

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

FÉLIX FACHINETTO BECK

**REVESTIMENTOS PARA A PRESERVAÇÃO DE PATRIMÔNIO CULTURAL E  
HISTÓRICO EM BRONZE:**

**uma revisão com enfoque nos dez últimos anos de pesquisa**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

FÉLIX FACHINETTO BECK

**REVESTIMENTOS PARA A PRESERVAÇÃO DE PATRIMÔNIO CULTURAL E  
HISTÓRICO EM BRONZE:**

**uma revisão com enfoque nos dez últimos anos de pesquisa**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof<sup>a</sup>. Dra. Sílvia Margonei Mesquita  
Tamborim

Orientadora

Porto Alegre

2021

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Rosângela e Rubens, por todo o apoio que me deram durante toda a vida e continuam dando de forma emocional, afetiva e financeira, sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus irmãos, Daniel e Tarso, por estarem sempre do meu lado apoiando minhas decisões.

A toda minha família, em especial a minha tia Rosane, que me inseriu nesse universo tão maravilhoso que é a química, e a minha dinda, Rochele, que desde pequeno estimulou meu interesse pelo estudo.

Aos amigos que fiz na faculdade, em sala de aula, nos corredores ou no DAQ. Agradeço em especial a Andrielle, Camila, Igor, Matheus e Jorge, por estarem comigo durante todos esses anos e me ajudar a sempre seguir em frente, sempre mantendo o bom humor com boas risadas.

Aos colegas de LABECORR, principalmente a minha orientadora Silvia, ao Lázaro, que me apoiaram na construção deste trabalho, que, sem eles, não seria possível.

Aos amigos que trago comigo desde o colégio, Caroline, Eduarda, Juliana, Mariana e Pedro, que mesmo não nos vendo diariamente seguem sempre comigo.

Ao Rodrigo, amigo há mais de 15 anos que, mesmo em períodos que tivemos mais distantes, o companheirismo nunca mudou.

A todos aqueles que contribuíram na minha jornada pela química, de forma direta ou indireta.

Por fim, agradeço a UFRGS e a todo o sistema público de educação, que me proporcionou a oportunidade de ter uma educação de ensino superior, gratuita e de excelência, e que devem ser defendidos para que possam continuar a dar essas oportunidades a outras pessoas.

*“Temos formado conformistas incompetentes  
e precisamos de rebeldes competentes.”*

*- Boaventura de Sousa Santos*

## RESUMO

O bronze é uma liga de cobre com grande relevância na sociedade, além de suas aplicações na indústria, o bronze é uma das ligas mais utilizadas na confecção de obras de arte desde a antiguidade. A arte tem a habilidade de dar forma a ideias e transmitir ideais e pensamentos, nos dando a oportunidade de estudar de uma outra forma a sociedade atual e o passado. Devido a isso, formas de preservar essas obras de valor cultural e histórico devem ser estudadas, já que o bronze, material que as compõem, está sujeito a deterioração ao ser exposto na atmosfera. Nesse sentido, revestimentos protetores são uma boa forma de preservá-las, de forma que possam permanecer expostas com segurança. Diante disso, o presente trabalho busca analisar as composições das ligas de bronze mais utilizadas, revisar o mecanismo de corrosão do bronze e reunir o que há de mais atual na literatura de revestimentos para essas obras de bronze, visando os últimos dez anos, expondo os avanços da ciência na preservação desses artefatos à corrosão atmosférica, relatando suas conquistas e os tópicos onde ainda se tem maior dificuldade. E ainda mostrando alternativas mais sustentáveis que vêm sendo propostas nesse campo de estudo.

**Palavras-chave:** Revestimentos para bronze, revestimento anticorrosivo, obras em bronze, patrimônio cultural, corrosão atmosférica.

