

ANÁLISE DE LIGAS E PRODUTOS DE CORROSÃO DE ESCULTURAS AO AR LIVRE DO MONUMENTO DA INDEPENDÊNCIA EM SÃO PAULO POR MEIO DE EDXRF IN SITU E DRX

A. C. Neiva¹, H. G. de Melo¹, L. R. Diegoli², L. B. Lopes¹, R. P. Bendezú Hernández¹

¹ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Av. Prof. Luciano Gualberto, trav. 3, 380, CEP 05508-040, São Paulo, Brazil
{acneiva@usp.br}

² Departamento de Patrimônio Histórico, Secretaria Municipal de Cultura, Prefeitura Municipal de São Paulo
Av. São João, 473, São Paulo, Brazil
{magdie@uol.com.br}

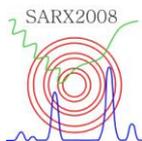
RESUMO

As ligas e produtos de corrosão de algumas das esculturas ao ar livre do Monumento da Independência, em São Paulo, foram analisadas *in-situ* por EDXRF. Algumas amostras de produtos de corrosão foram analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Observou-se uma grande variedade de teores de Sn, Zn e Pb nas ligas, o que em parte foi atribuído a diferenças efetivas nas composições originais dos diversos componentes das diversas esculturas, e em parte foi atribuído a empobrecimento diferencial das ligas como resultado de corrosão seletiva.

INTRODUÇÃO

O Monumento da Independência, em São Paulo, inaugurado no Centenário da Independência, em 1922, possui inúmeras esculturas e painéis de bronze de autoria do escultor italiano Ettore Ximenez, inauguradas quatro anos após o Monumento. No topo do Monumento, fica o conjunto escultórico "Marcha Triunfal do Povo Brasileiro". Nas suas laterais, ficam dois outros conjuntos: "Os Inconfidentes Mineiros de 1789" e "Os Revolucionários Pernambucanos de 1817". No pedestal destes dois conjuntos, ficam, respectivamente, os painéis em baixo relevo "Entrada de D. Pedro na Rua do Carmo" e "Combate de Pirajá". Na parte frontal, fica o painel em alto relevo "Independência ou Morte", que contém inúmeras esculturas. Nos quatro vértices, ficam esculturas de próceres da Independência: José Bonifácio de Andrada e Silva, Diogo de Antônio Feijó, Hipólito da Costa e Joaquim Gonçalves Ledo. Ao lado das escadarias laterais, ficam quatro tigres alados. Ao lado da escadaria posterior, ficam dois leões. Nos quatro vértices, em posição elevada, ficam quatro piras. Uma quinta pira, permanentemente acesa, fica à frente do Monumento.

Com o objetivo de elaborar em futuro próximo um projeto de restauração e uma nova política de preservação para o Monumento, o Departamento de Patrimônio Histórico da Prefeitura do Município de São Paulo está realizando, com apoio do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, um levantamento das condições de conservação destas esculturas. Elas apresentam grandes áreas cobertas por pátinas naturais heterogêneas de cor verde, que se alternam com regiões que ainda apresentam uma pátina artificial — provavelmente original — de cor castanha escura. Em diversos locais observam-se também produtos de corrosão de cor marrom ou alaranjada. Observam-se ainda incrustações de cor branca. Nas esculturas acessíveis ao contacto físico dos visitantes — em especial os tigres alados e os leões, sobre os quais as crianças costumam brincar —, há regiões completamente isentas de qualquer camada de pátina, natural ou artificial, que apresentam, assim, a cor e o brilho da própria liga metálica. Nestas peças, as soldas entre as diferentes partes de cada escultura ficam muito evidentes, assim como a presença de materiais de preenchimento e pinos de fixação. Provavelmente por efeito de corrosão, algumas superfícies apresentam irregularidades, especialmente pequenos furos, com diâmetros da ordem de 1 a 3 mm.



O levantamento envolve a determinação da composição química das ligas e da composição cristalográfica e química dos produtos de corrosão. A composição química está sendo determinada por meio de análises *in situ* com espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), sem retirada de amostras. Com base nestes resultados, determinam-se os locais para retirada de pequenas amostras dos produtos de corrosão, para análise por difração de raios X (DRX). O presente trabalho apresenta os resultados obtidos em uma etapa inicial do estudo, envolvendo alguns conjuntos de esculturas.

Ao longo do texto, iremos nos referir a todas as ligas como “bronzes”, independentemente do teor de Zn encontrado nas análises. Na época da elaboração destas esculturas, grande parte dos bronzes artísticos de qualidade aproximava-se, com algumas variações, da composição clássica 80%Cu, 5%Zn, 5%Sn, 5%Pb (atualmente, utilizam-se também bronzes ao silício, isentos de Pb). É interessante assinalar que, como o zinco é um dos elementos majoritários da liga 80-5-5-5, tecnicamente ela deveria ser considerada um latão, e não um bronze, uma vez que os bronzes são definidos como ligas nas quais o principal elemento de liga *não* é zinco ou níquel [1,2]. A própria Enciclopédia Britânica menciona este fato: “...Statuary bronze, with a tin content of less than 10 percent and an admixture of zinc and lead, is technically a brass...” [3]. Em particular, a liga 80-5-5-5 recebe internacionalmente o código UNS C83600 e é incluída entre os latões vermelhos com chumbo (leaded red brasses) [1,2]. Para estatuária, contudo, o termo “bronze” é consagrado., sendo estendido, há longo tempo, até mesmo a ligas com teores de Zn muito elevados. É o caso, por exemplo, da tabela publicada em 1857 por Benjamin Paul [4], cujos bronzes para estátuas apresentam teores de zinco desde 11,28% (“vermelho extremo”) até 31,56% (“amarelo extremo”).

