividade na estrutura do revestimento. A resistência de polarização não parece variar com o tempo de imersão ao contrário da resistência à transferência de carga. O fato dos valores de potencial a circuito aberto oscilarem em torno de $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ durante todo o período do experimento pode ser característico do elevado efeito protetor da referida resina devido à baixa porosidade.

Em relação às **amostras revestidas com resina acrílica Paraloid B-72** e submetidas ao ensaio de imersão total, o potencial a circuito aberto (Figura IV.7) mostra uma tendência à estabilização em torno de $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, com exceção de uma elevação do potencial até cerca de -60 mV aos 75 dias de ensaio. Durante o ensaio, as amostras não apresentaram nenhuma alteração visual, o que corrobora os potenciais medidos, pois do ponto de vista termodinâmico temos na maior parte do ensaio valores de potencial na região da imunidade do cobre (Figura II.1).

Observa-se através dos diagramas de Bode uma clara diminuição do módulo de impedância com o tempo de imersão total. Ao fim do experimento (5 meses) o valor do módulo atinge valor em torno de $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que é ligeiramente inferior ao resultado obtido para a resina Paraloid B-44 nas mesmas condições. Isto pode ser corroborado pela diminuição com o tempo das duas constantes de tempo visualizadas na Figura IV.9. A diminuição seguida de aumento da constante de tempo em alta frequência pode indicar um aumento e diminuição, respectivamente, da resistência dos poros. Essa oscilação foi observado para as constantes de tempo em baixa frequência, o que pode sugerir atividade na interface metal / revestimento. Desse modo, o comportamento da

resina Paraloid B-72 em imersão total pode ser resumido com uma tendência à diminuição da resistência dos poros, que facilita a permeação de eletrólito e “satura” o polímero, diminuindo sua propriedade capacitiva e favorecendo a atividade corrosiva na interface. Apesar disso, o tempo total de ensaio não foi suficiente para mostrar a nível macroscópico a degradação do revestimento.

Por outro lado, as amostras revestidas com Paraloid B-72 do ensaio de imersão-emersão apresentaram um aumento gradativo do potencial a circuito aberto, atingindo cerca de $-80 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ao final do ensaio (Figura IV.31). A essa variação de potencial pode ser atribuída a ocorrência de corrosão já no primeiro mês de ensaio, com a formação de produto de corrosão (cuprita) sob o revestimento. Durante o ensaio observou-se a propagação lateral da área inicial corroída, a qual pode ter sido induzida por imperfeições nas bordas da amostra. Os diagramas de Bode de impedância eletroquímica mostram pequena diferença numérica entre os módulos em baixa frequência para os três tempos analisados, ficando em torno de $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em 5 meses de experimento. A formação do produto de corrosão nesta condição experimental seria propiciada por uma diminuição na resistência dos poros da resina, o que pode ser observado através da oscilação dos ângulos de fase (entre 1 e 3 meses) em média/alta frequência. A elevação do ângulo de fase em baixa frequência aos 5 meses de ensaio, pode ser atribuída a uma provável obstrução dos poros que, conseqüentemente, aumenta a resistência à transferência de carga. De fato, aos 5 meses o valor do módulo de impedância em baixa frequência se sofre ligeira diminuição e os valores mais elevados de potencial a circuito aberto a partir de 100 dias de imersão sugerem uma atividade interfacial, com a formação de Cu_2O como mostrado na Figura IV.32.

A segunda parte dessa discussão consistirá na análise dos resultados referentes aos sistemas compostos de resinas acrílicas Paraloid B-44 ou B-72 + inibidor de corrosão benzotriazol (BTAH).

Para as **amostras revestidas com o sistema Paraloid B-44 + BTAH**, o comportamento dos potenciais a circuito aberto no ensaio de imersão total (Figura IV.10), mostra inicialmente uma queda acentuada, seguida de uma tendência à estabilização em torno de $-130 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Após as primeiras horas de imersão a amostra apresentou mudanças no revestimento, o qual se tornou esbranquiçado, permanecendo

desse modo até o final do ensaio (Figura IV.11). Apesar das modificações visualmente observadas no sistema empregado, não foi detectado produto de corrosão no substrato após a remoção do revestimento.

Nos diagramas de Bode de impedância eletroquímica observou-se uma diminuição do módulo entre 1 e 3 meses de ensaio, principalmente na região de alta frequência, a qual está relacionada às propriedades de barreira e resistência de poro (Figura IV.12). Entretanto, após 3 meses não foi verificada variação no valor do módulo de impedância, além do deslocamento da constante de tempo em média frequência para baixa frequência (entre 1 e 5 meses). Essa oscilação nos ângulos de fase e a presença de duas constantes nos no início e final do ensaio podem estar relacionadas a reações de transferência de carga na interface metal/revestimento ou ainda a um fenômeno ocorrente no seio do revestimento capaz de conferir proteção ao metal.

Segundo González *et al.* [62], este comportamento está associado com o efeito do inibidor presente no sistema. A absorção de água que ocorre nas primeiras horas de imersão facilita a dissolução do inibidor na resina, o qual pode agir tanto promovendo a formação de filmes na superfície do metal. Sabe-se ainda que o decréscimo da resistência de poro está relacionado com a entrada de água nos poros do filme, que inicialmente é saturado para então eletrólitos presentes se difundirem. Neste caso, é provável que o inibidor BTAH, uma vez dissolvido, tenha formado um filme passivando a superfície do bronze, corroborando os elevados valores do módulo de impedância (em torno de 10^7 – 10^8), o que caracterizaria ótima proteção. Em comparação à resina Paraloid isenta de BTAH, a estabilidade dos fenômenos relativos à porosidade da mistura parece ser menor, porém pouco variante com o tempo, o que pode justificar a degradação do revestimento e a não ocorrência de processos faradaicos.

No ensaio de imersão-emersão o potencial a circuito aberto para as amostras revestidas com o sistema Paraloid B-44 + BTAH mostra um constante decaimento, atingindo cerca de $-150 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ao final do ensaio (Figura IV.34). A inspeção visual não indicou nenhum indício de deterioração do revestimento, da mesma forma como pôde ser visualizado para a condição sem inibidor.

De acordo com as medidas de impedância eletroquímica a mistura de Paraloid B-44 com BTAH parece conferir boa proteção ao bronze, pois os diagramas de Bode (Figura IV.36) apresentaram um pequeno aumento em baixa frequência ao longo do ensaio, mantendo-se inalterado na região de alta frequência, com módulos de impedância superiores a 10^7 nos 3 tempos de ensaio. Para esta condição experimental o diagrama de fase mostra uma constante de tempo em alta frequência que não varia com o tempo e outra constante de tempo em média/baixa frequência que tende a desaparecer com 5 meses, conferindo um maior caráter resistivo ao revestimento. Observou-se ainda um aumento nos ângulos de fase em média frequência após 1 mês de ensaio, sugerindo uma atividade no revestimento, que pode estar relacionada com menor taxa de saturação da resina e de dissolução do presente inibidor nessas condições experimentais. Isto caracterizaria a elevada resistência de poro e parece indicar o bom desempenho do sistema em questão.

Para as **amostras revestidas com o sistema Paraloid B-72 + BTAH**, o comportamento dos potenciais a circuito aberto no ensaio de imersão total (Figura IV.13), mostra um declínio inicial, seguido de uma tendência à estabilização em torno de $-140 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Do ponto de vista macroscópico, as amostras revestidas com esse sistema apresentaram-se semelhantes àquelas revestidas com o sistema Paraloid B-44 + BTAH, onde desde o início do ensaio a superfície tornou-se esbranquiçada com sinais de degradação da resina.

Nos diagramas de Bode de impedância eletroquímica apresenta valores de módulo em baixa frequência em torno de 10^8 para as amostras retiradas após 1 e 3 meses de imersão, enquanto observa-se um decréscimo significativo para a amostra imersa durante 5 meses, com módulo $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Figura IV.15). Este fato pode ser corroborado pela diminuição do ângulo de fase em média frequência, região relacionada a fenômenos ocorrentes no seio do revestimento. Neste caso, a resina Paraloid B-72 com BTAH mostra um comportamento mais capacitivo do revestimento em médias frequências com apenas 1 mês de imersão total, cuja tendência é desaparecer com o tempo de imersão. Isto poderia ter contribuído para o surgimento de uma constante de tempo em alta frequência relacionada a uma diminuição da resistência dos poros do revestimento que, por sua vez, acelera a permeação do eletrólito e diminui a resistência de transferência de carga. Aqui sugere-se que, inicialmente, algum eletrólito permeou

através do revestimento, o que pode ser corroborado pela inspeção visual e pela queda gradativa de potencial com o tempo. É provável que, devido à baixa espessura do revestimento, o processo de dissolução do inibidor BTAH seja mais rápido que no sistema anterior, justificando o menor valor final de módulo.

No ensaio de imersão-emersão o potencial a circuito aberto para as amostras revestidas com o sistema Paraloid B-72 + BTAH mostra uma queda acentuada, seguida de oscilação entre -115 mV e -170 mV durante o ensaio (Figura IV.37). A partir dos 3 meses de ensaio, observou-se a formação de produto de corrosão marrom na região próxima à haste da amostra, o qual devido estar em pequena quantidade não foi detectado pela difração de raios-X. Os resultados de impedância para a resina Paraloid B-72 com BTAH mostra inicialmente uma estabilização do módulo de impedância até 3 meses em torno de 10^7 , que tende a cair para 10^6 muito provavelmente devido ao aparecimento de produto de corrosão nas borda da amostra. Observa-se em alta frequência diminuição do ângulo de fase após o terceiro mês, enquanto em baixa frequência não se verificou oscilação. Desse modo, a presença do BTAH juntamente à resina parece conferir excelente proteção ao substrato, aumentando a resistência dos poros.

A terceira parte dessa discussão consistirá na análise dos resultados referentes aos sistemas pré-tratados com inibidor de corrosão benzotriazol (BTAH) e revestidos de resinas acrílicas Paraloid B-44 ou B-72.