## ABSTRACT

Bronze is a copper alloy with huge relevance in our society, besides all its applications in the industry, bronze is one of the most used alloy in artwork creations. Art can give shape to ideas and transmit ideals and thoughts, giving us the opportunity to study in another way current and ancient societies. Due to that, ways to preserve this cultural and historic heritage must be researched, since bronze, their main compose is bound to deteriorate when exposed in the atmosphere. Protective coatings are a good manner to preserve them, so they can be exhibited safely. That said, the present work look for analyzing bronze alloys compositions, reviewing it's corrosion mechanism and gather what's most current in the literature of bronze artwork coating, aiming the last ten years of research, show the progress in the science of artwork preservation to atmospheric corrosion, reporting its achieves and also topics that are still and obstacle. Also, show some sustainable alternatives that have been proposed in this matter.

**Keywords:** Bronze coating, anti-corrosive coating, bronze artwork, cultural heritage, atmospheric corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** Estátua da Liberdade, escultura em bronze emblemática.

**Figura 2** Gráfico de artigos publicados sobre revestimentos para bronze por ano.

**Figura 3** Diagrama esquemático da formação de pátina exposta à chuva.

**Figura 4** Diagrama esquemático da formação de pátina exposta à neblina.

**Figura 5** Perfil de profundidade calculado provindo de uma amostra de 100 anos.

**Figura 6** Gráfico resultante da avaliação da resistência a luz UV e transparência na luz visível (transmissão vs comprimento de onda).

**Figura 7** Testes em amostras real (A) pátina da superfície, (B) antes da aplicação, (C) pós aplicação e (D) cinco anos após aplicação.

**Figura 8** Avaliação da resistência à corrosão do revestimento em relação a concentração de BTA, para meio ácido, alcalino e rico em NaCl.

**Figura 9** Gráfico de absorbância para o MBT, nos revestimentos com a dupla camada de hidróxidos (HAVOH-LDH/MBT) e sem (HAVOH-MBT).

**Figura 10** Gráfico da concentração de inibidor por tempo para diferentes meios (neutro, ácido e salino).

**Figura 11** (a) Curvas de polarização para os revestimentos HKUST-1, TFMP@ HKUST-1 e CTAB@ HKUST-1 e do cobre puro. (b) Gráfico obtido por impedância para os mesmos revestimentos.

**Figura 12** Resultados para polarização potenciodinâmica para os revestimentos U2 e U2-WP e bronze sem revestimento.

**Figura 13** Resultados para polarização potenciodinâmica para o Incralac em diferentes espessuras e bronze sem revestimento.

**Figura 14** Diagrama de Nyquist obtido para U2, U2-WP, Incralac (1,1 e 2,2  $\mu\text{m}$ ) e bronze sem revestimento.

**Figura 15** Resultados para potenciometria potenciodinâmica para os revestimentos FP1, FP1-WP, FP2, FP2-WP e bronze sem revestimento.

**Figura 16** Esquema proposto pelos autores das múltiplas camadas do revestimento.

**Figura 17** Gráfico de  $E_{corr}$  vs tempo (a) e  $R_p$  vs tempo (b) para os revestimentos testados e o bronze envelhecido sem revestimento.

**Figura 18** Resultado da polarização das amostras de bronze com os revestimentos e bronze envelhecido sem revestimento.

**Figura 19** Esquema das diferentes sínteses de revestimentos realizadas pelo método sol-gel.

**Figura 20** Imagens obtidas por microscopia de força atômica para o revestimento modificado com metila antes (a) e depois do envelhecimento artificial (b).

**Figura 21** Esquema da câmara com atmosfera ácida para teste das amostras.

**Figura 22** Microscopia óptica das amostras de bronze sem revestimento antes(a) e depois(b) da degradação e antes (c) e depois (d) da amostra revestida com DLC, barra de escala 500  $\mu\text{m}$ .

**Figura 23** Espessura do filme em função do tempo de corte a plasma.

**Figura 24** Estrutura e esquemas propostos da síntese do grafeno enxertado com 1,8-diaminooctano.

**Figura 25** Diagrama de Tafel (a) e Nyquist (b) obtidos para os revestimentos.

**Figura 26** Estruturas dos inibidores adicionados à resina de nitrocelulose.

**Figura 27** Resultados para a EIS de baixas frequências sobre os revestimentos a base de nitrocelulose sem (■) e com os inibidores: MAT (•), MMET (▲), BTA (◄), sob ambiente corrosivo.