MATERIAIS E MÉTODOS

O espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado foi desenvolvido no LEC, e consiste de um tubo de raios X e um detector de raios X de energia dispersiva. O tubo, fabricado pela ItaiStructures, tem anodo de W, janela lateral, e permite corrente de até 1,5mA e tensão de até 60kV. O detector, fabricado pela Ketek, é do tipo *Si-drift* e utiliza resfriamento tipo Peltier. Ele está acoplado a um conversor multicanal, também fabricado pela Ketek, com 4096 canais. O sistema é montado em um suporte de duralumínio (Figura 1) e conta com uma *webcam* e com um par de apontadores *laser* que permitem que se posicione o espectrômetro na distância e na posição adequada em relação ao ponto de análise. As áreas dos picos dos espectros obtidos são determinadas por meio do software PyMCA [5]. Para análise quantitativa dos resultados, foi desenvolvido um software que utiliza um modelo de Parâmetros Fundamentais, com constantes de calibração obtidas a partir de amostras-padrão de ligas da mesma família daquelas que se desejam analisar. Para o presente estudo, foram utilizados padrões de ligas de cobre adquiridos do Bureau of Analysed Samples (BAS, Inglaterra) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, São Paulo).

Para as medidas no Monumento, foi utilizada na maioria dos casos uma configuração com feixe incidente e feixe de saída a 45° da superfície a ser analisada, com o detector a 7 mm do ponto de análise. Utilizou-se um colimador de chumbo para o feixe incidente, delimitando uma região de análise com diâmetro de 1,5 mm. A duração da maioria dos ensaios foi de 10 minutos. Um exemplo de espectro obtido é mostrado na Figura 2.

Amostras de produtos de corrosão foram retiradas com bisturi e analisadas em difratômetro com tubo de cobre. As amostras foram montadas sobre um suporte de Si com eixo cristalino levemente inclinado em relação à sua superfície.

Em alguns casos especiais, foram retiradas também amostras das ligas para observação em microscópio eletrônico de varredura. Em regiões corroídas, foram retirados, com bisturi, pequenos pedaços contendo tanto a liga como os produtos de corrosão. Em regiões não-corroídas, foram retirados cavacos resultantes da furação com uma broca de aço de 1 mm de diâmetro. Para a análise destes cavacos por EDXA no microscópio eletrônico de varredura, selecionou-se a parcela obtida a cerca de 2 a 4 mm abaixo da superfície. Não se deu atenção à microestrutura observada, alterada por efeito do processo de furação. A composição química, em princípio, poderia também se alterar por efeito de aquecimento, mas ensaios prévios com bronzes comerciais não mostraram diferenças

significativas de composição dos cavacos. Para estas amostras, a análise química média por EDXA foi feita em áreas em torno de 100 x 100 μm^2 .



Figura 1 – Espectrômetro junto à escultura “José Bonifácio”

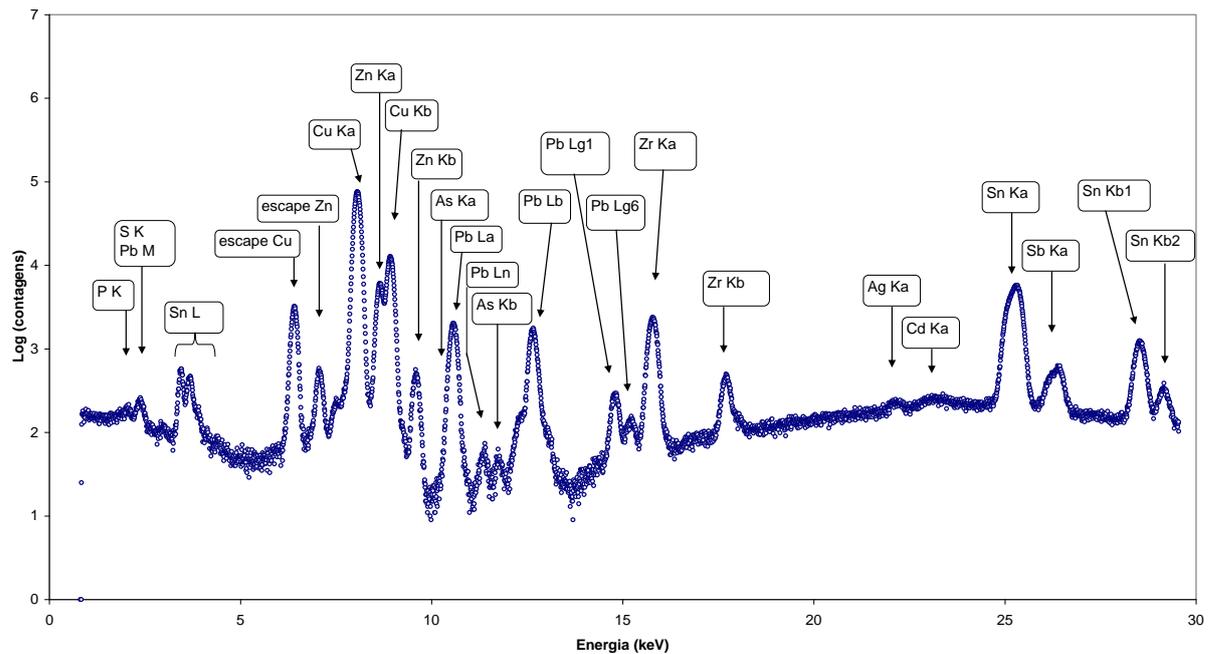
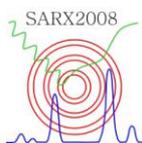


Figura 2 – Espectro típico de um bronze estatuário recoberto por camada de pátina. Os picos de Zr são gerados pelo detector e não correspondem à presença deste elemento na liga.