Para as **amostras pré-tratadas com BTAH**, o potencial a circuito aberto no ensaio de imersão total (Figura IV.16) declina gradativamente, oscilando até o final do experimento em torno de -140 mV_{ECS}. Após as primeiras horas de imersão observou-se pontos esverdeados na superfície da amostra, enquanto a maior área permaneceu com aspecto semelhante ao bronze polido.

Nos diagramas de Bode de impedância eletroquímica (Figura IV.18-Curva A) foi verificada diminuição do módulo em baixa frequência entre 1 e 5 meses, onde foram medidos valores em torno de $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Tal diminuição verificada em baixa frequência corrobora com uma atividade interfacial,

observada na Figura IV.17, evidenciada através de pontos de corrosão espalhados na superfície metálica.

De acordo com Tromans [36], o cobre em presença de BTAH complexa gerando o CuBTA, que é adsorvido formando multicamadas que inibem a corrosão do cobre. O mecanismo de formação desse complexo ocorre pela interação entre BTAH e espécies Cu^+ geradas através de processos anódicos na superfície do cobre. Quando há íons Cl^- presentes no meio há ainda a possibilidade da espécie CuCl_2^- reagir com o BTAH e formar o complexo CuBTA, contribuindo para o processo de passivação. Desse modo, o inibidor BTAH não foi capaz de conferir adequada proteção ao substrato metálico nessas condições experimentais, fator indicado pelos baixos valores de módulo de impedância, em comparação aos resultados na presença de resina e de resina + inibidor. Nas amostras do ensaio imersão-emersão observou-se para a amostra pré-tratada com BTAH grande oscilação dos valores de potencial e queda brusca em aproximadamente 60 dias de ensaio (Figura IV.40), estando estes valores na faixa de estabilidade dos produtos de corrosão encontrados. Esse comportamento pode estar relacionado à formação da camada homogênea de produtos de corrosão a partir de 3 meses, a qual parece ter características protetoras de acordo com os valores de módulo obtidos do diagramas de Bode de impedância eletroquímica (Figura IV.42). Apesar da formação de uma camada de produtos, esta não promoveu o efeito barreira esperado, pois o módulo de impedância diminuiu gradativamente com o tempo de ensaio, resultando aos 5 meses em um valor apenas duas vezes maior que aquele obtido para amostras sem revestimento.

Os fenômenos em médias frequências, observados através dos ângulos de fase, são relacionados à degradação da camada protetora e estão associados paralelamente a uma ampla atividade na interface metal/inibidor. Disso decorre uma diminuição da resistência dos poros seguida de aumento devido provavelmente ao acúmulo de produtos de corrosão, como pode ser visualizado na Figura IV.41. Isto foi corroborado pelo decréscimo do valor do módulo de impedância no final do ensaio, cuja magnitude é semelhante àquela obtida para amostras de bronze sem revestimento (cerca de 10^4), sugerindo que aos 5 meses de ensaio temos uma camada porosa e com baixo caráter protetor.

Na condição de imersão total para o **bronze pré-tratado com inibidor BTAH e posterior aplicação de resina Paraloid B-44** os valores de potencial a circuito aberto mostram inicialmente uma pequena queda seguida de estabilização em torno de -125 mV (Figura IV.19). A inspeção visual revelou a presença de bolhas e degradação do revestimento desde o primeiro mês de ensaio (Figura IV.20). Isso corrobora a oscilação nos valores do módulo de impedância, apesar do caráter protetor do sistema parecer estável (Figura IV.21). Observam-se três regiões importantes no diagrama Bode de ângulo de fase levando-nos a inferir que, das altas para baixas frequências, o revestimento sofreu diminuição na resistência dos poros, facilitando a penetração do eletrólito. Disso resulta a ocorrência de mecanismos degradativos, juntamente ao aparecimento de bolhas, o que pode ser caracterizado pelo súbito aumento do ângulo de fase em médias frequências para 3 meses de experimento. Por outro lado, a região de baixas frequências não é variante, o que pode sugerir a presença de camada inibitiva na superfície, uma vez que não foi observado produto de corrosão durante os experimentos. Da mesma forma que no ensaio de imersão total, os valores de potencial para o bronze revestido com inibidor, sobre o qual se aplicou resina Paraloid B-44, mantêm-se em valores médios atingindo-se a estabilidade do cobre (Figura IV.43). De fato, na Figura IV.44 não foi visualizado produto de corrosão, o que corrobora com os resultados de módulo de impedância em baixa frequência para 5 meses (superior a 10^8). Apesar disso, o diagrama Bode de ângulo de fase mostra intensa atividade em média e alta frequência (Figura IV.45-Curva B). É provável que algum fenômeno no revestimento pode ter dado origem a uma diminuição na resistência dos poros, aumentando a permeação eletrolítica e gerando uma atividade de interface observada pela oscilação dos ângulos de fase em baixa frequência. Apesar da impedância ter caracterizado o sistema desta maneira, o inibidor BTAH demonstrou ser bastante eficiente na proteção do bronze devido aos elevados valores de módulo de impedância ao fim do experimento.

No caso do **bronze pré-tratado com inibidor BTAH e conseqüente aplicação da resina Paraloid B-72** observa-se um comportamento similar à mesma condição sem inibidor, sem a visualização de produtos de corrosão em todo o período de ensaio sobre os corpos-de-prova. Inicialmente, os valores de potencial na presença de uma camada de inibidor apresentaram leve decaimento, seguido de oscilação em torno de -125 mV_{ECS} e estabilização em região de estabilidade do cobre (Figura IV.22). Nos diagramas de Bode de impedância eletroquímica observou-se aos 5 meses valor de módulo mais elevado

que no caso anterior em uma ordem de grandeza (Figura IV.24). Isto pode indicar a existência de uma ação protetora maior provavelmente devida ao inibidor de corrosão aplicado previamente. Um leve indício de comportamento capacitivo em médias frequências para 5 meses de imersão pode sugerir fenômenos ocorrentes no revestimento. Pode ser observada pequena diferença entre os valores de ângulo de fase em baixa frequência, característica de fenômenos de superfície, sobre a qual está adsorvida a camada de BTAH.

Na imersão-emersão do bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72, os módulos de impedância assim como os ângulos de fase em altas frequências mostram um decaimento gradativo de seus valores, principalmente notado após o primeiro mês de ensaio (Figura IV.48). Isto pode ser indicativo de produtos de corrosão conseqüentes de atividade na interface que aumentam a resistência dos poros do revestimento. De fato, os valores de potencial indicam ação oxidante do meio a partir de 60 dias de experimento (Figura IV.46). A impedância por ser uma técnica bastante sensível, neste caso em que apenas em torno das hastes foi detectado produto de corrosão, conseguiu caracterizar este aparecimento. Apesar disso, a inspeção visual dos corpos-de-prova mostra uma boa característica protetiva do conjunto.

A Tabela V.1 apresenta uma comparação entre os valores de módulo de impedância, medidos à frequência 0,01 Hz, obtidos nos ensaios de imersão total e imersão-emersão.

Tabela V.1-Módulos de impedância medidos à frequência 0,01 Hz.

REVESTIMENTOS	IT ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Bronze sem revestimento	$1,35 \times 10^4$	$5,22 \times 10^3$
Bronze revestido com Paraloid B-44	$1,49 \times 10^6$	$3,03 \times 10^7$
Bronze revestido com Paraloid B-72	$2,19 \times 10^5$	$4,67 \times 10^6$
Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH	$6,26 \times 10^6$	$2,03 \times 10^7$
Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH	$3,65 \times 10^6$	$9,96 \times 10^5$
Bronze pré-tratado com BTAH	$9,18 \times 10^4$	$1,09 \times 10^4$
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-44	$2,95 \times 10^6$	$1,92 \times 10^8$
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72	$1,64 \times 10^6$	$1,87 \times 10^6$

Como complemento à tabela anteriormente apresentada, segue abaixo o Quadro V.1, onde são resumidas as principais alterações observadas nesse estudo para os ensaios de imersão total e imersão-emersão.

Quadro V.1-Alterações observadas nos sistemas investigados aos 5 meses de ensaio.

REVESTIMENTOS	IT	IE
Bronze sem revestimento	*	*
Bronze revestido com Paraloid B-44	° / ++	
Bronze revestido com Paraloid B-72		**
Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH	++	
Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH	++	**
Bronze pré-tratado com BTAH	*	*
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-44	° / ++	
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72		

° empolamento; * produto de corrosão sobre o substrato; ** produto de corrosão sob o revestimento; + pouca degradação do revestimento; ++ intensa degradação.

A análise morfológica dos sistemas submetidos a ensaios mais agressivos nesse estudo revelou importantes informações que complementaram as demais técnicas empregadas para investigar o efeito protetor das resinas e/ou inibidor de corrosão sobre as amostras de bronze.

Nas análises realizadas através da **Microscopia Eletrônica de Varredura** nas amostras submetidas ao ensaio de imersão total, observou-se que, apesar das condições experimentais inerentes a este ensaio promoverem uma maior taxa de absorção de água/eletrólito e da inspeção visual ter revelado alterações no aspecto macroscópico das amostras, com exceção da amostra sem revestimento, as demais amostras pré-tratadas e/ou revestidas apresentaram boa aderência ao substrato. Nos ensaios de imersão-emersão a presença do inibidor adicionado à resina ou no pré-tratamento contribuiu para a formação de filmes menos porosos e mais aderentes à superfície do bronze.