**Figura 28** Fotos e imagens de MEV da liga nua (a), com filme obtido com ácido acético (b) e com GDL (c).

**Figura 29** Fotos de antes (linha superior) e depois (linha inferior) para (da esquerda para direita) a liga nua, com filme de quitosana, quitosana com glicerol, quitosana com BTA, quitosana com MBT e quitosana com glicerol e BTA.



**Figura 30** Fotos (da esquerda para direita) antes do recobrimento com o revestimento, depois do recobrimento e após 50 ciclos de envelhecimento para o revestimento PLLA-BT<sub>5</sub> (linha superior) e PLA+BT (linha inferior).

**Figura 31** Curvas de polarização para a superfície nua do cobre (a) e do latão (b), apenas com o filme hidrofóbico (SA) e com a adição da vitamina E (variando a concentração entre 0,5 e 2,0%).

**Figura 32** Nyquist para a superfície nua do cobre (a) e do latão (b), apenas com o filme hidrofóbico (SA) e com a adição da vitamina E (variando a concentração entre 0,5 e 2,0%).

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>14</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>15</b>
4.1 LIGAS DE BRONZE .....	15
4.2 MECANISMO DE CORROSÃO .....	16
4.3 REVESTIMENTOS .....	21
<b>4. 3. 1 Revestimentos pesquisados na última década .....</b>	<b>22</b>
<b>4. 3. 2 Revestimentos sustentáveis .....</b>	<b>43</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O bronze é uma liga de cobre constantemente presente em obras humanas desde a antiguidade (MASI, 2017). Dentre seus muitos usos, destaca-se seu emprego na criação de obras de arte que retratam uma sociedade, tornando possível que estudemos hoje em dia o modo de pensar e viver de civilizações que não existem mais (WALKER, 1980). Essas obras podem se tornar símbolos de sociedades e representação de ideais sendo representados de forma física, como a Estátua da Liberdade (figura 1), inaugurada em 1886, mundialmente famosa, transmitindo seus ideais até hoje.

**Figura 1** Estátua da Liberdade, escultura em bronze emblemática.



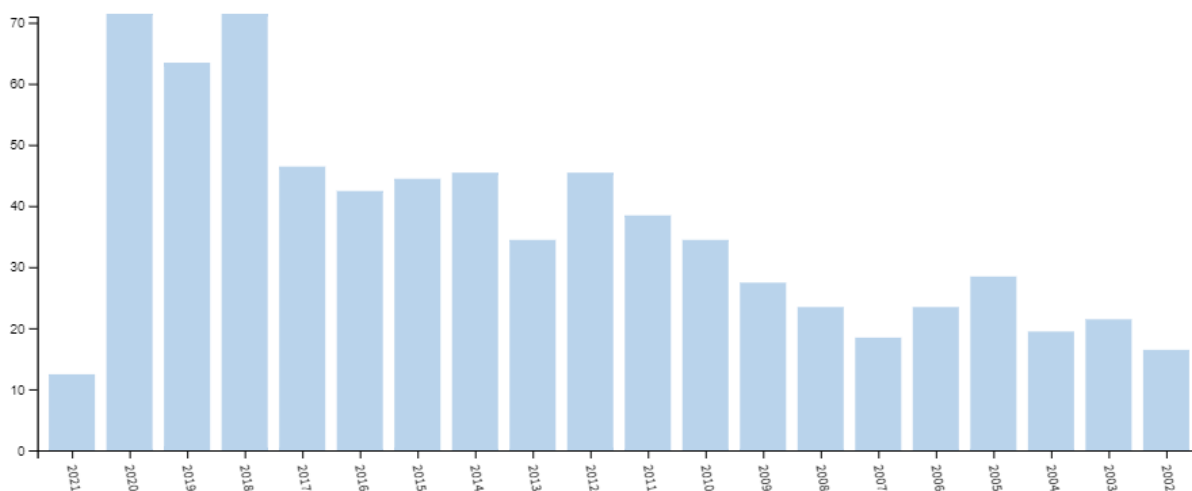
*Foto: Willian Warby*

Essas obras de valor histórico e cultural inestimável devem ser não só conservadas como preservadas. Da mesma forma, as obras da atualidade devem ser também preservadas, para que, no futuro, elas possam ser apreciadas e estudadas,

assim transmitindo conhecimentos e pensamentos da atualidade, de forma análoga à que estudamos as heranças artísticas atualmente.