RESULTADOS

Alguns espectros representativos das ligas em regiões isentas de produtos de corrosão são mostrados na Figura 3. O primeiro espectro foi obtido no conjunto “Os Inconfidentes Mineiros de 1789” e apresenta picos intensos de Cu e Sn, e picos fracos de Pb, As e Ag. Ele não apresenta Zn. O segundo foi obtido na pata dianteira direita, à esquerda de uma solda, de um dos tigres alados (o do lado sudoeste). Ele apresenta picos mais intensos de Sn e Pb que no caso anterior, e pequenos picos de Zn. Destaca-se ainda o pico de Sb. O terceiro foi obtido no mesmo tigre, na região à esquerda da solda da pata direita. Ele apresenta picos bastante mais intensos de Zn e de Pb, além dos elementos presentes nos espectros anteriores. O quarto foi obtido em uma espada do painel “Independência ou Morte” (fundida mais recentemente que o restante das esculturas, para fins de restauração) e apresenta picos extremamente intensos de Zn, além dos picos observados nos espectros anteriores. Seus picos de Sn, Sb e As são mais fracos que nos espectros anteriores. Nestes e em outros espectros aparecem também picos de Fe, Cd, Ni e Ge.

Os teores estimados dos componentes principais, Cu, Zn, Sn e Pb, bem como dos elementos minoritários para os quais também dispúnhamos de constante de calibração em ligas de cobre (Mn, Fe, Ni, As, Ag e Sb), são mostrados na Tabela 1, ordenados segundo o teor de Zn.

Nesta tabela e nas subsequentes, as esculturas são identificadas pelas seguintes siglas: I – Inconfidentes Mineiros, TSO – tigre sudoeste, TNO – tigre noroeste, TNE – tigre nordeste, TSE – tigre sudoeste, JB – José Bonifácio, DF – Diogo Feijó, PI – painel “Independência ou Morte”, PN – pira norte, E – espada. O número que se segue corresponde à posição na escultura.

Como se observa, a maioria dos espectros revela teores significativos de Zn, Sn e Pb, e muitas destas composições podem ser consideradas como variações em torno da composição clássica de bronzes artísticos, 80%Cu, 5%Zn, 5%Sn, 5%Pb. Existe, entretanto, uma grande dispersão de valores, sugerindo que não se deve tomar, a princípio, todas estas composições como representativas das ligas originais. A análise por EDXA em microscópio eletrônico de varredura de cavacos ou pedaços das ligas obtidos em cinco pontos selecionados a partir dos resultados da Tabela 1, com composições muito diferentes entre si, confirma os resultados obtidos e, conseqüentemente, a dispersão dos valores, como mostra a Tabela 2.

Em parte, a dispersão se explica pelo fato de terem sido feitas medidas em diferentes tipos de região das diferentes esculturas. Assim, por exemplo, para uma mesma escultura, há espectros de suas diferentes partes, fundidas separadamente, bem como da região de soldagem entre as mesmas. Há também espectros de eventuais pinos de fixação, e de massas ou ligas de enchimento. Há ainda espectros de peças fundidas mais recentemente, como é o caso já mencionado das espadas do painel frontal. Neste caso particular (espectros 080819ac, 080908ab e 080819ab e 080908aa), observou-se um teor elevado de Zn, acima de 33%, em todos os espectros, tanto os obtidos na superfície como os obtidos no núcleo das peças.

Para as demais esculturas, entretanto, observou-se dispersão de resultados entre espectros obtidos em um mesmo tipo de região, como, por exemplo, entre os espectros 080922ac e 080922ae, ambos obtidos no corpo principal da estátua de José Bonifácio, ou entre 080922aa e 080922ab, ambos obtidos nos pés desta mesma estátua.

Neste caso, a dispersão pode se originar da modificação da composição original devido a corrosão seletiva. Os produtos de corrosão observados apresentam diferentes composições. A Tabela 3 mostra os teores relativos estimados dos metais presentes nestas regiões, como Cu, Zn, Sn, Pb, Mn, Fe, Ni, As, Ag e Sb (para os quais tínhamos constantes de calibração apenas razoavelmente adequadas, obtidas com as ligas-padrão mencionadas e não com óxidos, sulfetos e outros compostos). É importante destacar ainda que estes teores, normalizados para um total de 100%, não representam concentrações reais, mas apenas valores relativos, uma vez que os produtos de corrosão apresentam teores significativos de vários elementos não considerados na estimativa, como S, Cl, P, K, As, Ge, Bi, Ca, Ba, Se e Cd, presentes nos espectros, bem como O, C, H e N, que não são detectados pelo equipamento.

Apenas dois destes espectros, ambos correspondentes a produtos de corrosão de cor marrom, não apresentam Cu como elemento majoritário. O que mais diferencia os demais espectros são os teores

relativos de Fe, Sn, Pb e Zn. Em todos estes espectros, a determinação de S pode apresentar um razoável grau de incerteza, pois as regiões contêm Pb, cujas linhas M se sobrepõem às linhas K do S. Assim, preferiu-se ignorar o S na determinação dos teores relativos.