Os ensaios acelerados realizados nesse estudo consistiram na exposição das amostras à **névoa salina, radiação ultravioleta, câmara de umidade e câmara de SO₂**. De acordo com Bierwagen *et al.* [63], os testes acelerados provocam a falha no sistema em questão mais rapidamente do que normalmente ocorreria em condições

reais, mas o mecanismo da falha deve ser o mesmo para ambas as condições acelerada e não-acelerada. Desse modo, é previsto o tempo de vida do revestimento em relação às condições normais de uso, pois através do stress imposto ao sistema é possível avaliar sua qualidade para uso em campo. Os ensaios acelerados selecionados para avaliação dos sistemas testados nesse estudo foram desenvolvidos baseando-se no fato de que o eletrólito e oxigênio são necessários para provocar a corrosão na superfície do metal. Considera-se ainda que a elevação da temperatura implica, consequentemente, num maior transporte dessas espécies através do filme e no aumento da taxa de corrosão. Os resultados obtidos nesse estudo podem ser resumidos no Quadro V.2, onde pode ser avaliada a estabilidade de cada sistema frente às condições impostas por cada tipo de ensaio. Como pode ser observado, o ensaio em câmara de umidade, de SO₂ e a exposição à radiação ultravioleta contribuíram mais ativamente para a degradação dos sistemas analisados, enquanto na exposição à névoa salina, apesar da agressividade desse ensaio, as amostras apresentaram maior resistência à corrosão.

Quadro V.2- Inspeção visual das amostras submetidas aos ensaios acelerados.

REVESTIMENTOS	ENSAIOS			
	NS	UV	CU	SO ₂
Bronze sem revestimento	***	***	***	***
Bronze revestido com Paraloid B-44		**	*/***/ ++	***
Bronze revestido com Paraloid B-72			++	**
Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH	*	++	++	++
Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH		++	++	++
Bronze pré-tratado com BTAH	***	+		***
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-44		+	+	**
Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72		+	+	

*empolamento; ** corrosão aparente; *** produto de corrosão sobre o substrato ou sob o revestimento; + pouca degradação do revestimento; ++ intensa degradação.

CAPÍTULO VI CONCLUSÕES

De modo geral, os procedimentos experimentais utilizados se mostraram adequados para o estudo proposto. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados serão apresentadas a seguir:

1- No ensaio de imersão total os sistemas que apresentaram maior resistência à corrosão e à degradação do revestimento foi o das amostras revestidas com resina acrílica Paraloid B-72 e das amostras pré-tratadas com BTAH e posteriormente revestidas com Paraloid B-72.

2- No ensaio de imersão-emersão verificou-se melhor eficiência protetora nos revestimentos à base de resina acrílica Paraloid B-44, com ou sem adição de benzotriazol. O pré-tratamento seguido da aplicação das resinas Paraloid B-44 e B72 resultou em elevados valores de módulos de impedância e nenhum indício de degradação. Isso poderia indicar o bom desempenho desses sistemas protetores, devido também à presença de inibidor benzotriazol na resina ou no pré-tratamento.

3- Nas análises realizadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras submetidas ao ensaio de imersão total, observou-se que, com exceção da amostra sem revestimento, as demais amostras pré-tratadas e/ou revestidas apresentaram boa aderência ao substrato. Nos ensaios de imersão-emersão a presença do inibidor adicionado à resina ou no pré-tratamento contribuiu para a formação de filmes menos porosos e mais aderentes à superfície do bronze.

4- Os ensaios realizados em câmara de umidade, de SO₂ e exposição à radiação ultravioleta contribuíram mais ativamente para a degradação dos sistemas, pois a inspeção visual das amostras revelou uma maior taxa de corrosão para essas condições, enquanto na exposição à névoa salina, apesar da agressividade desse ensaio, as amostras apresentaram maior resistência à corrosão.

5- O benzotriazol aplicado apenas como pré-tratamento apresentou relativa estabilidade, pois as amostras submetidas à imersão total apresentaram sinais de corrosão localizada (pontos esverdeados), enquanto aquelas submetidas à imersão-emersão apresentaram-se após um mês de ensaio com aspecto semelhante às amostras sem revestimentos, as quais foram progressivamente recobertas por uma camada de produtos de corrosão.

6- O emprego do benzotriazol como pré-tratamento e posterior revestimento com resina Paraloid B-72 mostrou-se o sistema com melhor desempenho, devido contribuir com o fator estético e apresentar maior caráter protetor das amostras de bronze nos ensaios de imersão total e de imersão-emersão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como nessa tese foi possível avaliar a eficiência dos revestimentos propostos através de ensaios de laboratório, serão apresentadas a seguir algumas propostas de continuação deste trabalho.

- Avaliar os sistemas investigados através ensaios de campo;
- Estudar a aplicação das resinas Paraloid com ou sem benzotriazol sobre objetos artísticos, aos quais tenha sido aplicada uma camada de pátina artificial;
- Avaliar a eficiência protetora desses revestimentos em ambiente urbano-industrial através de ensaios de campo e de laboratório, a fim de acompanhar a formação dos produtos de corrosão que constituem a pátina formada nesses ambientes;
- Investigar o uso do inibidor de corrosão benzotriazol empregando-se ensaios de campo em ambiente marinho e urbano, além de ensaios de laboratório como exposição à névoa salina, à radiação ultravioleta, câmara de SO₂ e câmara de umidade.
- Realizar um estudo estatístico sobre o efeito da concentração de resina Paraloid e razão água/etanol na proteção de amostras de bronze empregando-se os ensaios anteriores e realizando-se a análise dos produtos formados, bem como análise eletroquímica e morfológica.

METODOLOGIA DE RESTAURAÇÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho empregando o benzotriazol na composição do revestimento ou como pré-tratamento e posterior revestimento com resina acrílica Paraloid mostraram-se uma alternativa para restauração de objetos de bronze. Desse modo, propõe-se a seguinte metodologia de restauração:

- a) Inicialmente, deverá ser realizada uma pesquisa sobre a origem do objeto, bem como sobre as intervenções realizadas;
- b) Para objetos que desde sua criação foram pré-patinados artificialmente, é necessária a limpeza da superfície com materiais e instrumentos apropriados, para que estes não interajam e danifiquem a pátina já formada; no caso de objetos nos quais a pátina será removida, faz-se necessário o jateamento da superfície, para que a mesma esteja limpa e desengordurada para propiciar melhor aderência do revestimento ao substrato.
- c) Em se tratando de peças pequenas, a aplicação do revestimento poderá ser feita por imersão. Entretanto, a depender da dimensão e características do objeto, deverá ser selecionado um método de aplicação, que garanta a maior uniformidade de espessura possível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MORCILLO, M. *et al.* *Corrosion y Protección de Metales en las Atmosfera de IberoAmerica* – Parte I – Mapas de IberoAmerica de Corrosividad Atmosferica (Proyeto MICAT, X.V.I/CYTED), Gráficas Salué, S.A., Madrid, España, 1999.
- [2] AASTRUP, T. *et al.* Experimental in situ studies of cooper exposed to humidified air, *Corrosion Science*, vol. 42, p. 957-967, 2000.
- [3] STRANDBERG, H., LANGER, V., JOHANSSON, L.-G., “Reactions of copper patina compounds-I. Influence of some air pollutants”, *Atmospheric Environment*, vol. 32 (20), p. 3511-3520, 1998.
- [4] PICCIOCHI, R., RAMOS, A.C., MENDONÇA, M.H., FONSECA, I.T.E, “Influence of the environment on the atmospheric corrosion of bronze”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 34, p. 989, 2004.
- [5] POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE International – CEBELCOR, USA, 1974.
- [6] SCOTT, D. *Cooper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*, 1^a edição, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, p.515, 2002.
- [740] BIERWAGEN, G., SHEDLOSKY, T.J., STANEK, K., “Developing ant Testing a New Generation of Protective Coatings for Outdoor Bronze Sculpture”, *Progress in Organic Coatings*, v.48, pp.292-295, 2003.
- [8] BENZEDU, H.R.P, GONÇALVES, R.P., NEIVA, A.C., MELO, H.G., “EIS and Microstructural Characterization of Artificial Nitrate Patina Layers Produced at Room Temperature on Copper and Bronze”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.18, p.54, 2007.
- [9] MORSELLI, L., BERNARDI, E., CHIAVARI, C., BRUNORO, G., “Corrosion of 85-5-5 bronze in natural and synthetic acid rain”, *Applied Physics*, v.79, p.363-367, 2004.
- [10] CHIAVARI, C., COLLEDAN, A., FRIGNANI, A., BRUNORO, G., “Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic castings”, *Material Chemistry and Physics*, v.95, p.252-259, 2006.
- [11] LAGO, D.C.B do. *Estudo da Formação de Produtos de Corrosão em Monumentos de Bronze da Cidade do Rio de Janeiro. Aplicação de Pátinas Artificiais em Restauração*. Orientador: Luiz R. M de Miranda. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2001. 335p. Tese. (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).
- [12] RAMANATHAN, Laugudi V., *Corrosão e seu Controle*, Hemus Editora Ltda, 1999.

[13] FAZENDA, J.R.M, *Tintas e Vernizes-Ciência e Tecnologia*, 3^a ed., Edgard Blucher, 2005.

[14] Página: http://www.lisboa-renovada.net/doc/conservsub/02_colas_consolidantes.pdf (pesquisado em 22/03/2008).

[15] CARRETTI, E., DEI, L., “Caracterização Físico-química de Resinas Poliméricas Acrílicas e Revestimentos para Materiais Porosos de Interesse Artístico”, *Progress in Organic Coatings*, v.49, pp.282-289, 2004.

[16] CHIANTORE, O. *et al*, *Polym.Degrad.Stab.*, v.67, n.3, pp.461-467, 2000, citado por CARRETTI, E., DEI, L., “Caracterização Físico-química de Resinas Poliméricas Acrílicas e Revestimentos para Materiais Porosos de Interesse Artístico”.

[17] LUSKIN, L.S., *Vynil and Diene Monomers*, Part I, 1st ed., vol.I, Wiley/Interscience, New York, pp.105-120, 1970, citado por CARRETTI, E., DEI, L., “Caracterização Físico-química de Resinas Poliméricas Acrílicas e Revestimentos para Materiais Porosos de Interesse Artístico”.

[18] CIABACH, J., *Proceedings of the Symposium of the Resins in Conservation*, Scottish Society for Conservation and Restoration, Edinburgh, p.51, 1982, citado por CARRETTI, E., DEI, L., “Caracterização Físico-química de Resinas Poliméricas Acrílicas e Revestimentos para Materiais Porosos de Interesse Artístico”.