Para a preservação que este tipo de material necessita, revestimentos protetores são muito eficazes e vem sendo cada vez mais explorados, pois são capazes de proteger as obras da ação do meio, não permitindo a instauração do processo corrosivo. Além disso, são de fácil aplicação e permitem a aplicação do mesmo sobre a peça sem a necessidade de alterá-la (EMBER, L. R. 2001). Por esses motivos, a pesquisa de novos revestimentos protetores tem crescido bastante nos últimos anos. A figura 2 apresenta um gráfico de artigos publicados sobre o assunto “revestimentos para bronze” (*bronze coating* como palavra de busca) de 2021 a 2002, deixando claro esse aumento, onde em 2002 tiveram 16 artigos publicados e em 2020, 71.

**Figura 2** Gráfico de artigos publicados sobre revestimentos para bronze por ano.



*Obtido do buscador Web of Science.*

Para um revestimento ser ideal para proteger obras de patrimônio cultural, ele deve apresentar boa adesão à liga, aumentar a resistência à corrosão, ser transparente na região do visível, para que não atrapalhe a estética da obra, ser duradouro e não necessitar de manutenção constante e, por fim ser removível (CANO *et al* 2010), caso seja necessário para avaliações (KYLAFI, 2018).

Nesse sentido, devido ao presente cenário pandêmico que impossibilita o desenvolvimento em laboratório de um revestimento de autoria própria, o presente trabalho busca reunir dados e apresentar o que vem sendo desenvolvido nos últimos 10 anos na área de revestimentos para bronzes expostos à atmosfera, mostrando tendências e inovações.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Construir uma revisão bibliográfica, reunindo dados sobre revestimentos protetores para ligas de bronze expostas ao ar livre desenvolvidos atualmente e descritos na literatura.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Indicar as principais composições das ligas de bronze presentes em obras de patrimônio histórico e cultural;
- Propor uma breve revisão sobre o mecanismo da corrosão atmosférica do bronze;
- Auxiliar em futuras pesquisas mapeando as técnicas e tecnologias empregadas atualmente na proteção de patrimônios culturais em bronze.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos estipulados para esta revisão, foi realizada uma pesquisa sobre esse crescente tema na pesquisa, que são os revestimentos protetores para bronze exposto à atmosfera ambiente. O trabalho tem um enfoque nos últimos 10 anos, reunindo o que há de mais atual nessa área de estudo. O trabalho foi dividido em quatro tópicos:

- Análise das ligas de bronze mais empregadas na criação de obras de valor cultural;
- Mecanismo da corrosão do bronze e como a composição da liga e do meio que ela se encontra podem afetar o processo corrosivo;
- Revestimentos protetores mais marcantes encontrados na literatura nos últimos 10 anos e os resultados obtidos para comprovar suas eficácias;
- Revestimentos que buscam alternativas a química tradicional para uma química mais sustentável, para minimizar o impacto no meio-ambiente gerado pelo uso e fabricação desses revestimentos;

As referências presentes nesse trabalho foram encontradas utilizando os buscadores online “ScienceDirect”, “Web of Science”, “Taylor & Francis Online”, “Google Scholar” e “Wiley Online Library”. Além desses buscadores, foram realizadas pesquisas em revistas de grande impacto como “Corrosion Science”, “Progress in Organic Coatings” e “Applied Surface Science”. As palavras-chave utilizadas na busca foram *bronze coating*, *bronze anticorrosive coating* e *artwork coating*. Dentro os resultados obtidos com essas pesquisas, aqueles que abordavam revestimentos anticorrosivos para obras em bronze foram selecionados para a construção do presente trabalho. Além de periódicos também foram consultados livros, teses e dissertações na confecção do presente trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A relevância de ligas de bronze, principalmente no mundo das artes, já se fez clara, logo sua preservação recebe bastante importância. Desta forma, cada vez mais revestimentos protetores vêm sendo desenvolvidos para sua preservação. Antes de analisarmos os diferentes revestimentos elaborados na última década, é necessário compreender as diferentes composições encontradas para o bronze, e o funcionamento do seu processo corrosivo.