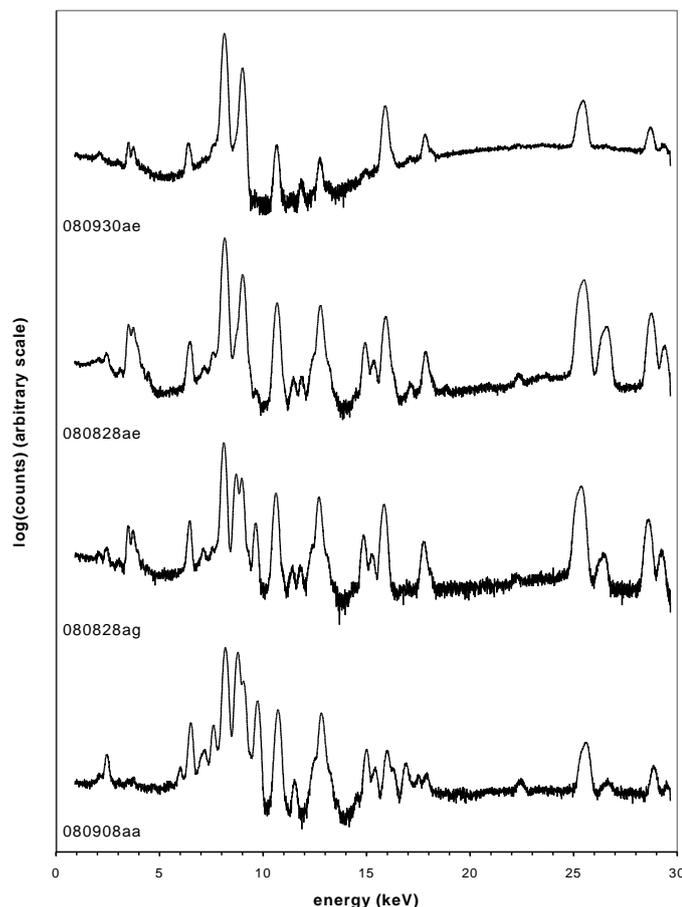


Figura 3 – Espectros de EDXRF de regiões isentas de produtos de corrosão.

A região com um produto marrom-alaranjado (TNO-21) apresenta elevados teores de Zn, Cu, Fe, Pb e Ba, e pequenos teores de Cd e Sn. A região com um produto marrom-escuro (TNO-26) também apresenta elevados teores de Fe, Ba, Zn, Cu e Pb, mas, diferentemente da região anterior, apresenta altos teores de Sn e Sb. Como já mencionado, a terceira região marrom (DF-23) apresenta alto teor de Fe e baixo teor de Cu. As diversas regiões com produto de corrosão verde apresentam composições muito diferentes. Duas delas (TNO-28 e TNO-25), por exemplo, apresentam teores muito baixos de Sn. Três delas, em compensação (DF-22, I-21 e DF-21), apresentam teores relativos acima de 27% Sn. Três delas apresentam teores razoavelmente altos de Pb (TNO-25, TNO-26 e TNO-21).

A Tabela 2 não apresentou os resultados de quatro espectros obtidos nas incrustações brancas já mencionadas, uma vez que seu componente principal é Ca, e uma estimativa quantitativa envolveria grandes desvios, por falta de padrões adequados. Os espectros mostram ainda picos razoavelmente intensos de Zn, Cu e Pb, e picos menores de Fe e P. Os picos de Sn são praticamente nulos.

Estas incrustações, assim como os produtos de corrosão mencionados acima, foram analisadas por difração de raios X. Compostos diversos, como sulfetos, sulfatos e cloretos contendo Cu, Zn, Sn, Fe e Pb foram identificados. A Tabela 4 apresenta uma relação destes compostos.

Tabela 1 – Estimativa das composições de regiões essencialmente metálicas (% em massa)

espectro	local	Cu	Zn	Sn	Pb	Mn	Fe	Ni	As	Ag	Sb
080930ae	I-2	93		6	0.3				0.2	0.3	
080922ad	JB-2	89	0.1	9	0.8		0.1	0.1	0.3	0.5	0.1
080930ad	I-1	93	0.1	6	0.3			0.1	0.2	0.1	0.1
080922ac	JB-1	87	0.1	11	1		0.1		0.4	0.6	0.2
080925ae	DF-6	89	0.2	9			0.1	0.4	0.2	0.5	0.2
080925aa	DF-4	86	0.2	12			0.1	0.3	0.2	0.6	0.2
080925ab	DF-5	88	0.3	10			0.1	0.3	0.1	0.5	0.2
080828ae	DF-1	72	0.4	19	5	0.01	0.3		0.3	0.2	2.0
080922ae	JB-3	83	0.5	14	1	0.01	0.4	0.4	0.3	0.6	0.2
080925af	DF-7	69	1	24	2		2.2	0.2	0.2	1.0	0.4
080922aj	PN-1	92	2	4	1	0.01	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1
080922ak	PN-2	82	3	8	6	0.01	0.9	0.4	0.3	0.1	0.2
080922aa	JB-4	58	3	26	8	0.04	1.3	0.2	0.6	0.5	3.3
080922ah	DF-2	75	3	14	5	0.01	0.5	0.3	0.5	0.3	0.9
080922al	PN-3	84	4	6	5	0.02	0.8	0.5	0.2	0.1	0.2
080930ah	TNO-5	95	4		1		0.1		0.1		
080930aa	DF-8	82	4	8	6	0.01	0.1	0.1	0.2	0.1	0.6
080828aj	TNO-3	94	4	1		0.01	0.1	0.2			0.1
080930aj	TNE-1	95	5								
080922ab	JB-5	65	5	19	7		1.0	0.4	0.5	0.3	1.9
080828ai	TNO-2	68	6	13	10	0.04	0.8	0.2	0.5	0.2	1.4
080828ab	TSO-2	84	6	6	4		0.3	0.1	0.2	0.1	0.2
080828ac	TSO-3	82	6	8	2		0.1		0.2	0.2	0.3
080922ai	DF-3	77	6	13	1	0.02	1.3	0.3	0.3	0.6	0.2
080930ai	TNO-6	92	7				0.9				
080828ad	TSO-4	83	8	6	2		0.4		0.2	0.1	0.2
080922ag	PI-2	85	10	3	1		0.4	0.1	0.2	0.2	0.1
080828af	TSO-6	76	13	6	3	0.06	0.3	0.1	0.3	0.2	0.6
080908ac	TSO-8	83	13	2	2		0.2				
080828ag	TSO-7	59	13	17	9	0.05	1.0		0.7	0.2	0.5
080922af	PI-1	83	13	2	0	0.05	0.9	0.4	0.1	0.3	
080828aa	TSO-1	55	16	16	10	0.01	0.9		0.7	0.4	0.7
080828ak	TNO-4	77	20	1	2			0.1	0.1	0.2	0.1
080828ah	TNO-1	76	22		1	0.14	0.3	0.9		0.1	
080930ab	PI-3	70	25	3	1	0.03	0.4	0.1	0.1		0.1
080930ac	PI-4	68	28	2	1	0.02	0.4	0.1	0.2	0.2	
080819ac	E-2	58	33	1	6	0.02	0.3	0.7	0.2	0.2	0.1
080908ab	E-4	62	34	1	2	0.04	0.5	1.4		0.3	0.1
080819ab	E-1	61	34	1	2	0.03	0.4	0.9		0.3	0.1
080908aa	E-3	50	42	1	5	0.05	0.5	1.0	0.1	0.2	