[19] GLASS, J.E., *Technology for Waterborne Coatings*, ACS Symposium Series 663, American Chemical Society, Washington, DC, 1997, citado por CARRETTI, E., DEI, L., “Caracterização Físico-química de Resinas Poliméricas Acrílicas e Revestimentos para Materiais Porosos de Interesse Artístico”.

[20] CAMAIL, M. *et al*, *Polymer* v.39, n.25, pp.3525-3531, 1998, citado por CARRETTI, E., DEI, L., “Caracterização Físico-química de Resinas Poliméricas Acrílicas e Revestimentos para Materiais Porosos de Interesse Artístico”.

[21] BUCHOLZ, F.L. *Chemitech*, v.24, pp.38-43, 1994, citado por CARRETTI, E., DEI, L., “Caracterização Físico-química de Resinas Poliméricas Acrílicas e Revestimentos para Materiais Porosos de Interesse Artístico”.

[22] ROBERTS, R.F., “X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Copper Oxide on Surfaces treated with BTA”, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol.4, pp.273-291, 1974, citado por SEASE, C., “Benzotriazole: a review for conservators”, *Studies in Conservation*, vol.23, pp.78-85, 1978.

[23] COTTON, J.B., “The Control of Surface Reactions on Copper by Means of Organic Reagents”, *Proceedings of the Second International Congress on Metallic Corrosion*, New York, pp.590-596, 1963, citado por SEASE, C., “Benzotriazole: a review for conservators”, *Studies in Conservation*, vol.23, pp.78-85, 1978.

- [24] LE PEN, C., LACABANNE, C., PEBERE, N., “Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy”, *Progress in Organic Coatings*, v.46, p.78, 2003.
- [25] GENTIL, V., *Corrosão*, 3ª ed., Rio de Janeiro, LTC, pp.246-265, 2001.
- [26] LAZZARI, M., CHIANTORE, O., “Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers”, *Polymer*, v.41, p.6447-6455, 2000.
- [27] Página: <http://www.kremer-pigmente.de/spanisch/spbindem04.htm> (pesquisado em 21/03/2008).
- [28] CHIANTORE, O., LAZZARI, M., *Int. J. Polym. Anal. Characterization*, v.2, p.395, 1996.
- [29] CHAPMAN, S., MASON, D., “Literature Review: the use of Paraloid B-72 as a surface consolidant for stained glass”, *JAIC*, v. 42, n. 2, pp. 381-392, 2003.
- [30] DÍAZ, J.R., BERGER, O., “Restauración y Conservación de Metales Arqueológicos Subacuáticos: Plata y Bronce. Objetos provenientes del naufragio del galeón español San Diego”. In: *2º Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais*, Rio de Janeiro-Brasil, 25 a 28 de Julho, p.245, 2005.
- [31] SCOTT, D.A., DODD, L.S., “Examination, conservation and analysis of a gilded Egyptian bronze Osiris”, *Journal of Cultural Heritage*, v.3, p.333-345, 2002.
- [32] KEITH, D.H., CARLIN, W., de BRY, J., “A bronze cannon from La Belle, 1686: its construction, conservation and display”, *The International Journal of Nautical Archaeology*, v.26, n.2, p.144-158, 1997.
- [33] Relatório de Restauração da Fonte dos Amores no Passeio Público- Rio de Janeiro, IPHAN, 2004.
- [34] COTTON, J., SCHOLLES, I., “Benzotriazol and related compounds as corrosion inhibitors for copper”, *British Corrosion Journal*, v.2, pp.1-5, 1967 citado por SCOTT, D. *Cooper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*, 1ª ed, Los Angeles, The Getty Conservation Institute, 515p., 2002.
- [35] AITKEN, J.K, *Product Finish*, v.12, p.90, 1959, citado por WALKER, R., “Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Immersed Copper”, *Corrosion*, v.29, n.7, p.290-296.
- [36] MADSEN, H.B., “A Preliminary Note on the Use of Benzotriazole for Stabilizing Bronze Objects”, *Studies in Conservation*, v.12, n.4, pp.163-166, 1967.
- [37] DUGDALE, J., COTTON, J.B., “An Electrochemical Investigation on the Prevention of Staining of Copper by BTA”, *Corrosion Science*, v.3, pp.69-74, 1963.

- [38] BRUSIC, V. et al, *Journal of Electrochemical Society*, v.138, p.2253, 1991, citado por TROMANS, D., “Aqueous Potential-pH Equilibria in Copper-Benzotriazole Systems”, *Journal of Electrochemical Society*, v.145, n.3, L42, 1998.
- [39] ANGELY, L. et al, “Étude de l’Absorption du BTA sur le Cuivre”, *Metaux Corrosion Ind.*, v.46, pp.409-413, 1971.
- [40] NEZMAMOVA, T.G., et al, “NMR Studies of the Tautomerism of BTA”, *Tetrahedron*, v.25, pp.4667-4670, 1969.
- [41] MORITO, N., SUETAKA, W., “Infrared Reflection Studies of the Oxidation of Copper and Inhibition by Benzotriazole”, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, v.36, pp.1131-1140, 1972.
- [42] EVANS, U.R., *The Corrosion and Oxidation of Metals*, First Supplementary Volume, N.Y, St.Martin’s Press, 1968, citado por WALKER, R., “Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Immersed Copper”, *Corrosion*, v.29, n.7, p.290-296.
- [43] ALTURA, D., NOBE, K., *Corrosion*, v.28, p345, 1972.
- [44] COTTON, J.B., GILES, R.D., *CEBELCOR Corrosion Week*, Brussels, June, 1965, citado por WALKER, R., “Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Immersed Copper”, *Corrosion*, v.29, n.7, p.290-296.
- [45] MANSFELD, F. SMITH, T., PARRY, E.P., *Corrosion*, v.27, p.289, 1971.
- [46] BABIC, R., METIKOS-HUKOVIC, M., “Spectroelectrochemical studies of protective surface films against copper corrosion”, *Thin Solid Films*, v.35, p.88-94, 2000.
- [47] TROMANS, D., “Aqueous Potential-pH Equilibria in Copper-Benzotriazole Systems”, *Journal of Electrochemical Society*, v.145, n.3, L42-45, 1998.
- [48] FALTERMEIER, R.B., “A Corrosion Inhibitor Test for Copper-based Artifacts”, *Studies in Conservation*, v.44, pp.121-128, 1998.
- [49] ACÁN, A.E.C, “La Aplicación de Químicos en la Restauración de Metales”. In: *2º Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais*, Rio de Janeiro-Brasil, 25 a 28 de Julho, pp.43-44, 2005.
- [50] ZYCHERMAN, L.A., VELOZ, N.F., “Conservation of a Monumental Outdoor Bronze Sculpture: Theodore Roosevelt by Paul Manship”, *JAIC*, v.19(1) , Article 4, pp. 24-33, 1979.
- [51] *Norma ASTM D870-92* - Standard for Testing Water Resistance of Coating Using Water Immersion, pp.155-156.

- [52] *Normas NBR 8094* - Material Metálico Revestido e Não-revestido. Corrosão por Exposição à Névoa Salina, pp.1-6.
- [53] *ASTM B117-97*- Standard Practise for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, pp.1-8.
- [54] *Norma ASTM G26-96* - Standard Practise for Operating Light-exposure Apparatus (Xenon-arc Type) with and without Water for Exposure of Nonmetallic Materials, pp.1-10.
- [55] *Norma ASTM D2447-40* - Standard Practise for Testing Water Resistance of Coating in 100% Relative Humidity, pp.1-5.
- [56] *Norma DIN 50018* - Ensaio de materials, elementos de construcción y aparatos. Solicitacion em clima alterno de água de vapor condensado con atmosfera conteniendo bióxido de axufre, pp.1-4.
- [57] *Norma ABTN P-MB-786* - Determinação do grau de empolamento de superficies pintadas, pp.1-6.
- [58] FERRARI, G., de Wit, J. H. W. , der Weijde, D. H. “Organic Coatings” in: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practise*, 2.ed.,Marcel Dekker, New York, p.695, 2002.
- [59] LE PEN, C., LACABANNE, C., PEBERE, N., “Structure of waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method: influence of fillers”, *Progress in Organic Coatings*, v.39, 167, 2000.
- [60] ROSALES, B., VERA, R., MORIENA, G., “Evaluation of the protective properties of natural and artificial patinas on copper. Part I. Patinas formed by immersion”, *Corrosion Science*, v.41, p.644, 1999.
- [61] KITTEL, J., CELATI, N., KEDDAMB, M., TAKENOUTI, H., “Influence of the coating–substrate interactions on the corrosion protection: characterization by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating”, *Progress in Organic Coatings*, v.46, p.138, 2003.
- [62] GONZALEZ, S., SOUTO, R.M., “Materiales y Procesos Electrónicos 1”, P.83-130, 2002, citado por BETHENCOURT, M. *et al*, *Progress in Organic Coatings*, v.47, p.164-168, 2003.
- [63] BIERWAGEN, G., TALLMAN, D., LI, J., HE, L., JEFFCOATE, C. “EIS studies of coated metals in accelerated exposure”, *Progress in Organic Coatings*, v.46, p.149, 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Segue abaixo as siglas utilizadas para identificar os ensaios realizados e os sistemas de revestimentos empregados nas amostras de bronze submetidas à difração de raios-X ao final dos ensaios.