### 4.1 LIGAS DE BRONZE

Bronze é uma liga composta por cobre e estanho podendo ter a adição de outros elementos. Existem diversas variações dos elementos que constituem essa liga e suas quantidades, dessa forma é possível encontrar na composição do bronze metais como zinco, chumbo, níquel, bismuto e também não-metais como enxofre e fósforo. Devido a todas as possibilidades de variações dessa liga é muito difícil encontrar uma liga que represente todas elas porque, como será visto posteriormente no presente trabalho, conforme sua composição varia e outros elementos estão presentes na liga seu mecanismo de corrosão pode mudar (ORAZI, 2020), (CRADDOK, 1977).

As composições das ligas de bronze mais antigas são ainda mais variáveis que as atuais, dependendo do local onde foram feitas, pois cada fundição tinha uma formulação própria, que hoje em dia é utilizada para rastrear a origem de obras (YOUNG *et al* 2009). Normalmente ligas de bronze mais antigas apresentam junto ao cobre e estanho altas proporções de chumbo, chegando, em alguns casos, a representar 10% da liga. O chumbo era tão utilizado porque ele baixa a temperatura de fusão da liga e ainda aumenta a resistência dos detalhes feitos com cinzel (GALESE. 2006). Atualmente, já é amplamente estudado e conhecido os danos que o chumbo pode causar à saúde, tanto para aqueles que trabalham diretamente com o metal quanto para outros membros da sociedade, pois o chumbo pode contaminar a água e o solo. Devido a isso, atualmente existe a tentativa de reduzir o teor de chumbo nas ligas de bronze.

O C83600 é uma liga de bronze quaternário que contém estanho, zinco e chumbo, cada um deles representando 5% da liga e os 85% restantes em cobre. Essa liga vem sendo cada vez mais empregada há mais de um século e estima-se que ela



já represente uma grande parcela das ligas utilizadas nas obras de arte modernas e contemporâneas (TORRES, 2020). Artistas têm demonstrado grande interesse por ela devido sua coloração e coloração da pátina formada, aliado à sua rigidez à cinzelagem (YOUNG *et al* 2009).

Avanços na metalurgia já propõem algumas alterações na composição das ligas utilizadas em esculturas, como no projeto Eureka R!2210 “Eurocare-Bronzart”, onde novas composições foram estudadas e com uma adição pequena de níquel (até 2%) pode se obter grandes melhoras na resistência à corrosão da liga (GALLESE, 2008).

#### 4.2 MECANISMO DE CORROSÃO

Antes de discutir técnicas e tratamentos de proteção à corrosão do bronze é necessário entender o funcionamento dela: quais são os principais fatores que geram a corrosão e quais as mudanças químicas e físicas que a corrosão causa na superfície do metal. As mudanças físicas na aparência do cobre: perda de brilho, mudança de cor e rugosidade formada na superfície geram questionamentos há muito tempo, porém, somente em 1924, Vernon foi responsável pela primeira publicação sobre o assunto. A mudança de coloração do metal e a formação da pátina foram atribuídas à presença de gases contendo enxofre e a presença de água, tanto em sua forma líquida quanto vapor (TORRES, 2020).

A continuação de seus estudos (VERNON, 1929), sobre a pátina formada sobre o cobre, evidenciou a presença de cobre I e cobre II (que já era bem conhecida na época) e também de hidroxissulfatos e hidroxicloretos, sendo o primeiro em meios urbanos e o segundo em meios marítimos. Essas descobertas de Vernon foram verificadas por Graedel *et al* (1987) que identificou os principais componentes da pátina do cobre: óxido de cobre I e óxido de cobre II, os hidroxissulfatos e hidroxiclorestos tais como antlerita ( $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ), atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) e brochantita ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ). Também identificou compostos em menores quantidades como sais orgânicos, nitratos, oxalatos e formiatos. Além disso, analisou materiais heterogêneos que são desconsiderados nas pesquisas como fezes de aves, fuligem, óxidos terrosos entre outros materiais que podem ser depositados pela ação do vento e da chuva, dependendo de características específicas do ambiente.