É interessante assinalar que freqüentemente se observam linhas intensas correspondentes a cobre metálico, com estrutura cúbica de face centrada, que indica que as partículas destes produtos de corrosão carregam consigo material não atacado. Além disso, por vezes convivem no mesmo espectro picos referentes a estruturas cúbicas de face centrada com parâmetros de rede diferentes, um deles próximo ao do cobre puro e outro maior. No espectro do produto de corrosão obtido na posição TNO-28, por exemplo, foram observados parâmetros de rede de 3,61 Å e de 3,67 Å. O primeiro é próximo ao de cobre puro ($a = 3,615\text{Å}$). O outro, 1,6% maior, pode ser atribuído à presença de Sn ou Zn no

reticulado (no presente caso, com base na análise por EDXRF, supõe-se que esteja presente Zn). Um exemplo de expansão de parâmetro de rede é dado por Giuliani et al. [6], que observaram cobre com parâmetros de rede de até 3,6584Å em bronzes históricos com 8,3% Sn.

Observa-se também na Tabela 2 que o produto branco (TNO-22) é composto quase exclusivamente por gipsita, que provavelmente tem origem em sobras dos moldes de fundição que permaneceram no interior das esculturas (ele não seria, portanto, um produto de corrosão, e sim de dissolução e precipitação). Este resultado é coerente com o intenso pico de Ca observado por EDXRF nos diversos depósitos brancos.

Todos os produtos de corrosão, tanto os de cor verde como os de cor marrom, apresentam cuprita (Cu₂O) como um componente importante, e alguns deles apresentam também CuO. Observa-se que os diferentes produtos de corrosão de cor verde apresentam componentes adicionais diferentes. Um deles (TSO-21) apresenta um óxido e um hidróxido de Zn, e quantidades menores de um sulfeto de estanho. Este resultado é coerente com o elevado teor de Zn observado por EDXRF e sugere um processo de corrosão seletiva de Zn nesta região. Outros dois produtos verdes (TNO-28 e DF-22) apresentam quantidades muito menores de compostos de Zn. O quarto produto verde (I-21) não apresenta qualquer composto de Zn.

Tabela 2 – Composição (% em massa) de fragmentos ou cavacos de ligas por EDXA em microscópio eletrônico de varredura

local	espectros correspondentes na Tabela 1	Si	S	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb
TSO-8	080908ac					62.3	32.9	1.16		1.12
P-6	080930ab	0.33	0.06	1.04	0.65	68	24.1	1.53	0.17	3.74
DF-4	080925aa	0.5	0.42			82.6		14.8		
DF-8	080930aa	0.4	0.39	0.48		86	4.4	7.2	0.7	0.47
I-1	080930ad	0.52	0.07	0.41	0.58	88.7	1.03	5.41	0.13	3.13

Tabela 3 – Estimativa das composições em produtos de corrosão ou em regiões cobertas por produtos de corrosão (% em massa, relativa). À direita, elementos presentes nos espectros mas não incluídos no cálculo de concentrações.

espectro	local	cor	Cu	Zn	Sn	Pb	Mn	Fe	Ni	As	Ag	Sb	outros elementos presentes
080930ah	TNO-28	verde	95	3.7		1.1		0.05		0.1			As Ba
080925ag	DF-23	marrom	9	0.3	1	0.2		89.7					Ti
080819ai	TNO-25	verde	62	23	1	14		1				0.1	Ca Ba S Cl P K Co
080819ae	TNO-21	marrom	32	53	0.2	6	0.1	9	0.1			0.01	Ba Cd K Cl Ca P S
080930ag	I-22	castanho	89	1.1	7	0.8		1.3		0.3			Ca S Cl P
080819ak	TNE-21	verde	76	7	9	4		2	0.1	0.3		1	Cd Ca Ba Cl P S
080819aj	TNO-26	marrom	44	12	5	9	0.1	29	0.1			1	Cd Ca Ba Cl P K S
080925ad	DF-22	verde	59	3.8	27	3.5	0.1	4.8	0.2	0.2	1.0	0.4	Ti Cd Sr Se
080930af	I-21	verde	68		28	1.9		0.7	0.1	0.7	0.5	0.5	Cd Bi P
080925ac	DF-21	verde	64	2.1	28	2.9		1.0	0.2	0.2	1.0	0.5	Ge Se Cd P S

Os produtos de cor marrom (DF-23, TNO-21 e TNO-26) apresentam hidróxidos de ferro, o que é coerente com a presença de Fe observada por EDXRF. A origem do Fe provavelmente deve ser atribuída a pinos de aço utilizados para fixação dos moldes durante o processo de fundição, e que tenham permanecido na escultura, ou simplesmente a pinos de aço utilizados para fixação entre as partes da própria escultura. Um deles (TNO-21) apresenta também grande quantidade de ZnO. Outro deles (TNO-26) apresenta o único cloreto identificado por DRX, CuCl. O terceiro (DF-21), por sua vez, apresenta um óxido de estanho.