Ensaio:

IE – Ensaios de Imersão-emersão

IT – Ensaios de Imersão Total

NS – Ensaios de Exposição à Névoa Salina

UV – Ensaios de Exposição à Radiação Ultravioleta

CU – Ensaios em Câmara de Umidade

S – Ensaios em Câmara de SO₂

Amostras:

A – Bronze sem revestimento

B – Bronze revestido com Paraloid B-44

C – Bronze revestido com Paraloid B-72

D – Bronze revestido com Paraloid B-44 + BTAH

E – Bronze revestido com Paraloid B-72 + BTAH

F – Bronze pré-tratado com BTAH

G – Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-44

H – Bronze pré-tratado com BTAH e revestido com Paraloid B-72

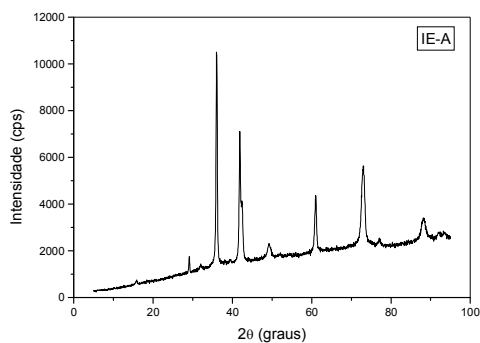


Figura A.1- DRX da amostra IE-A

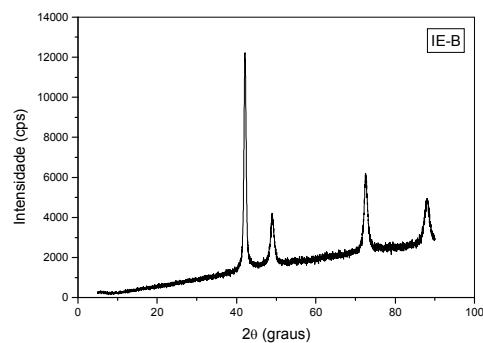


Figura A.2- DRX da amostra IE-B

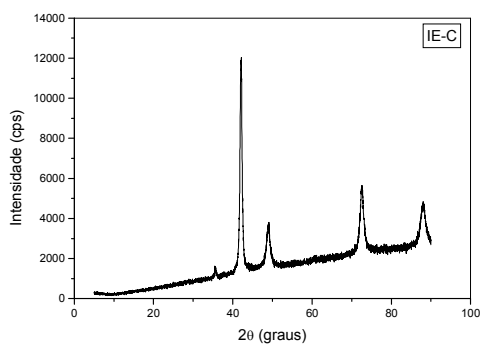


Figura A.3- DRX da amostra IE-C

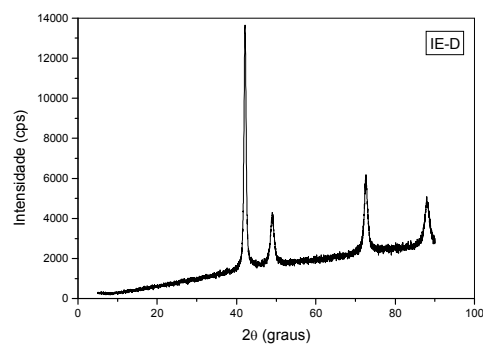


Figura A.4- DRX da amostra IE-D

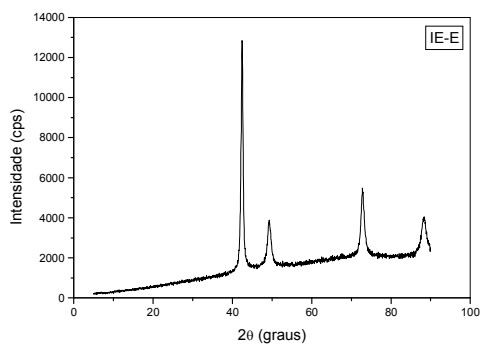


Figura A.5- DRX da amostra IE-E

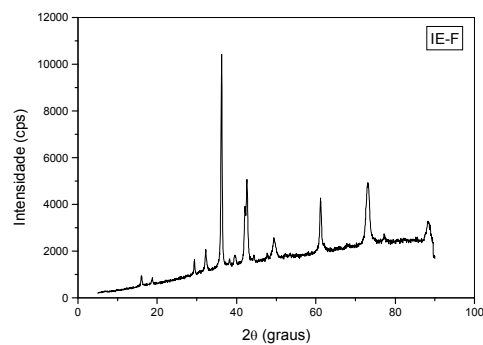


Figura A.6- DRX da amostra IE-F

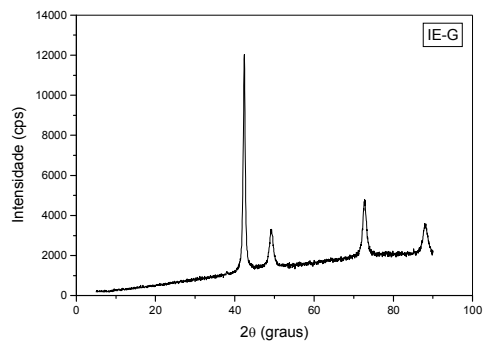


Figura A.7- DRX da amostra IE-G

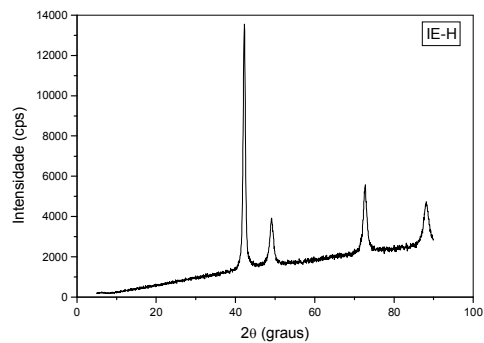


Figura A.8- DRX da amostra IE-H

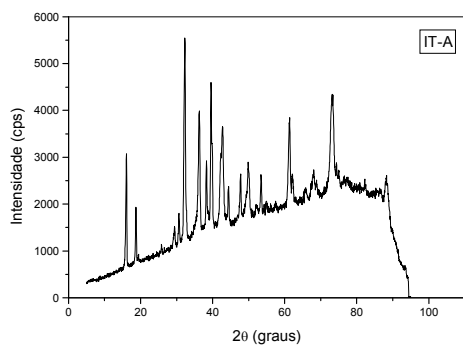


Figura A.9- DRX da amostra IT-A

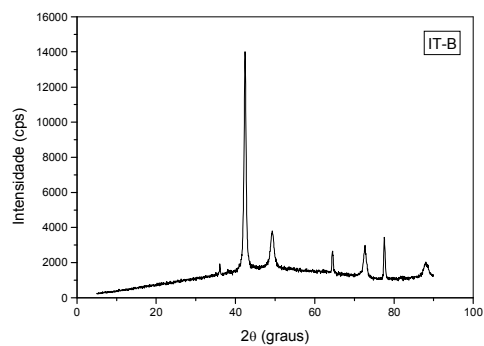


Figura A.10- DRX da amostra IT-B

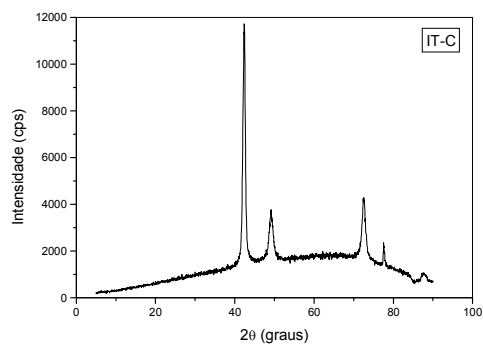


Figura A.11- DRX da amostra IT-C

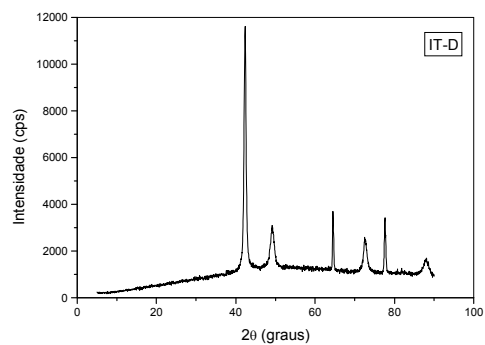


Figura A.12- DRX da amostra IT-D

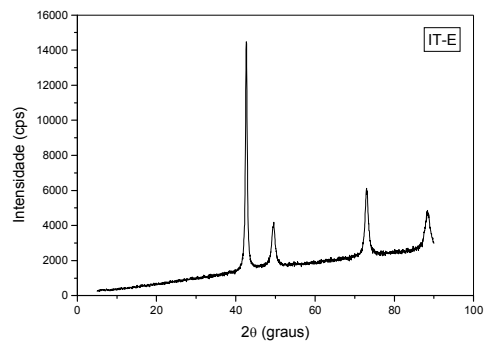


Figura A.13- DRX da amostra IT-E

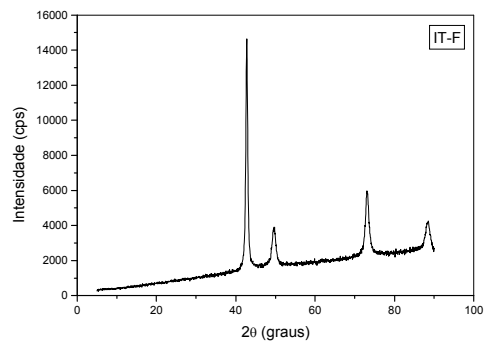


Figura A.14- DRX da amostra IT-F

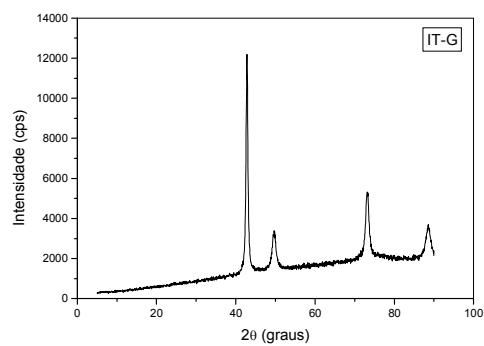


Figura A.15- DRX da amostra IT-G

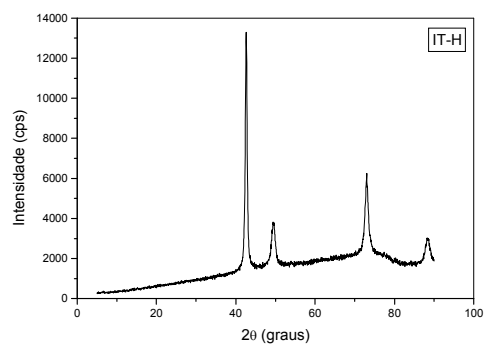


Figura A.16- DRX da amostra IT-H

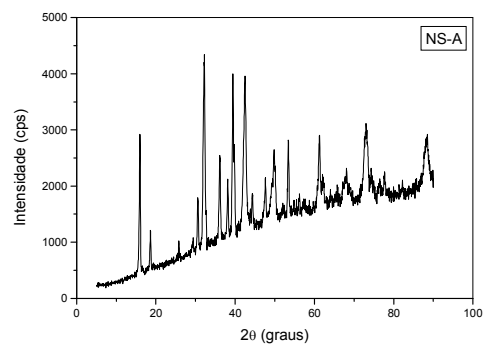


Figura A.17- DRX da amostra NS-A

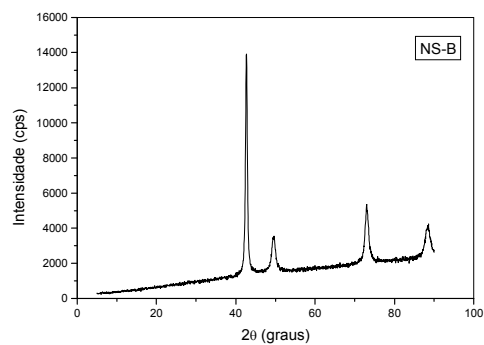


Figura A.18- DRX da amostra NS-B

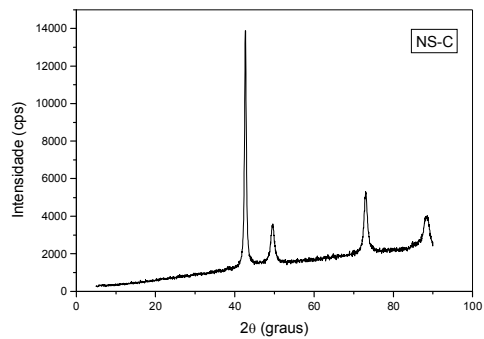


Figura A.19- DRX da amostra NS-C

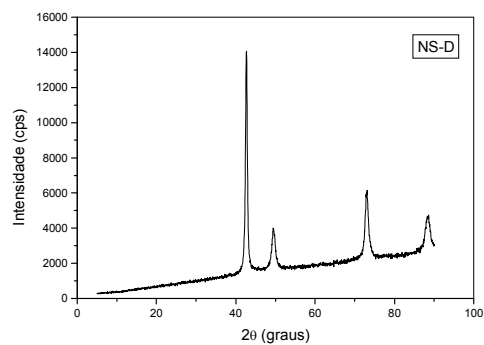


Figura A.20- DRX da amostra NS-D

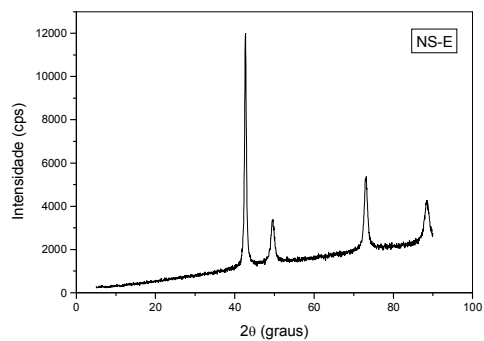


Figura A.21- DRX da amostra NS-E

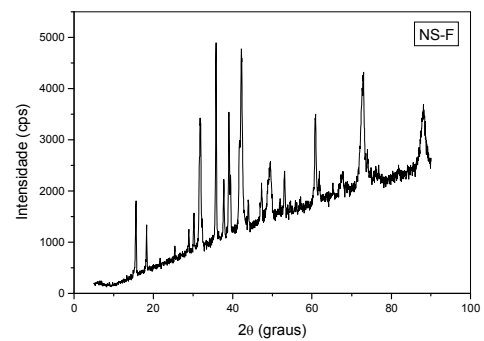


Figura A.22- DRX da amostra NS-F

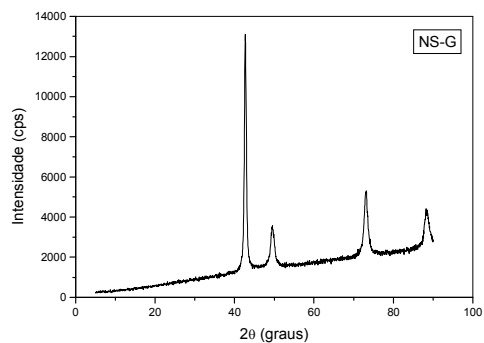


Figura A.23- DRX da amostra NS-G

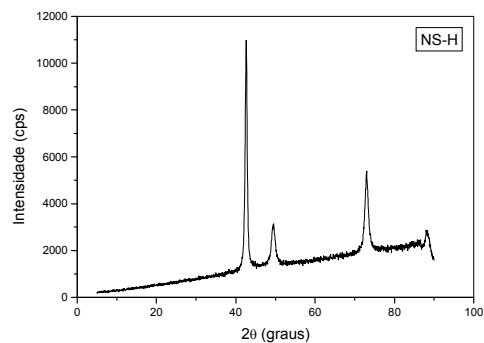


Figura A.24- DRX da amostra NS-H

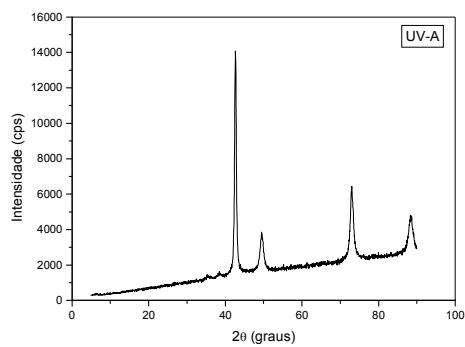


Figura A.25- DRX da amostra UV-A

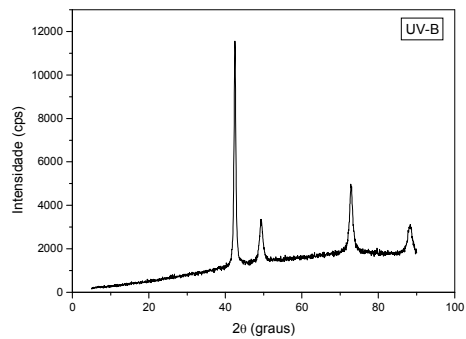


Figura A.26- DRX da amostra UV-B

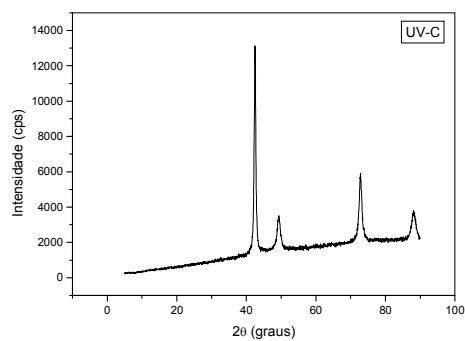


Figura A.27- DRX da amostra UV-C

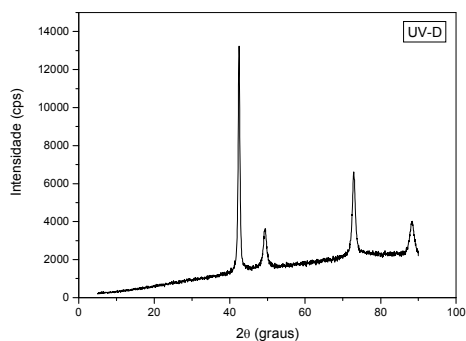


Figura A.28- DRX da amostra UV-D

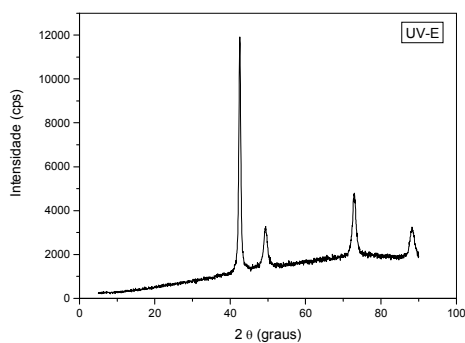


Figura A.29- DRX da amostra UV-E

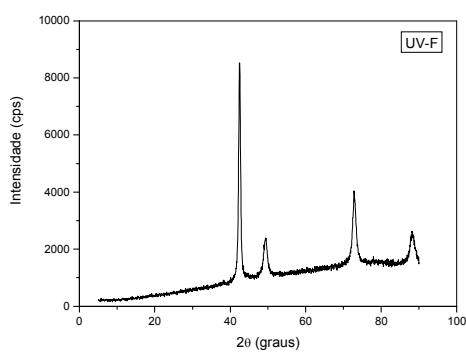


Figura A.30- DRX da amostra UV-F

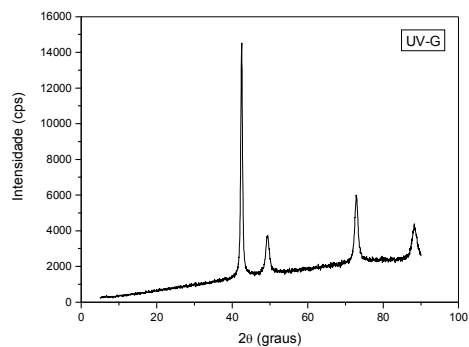


Figura A.31- DRX da amostra UV-G