Tabela 4 – Fases observadas por DRX em produtos de corrosão ou incrustações

	TNO-21 marrom	TNO-22 branco	TNO-26 marrom	TNO-28 verde	TSO-21 verde	I-21 verde	DF-21 marrom	DF-22 verde
CuSO ₄	OK							
Cu ₂ SO ₄			OK			OK		
Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ .H ₂ O	Posnjakita			OK				
Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	Brocantita					OK		
Cu ₂ O	Cuprita	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
CuO			OK		OK			
CuCl			OK					
SnO ₂	Cassiterita					OK	OK	OK
SnSO ₄								OK
Sn ₃ S ₄	OK				OK			OK
FeO(OH) ₂	Goetita		OK					
FeO(OH)		OK					OK	OK
Fe ₂ O ₃	Hematita			OK		OK		OK
ZnO		OK		OK	OK			
Zn(OH) ₂					OK			
ZnOH				OK				
ZnS								OK
Cu (cfc)				OK				
Cu-Zn (cfc)				OK				
PbO				OK				
Fe (ccc)							OK	
Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂	Gipsita	OK						

Como já mencionado, a corrosão seletiva de Sn, evidenciada pela predominância deste elemento em alguns dos produtos de corrosão, pode explicar o baixo teor de Sn observado em alguns dos espectros da Tabela 1. Uma confirmação deste fato é dada pela observação em microscópio eletrônico de varredura de uma partícula de metal agregada a produtos de corrosão de cor verde. As Figuras 3 e 4 mostram micrografias de duas regiões de um fragmento do tigre alado sudoeste, e a Tabela 5 apresenta as análises químicas localizadas obtidas por EDXA. Na primeira micrografia, observa-se a matriz, rica em cobre e zinco, e pobre em estanho (análise nos pontos 3 e 9), e produtos de corrosão intergranulares, em um dos quais (ponto 5) o teor de Zn é cerca de três vezes inferior ao da matriz e o teor de Sn é cerca de cinco vezes superior. Confirma-se assim a hipótese do empobrecimento da liga em Sn como resultado do processo de corrosão. Além disso, a micrografia sugere que o processo de corrosão se inicie pelos contornos de grão. A segunda micrografia mostra uma região maior da camada de produtos de corrosão. Suas análises químicas confirmam a predominância de Sn.

Em outro fragmento (Figuras 5 e 6, e Tabela 6) observa-se também um teor de Sn muito elevado, 61%, cerca de quatro vezes superior ao observado na liga, em um dos produtos de corrosão (ponto 4). Diferentemente do caso anterior, contudo, neste caso tanto a liga como os produtos de corrosão associados são totalmente isentos de Zn. A liga, que apresenta um teor médio de Sn da ordem de 15%, apresenta-se dividida em duas fases, uma minoritária, com 23%Sn, e outra majoritária, com 13%Sn. Na Figura 6 esta divisão em duas fases pode ser observada com maior detalhe. A região mais clara que, com aumento menor, parecia ser homogênea, na realidade é também formada por duas fases (pontos 9 e 10). Esta morfologia sugere que o processo de empobrecimento de Sn se dá através da diminuição volumétrica dos grãos claros (que têm cerca de 25%Sn), até seu total desaparecimento, restando a fase mais escura, com cerca de 14%Sn. Este mecanismo é substancialmente diferente daquele sugerido no outro fragmento, que se iniciava em contornos de grão.

As pequenas regiões brancas observadas em ambas as amostras são compostas por chumbo praticamente puro, como sempre ocorre nas ligas de cobre. As composições mostradas nas Tabelas 5 e 6 para estas regiões não refletem fielmente este fato, uma vez que o volume de cada partícula desta

fase é inferior ao volume de análise do EDXA, fazendo com que os elementos das fases circundantes também sejam representados nos espectros.

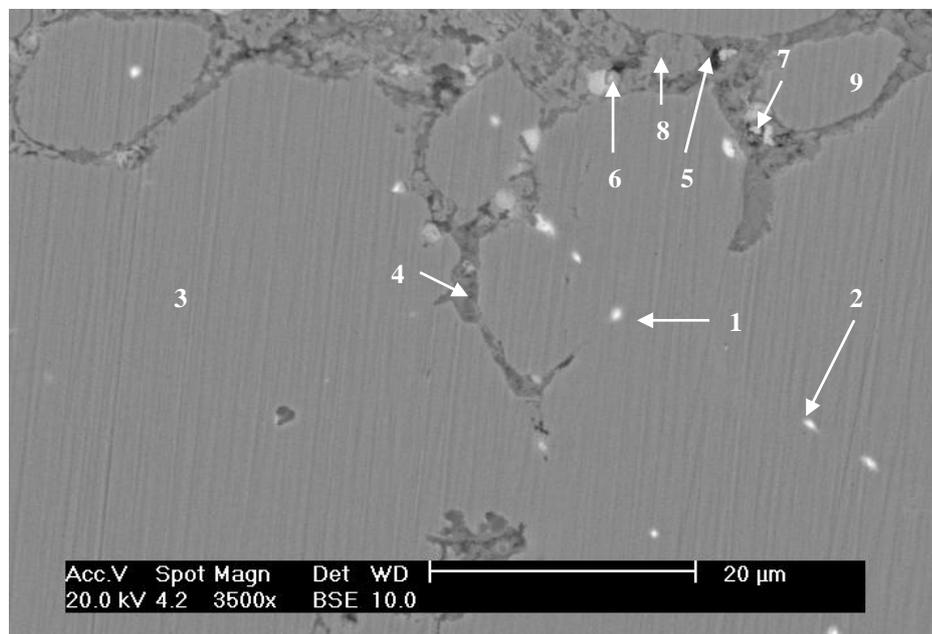


Figura 3 – Imagem de MEV (elétrons retroespalhados) do fragmento obtido no tigre alado sudoeste