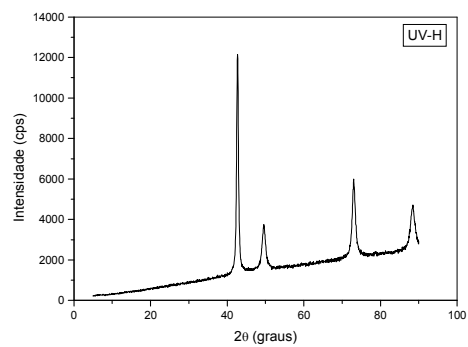


Figura A.32- DRX da amostra UV-H

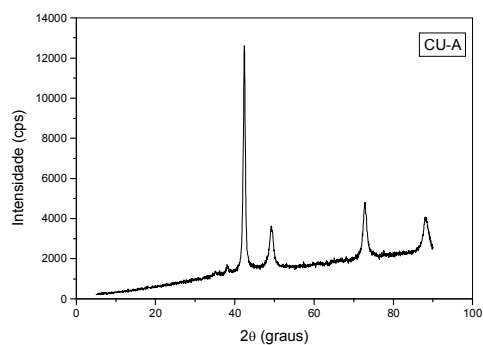


Figura A.33- DRX da amostra CU-A

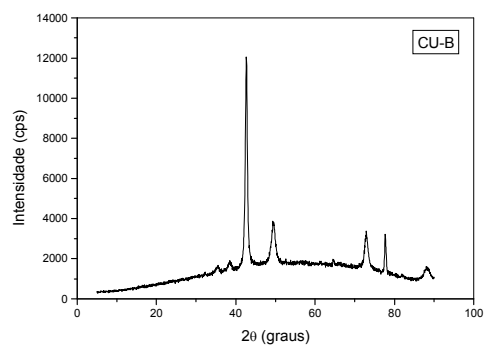


Figura A.34- DRX da amostra CU-B

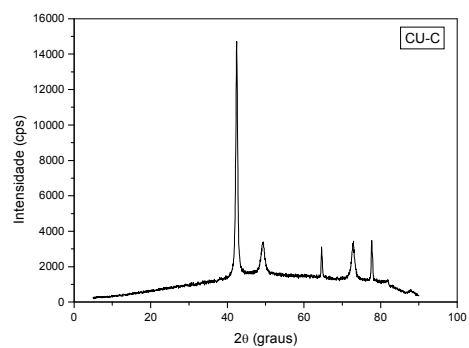


Figura A.35- DRX da amostra CU-C

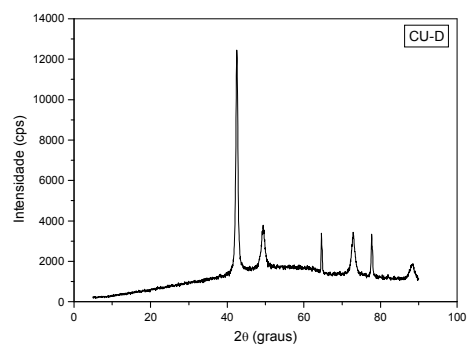


Figura A.36- DRX da amostra CU-D

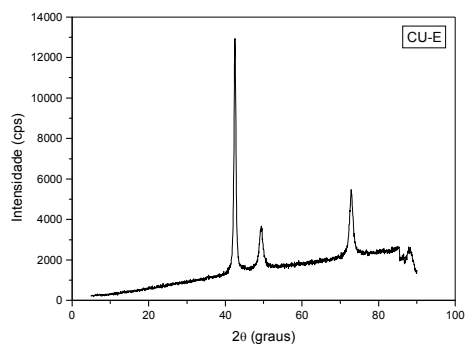


Figura A.37- DRX da amostra CU-E

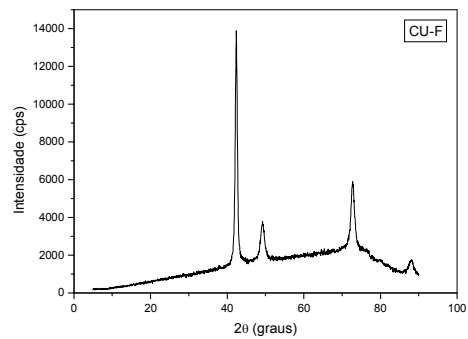


Figura A.38- DRX da amostra CU-F

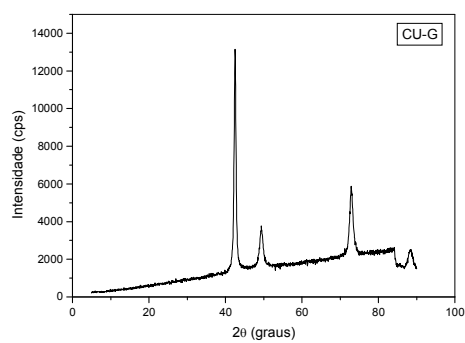


Figura A.39- DRX da amostra CU-G

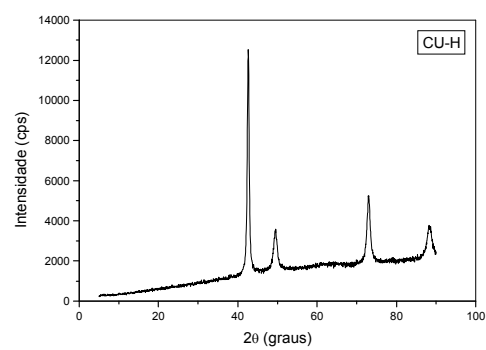


Figura A.40- DRX da amostra CU-H

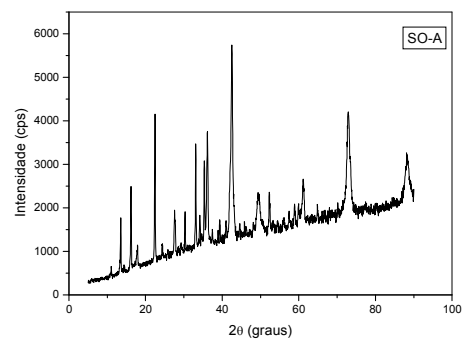


Figura A.41- DRX da amostra SO-A

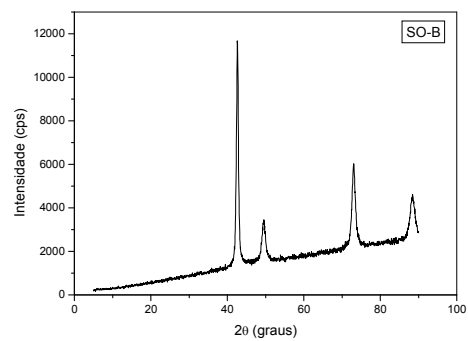


Figura A.42- DRX da amostra SO-B

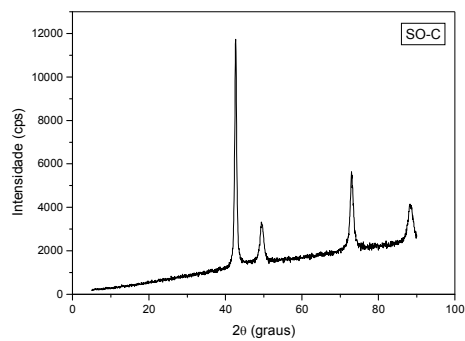


Figura A.43- DRX da amostra SO-C

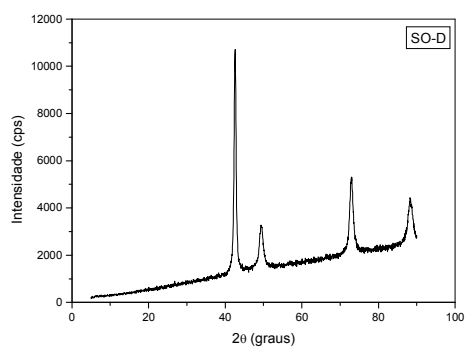


Figura A.44- DRX da amostra SO-D

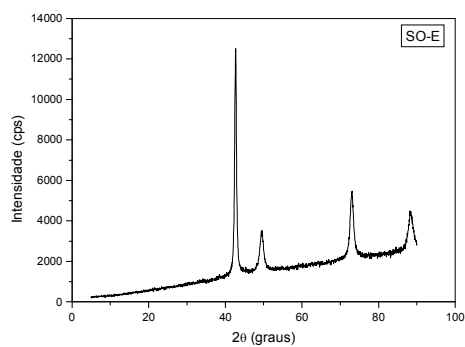


Figura A.45- DRX da amostra SO-E

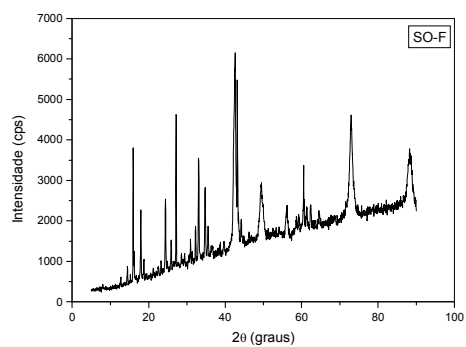


Figura A.46- DRX da amostra SO-F

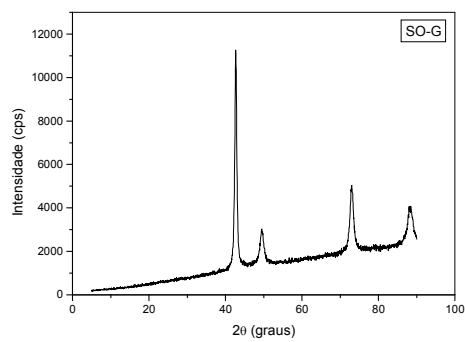


Figura A.47- DRX da amostra SO-G

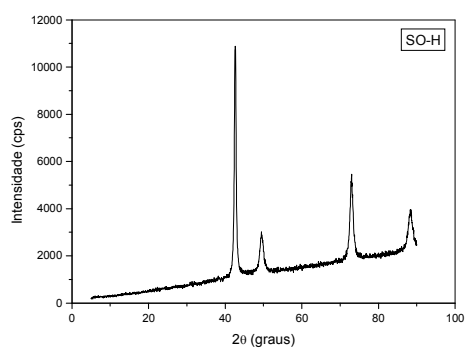


Figura A.48- DRX da amostra SO-H

APÊNDICE B

Seguem abaixo os diagramas de Nyquist referentes aos sistemas de revestimentos empregados nas amostras de bronze submetidas aos ensaios de imersão total e imersão-emersão.

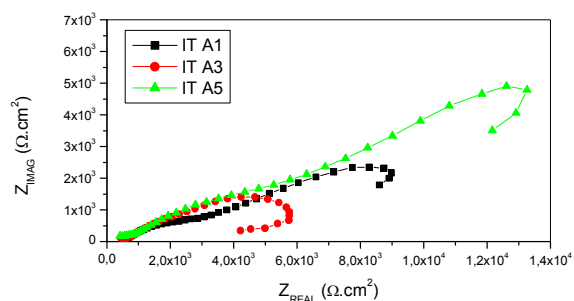


Figura B.1- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze sem revestimento.

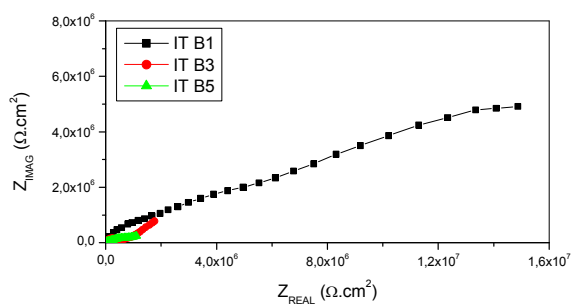


Figura B.2- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-44.

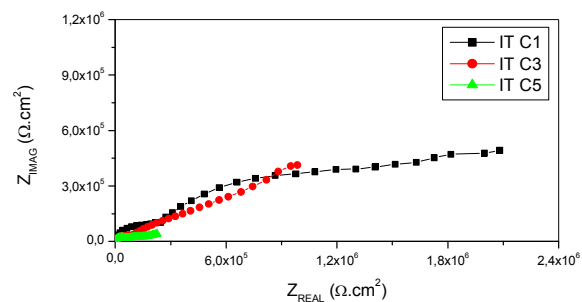


Figura B.3- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-72.

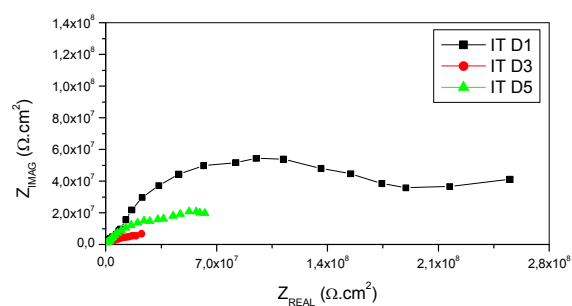


Figura B.4- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-44 + BTAH.

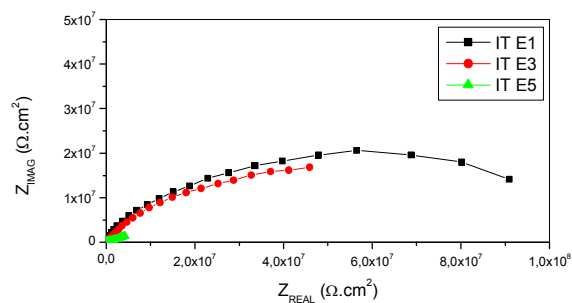


Figura B.5- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-72 + BTAH.

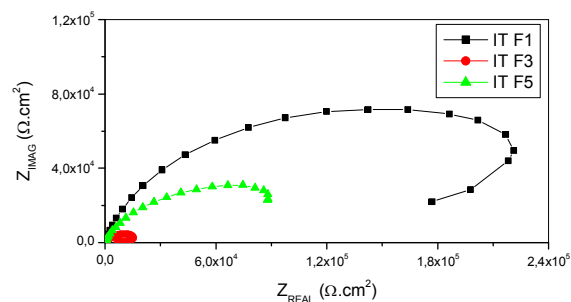


Figura B.6- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze pré-tratado com BTAH.

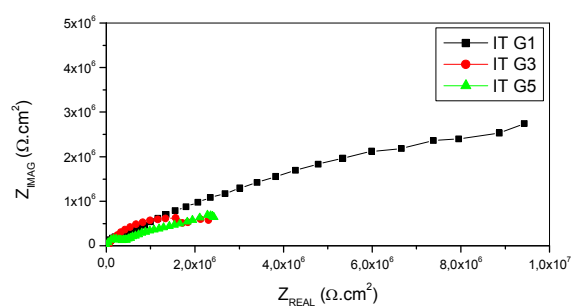


Figura B.7- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina acrílica B-44.

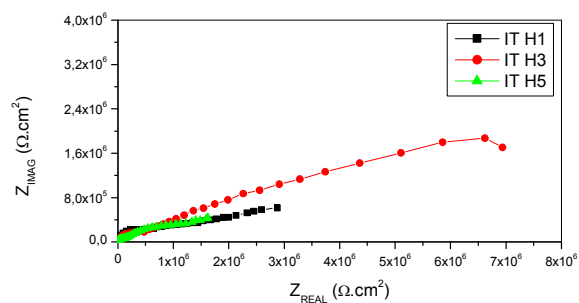


Figura B.8- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão total com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina acrílica B-72.

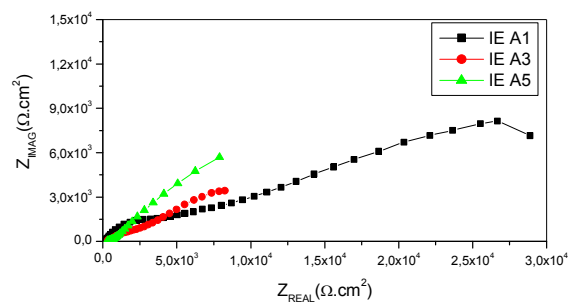


Figura B.9- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze sem revestimento.

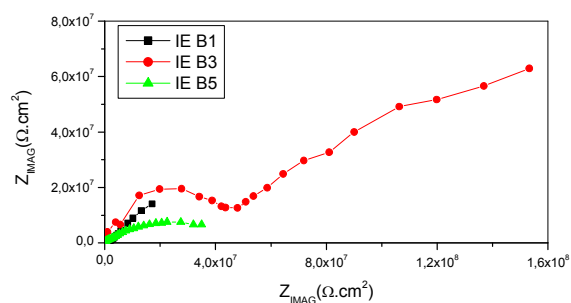


Figura B.10- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-44.

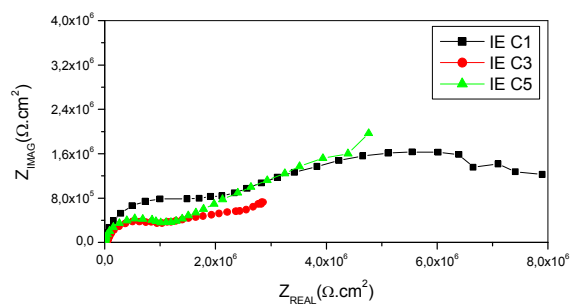


Figura B.11- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-72.

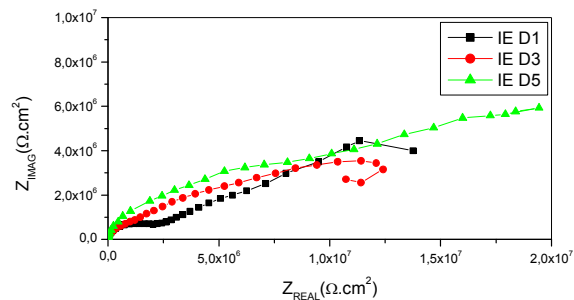


Figura B.12- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-44 + BTAH.

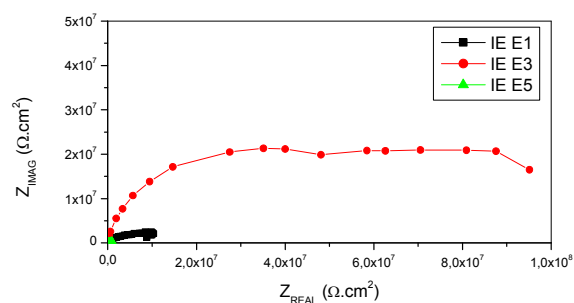


Figura B.13- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze revestido com resina acrílica B-72 + BTAH.

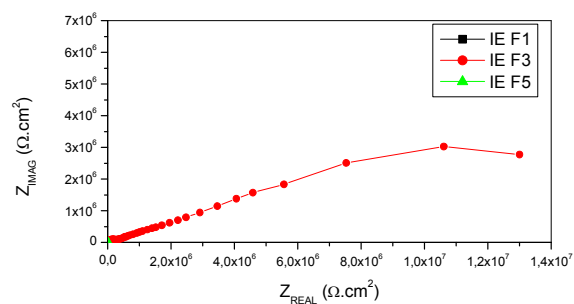


Figura B.14- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze pré-tratado com BTAH.

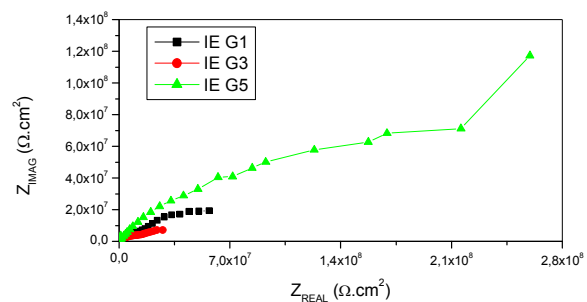


Figura B.15- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-44.

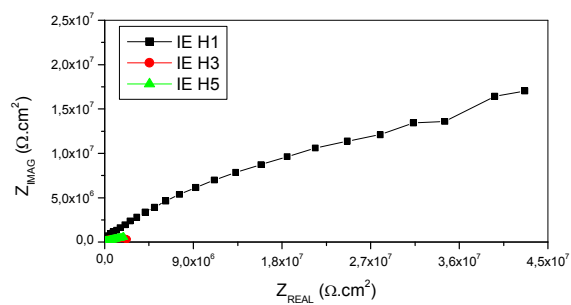


Figura B.16- Diagramas Nyquist obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão com amostras de bronze pré-tratado com BTAH e revestido com resina Paraloid B-72.