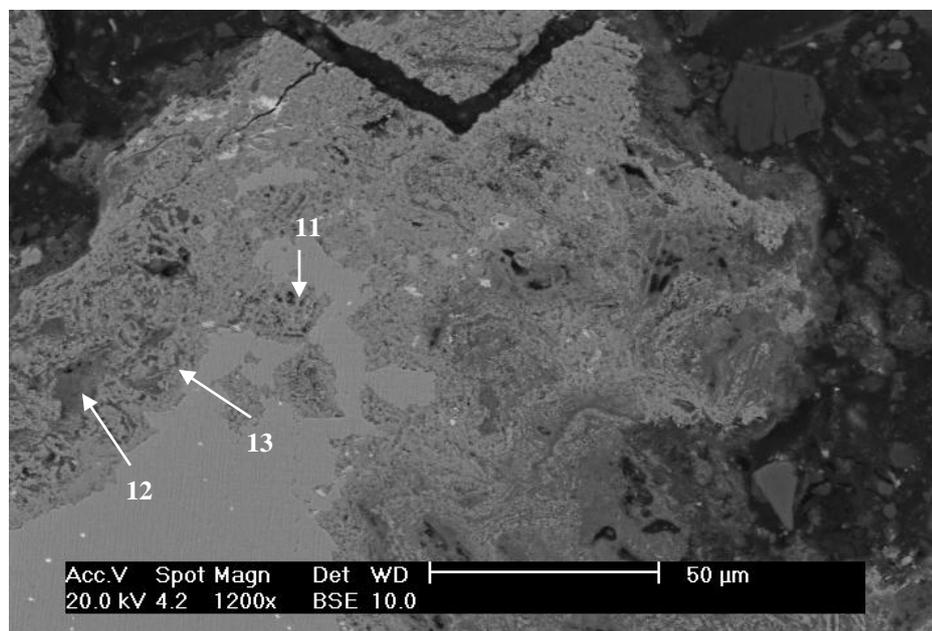


Figura 4 – Imagem de MEV (elétrons retroespalhados) do fragmento obtido no tigre alado sudoeste

Tabela 5 – Composição (% em massa) das fases e compostos do fragmento obtido no tigre alado sudoeste, analisado por EDXA em microscópio eletrônico de varredura

foto	posição	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Ag	Sn	Pb
Fig. 3	geral						63.9	33.7		1.2	1.2
Fig. 3	3						63.3	35.0		0.8	0.8
Fig. 3	9						61.7	37.2		0.8	0.2
Fig. 3	5						75.3	12.7		4.1	7.9
Fig. 3	4						94.3	3.5		1.1	1.1
Fig. 4	12		4.9				83.2	4.7		4.0	3.2
Fig. 4	13		0.4				94.7	2.9		1.6	0.4
Fig. 3	1		1.6			0.3	17.7	10.3		0.5	69.6
Fig. 3	2						17.4	10.1			72.5
Fig. 3	6		6.1	0.3			48.0	7.2		1.6	36.8
Fig. 3	7			0.0			44.0	6.6		1.5	47.9
Fig. 3	8						51.6	31.1		2.4	14.9
Fig. 4	11						87.2	3.8		2.5	6.4

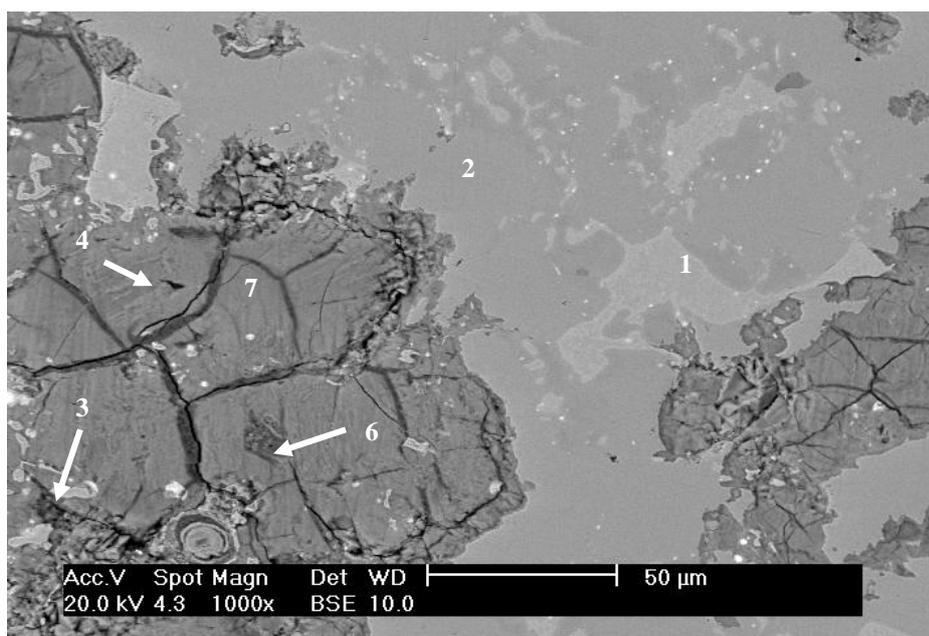


Figura 5 – Imagem de MEV (elétrons retroespalhados) do fragmento obtido na escultura de José Bonifácio

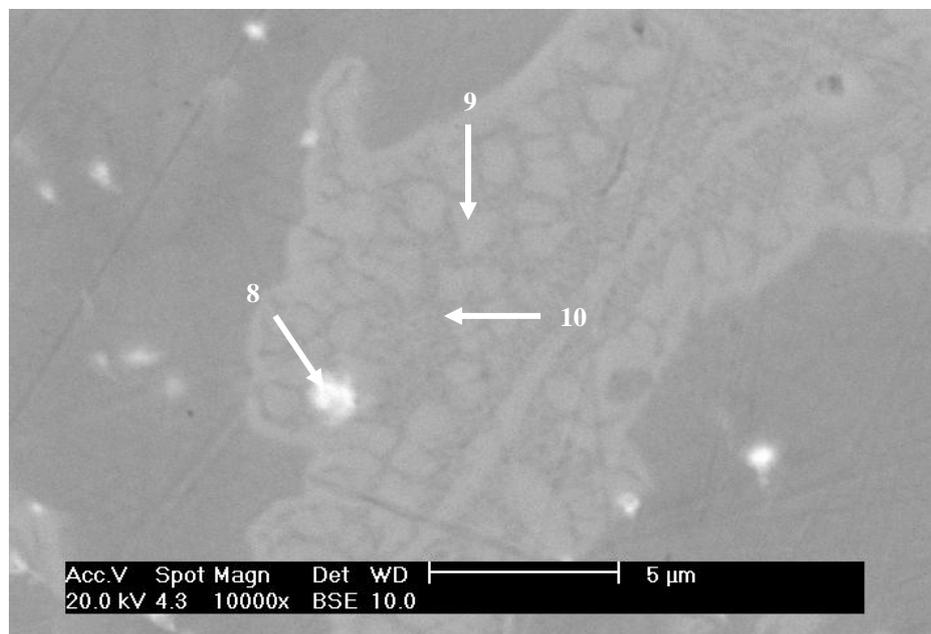


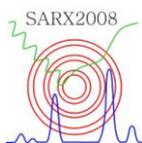
Figura 6 – Imagem de MEV (elétrons retroespalhados) do fragmento obtido na escultura de José Bonifácio

Tabela 6 – Composição (% em massa) das fases e compostos do fragmento obtido na escultura de José Bonifácio, analisado por EDXA em microscópio eletrônico de varredura

foto	posição	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Ag	Sn	Pb
Fig. 5	geral	0.5	0.4				84.0			15.1	
Fig. 5	1	0.6					74.7		0.4	24.4	
Fig. 5	2	0.6					85.9		0.0	13.5	
Fig. 5	3	0.1	18.6				80.0		0.5	0.8	
Fig. 5	4	0.8	2.6				35.0			61.6	
Fig. 5	6	0.7	2.6	15.3			73.9			7.6	
Fig. 5	7				0.2		90.2			8.9	0.7
Fig. 6	8				0.8		45.4			17.4	36.4
Fig. 6	9				0.8		73.6			25.1	0.4
Fig. 6	10				0.5		82.2			17.0	0.4

CONCLUSÃO

Este estudo preliminar mostrou que o espectrômetro e o software desenvolvidos no LEC permitem análises não-destrutivas *in-situ* de bronzes estatuarios e de seus produtos de corrosão com grande sensibilidade. Os inúmeros espectros obtidos mostraram uma grande diversidade de composições em regiões aparentemente isentas de produtos de corrosão. Em parte, estes resultados refletem uma real variação de composição das ligas originais nas diferentes esculturas, nas diferentes partes de cada escultura e em locais especiais, como áreas de soldagem, massas de enchimento e ligas de enchimento. Em parte, também, a dispersão de composições resulta do empobrecimento das ligas originais em Zn ou Sn, como efeito de corrosão seletiva. Esta hipótese foi confirmada pela análise em



microscópio eletrônico de varredura de dois fragmentos de produtos de corrosão que incluíam fragmentos metálicos agregados. Em ambos, observou-se uma liga pobre em Sn ao lado de produtos de corrosão ricos em Sn. Os mecanismos de corrosão sugeridos pelas microestruturas destes dois fragmentos eram diferentes, contudo. No fragmento obtido em um dos tigres alados, observa-se um processo de corrosão intergranular. No fragmento obtido na estátua de José Bonifácio, observa-se um processo de empobrecimento de Sn em determinados grãos da liga, com a formação dos produtos de corrosão na superfície da peça, e não nos contornos de grão.

A análise por EDXA no MEV de algumas amostras das próprias ligas confirmou os resultados obtidos por EDXA. A análise por difração de raios X de produtos de corrosão também confirmou os resultados de EDXRF, pois os compostos identificados eram coerentes com as análises elementares daquela técnica. Os óxidos, sulfetos, sulfatos, cloretos e hidróxidos de Cu, Zn, Sn e Pb encontrados fazem parte da grande variedade de compostos descritos nos trabalhos publicados sobre estatuária de bronze. Adicionalmente, encontraram-se hidróxidos e mesmo óxidos de ferro, que devem ter origem em pinos ou suportes de aço presentes no interior das esculturas. Além disso, observou-se em várias esculturas a presença de incrustações brancas, formadas essencialmente de gipsita. Uma hipótese para sua origem reside na possível presença, no interior das estátuas, de restos dos moldes utilizados originalmente em sua fundição.

Agradecimento: O projeto é financiado pelo Departamento de Patrimônio Histórico da Prefeitura Municipal de São Paulo. Agradecemos também ao PIBIC-CNPq por bolsa de iniciação científica (L. B. Lopes), ao CNPq por bolsa de doutorado (R. P. Bendeziú H.) e à Fapesp por projeto de pesquisa (A. C. Neiva). Agradecemos ainda ao técnico Antônio Carlos Monteiro, da Escola Politécnica da USP.

Referências

1. AMERICAN FOUNDRYMEN'S SOCIETY. "Casting Copper-Base Alloys", American Foundrymen's Society, USA, 1984.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "1998 Annual Book of ASTM Standards, vol 02.01 Copper and Copper Alloys", American Society for Testing and Material, USA, 1998.
3. ENCICLOPÆDIA BRITANNICA. Statuary Bronze – Britannica Online Encyclopedia.htm, 2008
4. PAUL, B. H.. "Manual of Technical Analysis: A Guide for the Testing and Valuation of the Various Natural and Artificial Substances employed in the Arts and in the Domestic Economy", ed. Henry G. Bohn, Inglaterra, 1857. (digitalizado pela Google)
5. SOLÉ, V.A.; PAPIILLON, E.; COTTE, M. ;SUSINI, W. J. "A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra." Spectrochem. Acta Part B 62 (2007) 63-68.
6. GIULIANI, A. et al, "Analysis of neutron diffraction profiles in bronze archaeological statuettes produced by solid lost wax casting", J. Phys. Condens. Matter. 20 2008