O processo de formação da pátina naturalmente propunha algumas dificuldades para os pesquisadores, pois é um processo demorado e com muitas variáveis, por isso Vernon (1932) analisou a formação de pátina artificialmente. As pátinas que melhor se aderiram ao metal, da mesma forma que as pátinas formadas naturalmente, foram aquelas feitas por meio de anodização de corpo de prova em meio contendo eletrólitos. A pátina artificial gerada sobre o metal puro diferenciava-se da natural em coloração. De mesma forma ligas comumente utilizadas em obras de arte da época também foram testadas, na pátina artificial gerada sobre a liga de bronze quaternário (Sn 3%, Zn 15%, Pb 1,5%) obteve uma coloração azul-esverdeada como a formada naturalmente. Dessa forma o autor concluiu que não era possível fazer a extrapolação do metal puro para as suas ligas, era necessário considerar a presença de outros elementos.

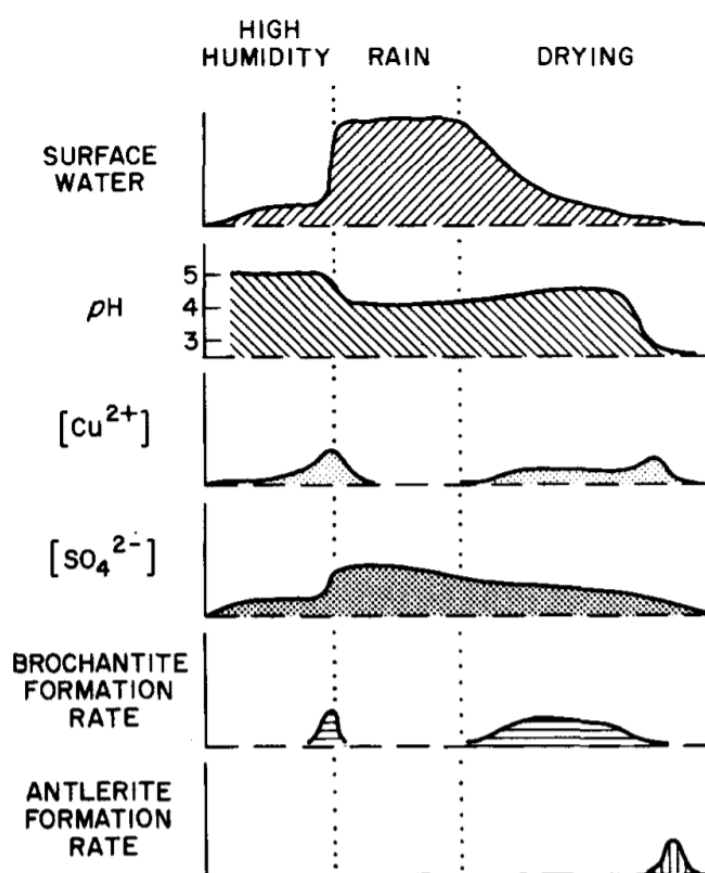
Continuando os estudos de Vernon a respeito do tipo de meio ao qual o metal é exposto, estudos de exposição ao ar de longa duração das ligas de cobre, Tracy (1956) avaliou a corrosão de três ambientes, urbano, rural e marítimo com duração de 20 anos. Os resultados obtidos foram condizentes com os estudos de Vernon, onde os meios urbano e marítimo tiveram alta atividade de corrosão e o meio rural teve uma atividade de corrosão bastante inferior aos outros dois.

Graedel (1987) discutiu os fatores necessários para a formação e manutenção da pátina sobre o metal como: presença de água, vinda de precipitações ou condensações do vapor presente na atmosfera sobre o metal, fontes de íons cloreto ou sulfato vindos da atmosfera, fontes de cobre oxidado e diminuição do pH do meio. O autor propõe diagramas esquemáticos para elucidar as condições necessárias de formação da pátina, na figura 3 temos os diagramas esquemáticos para o caso de exposição à chuva, todos divididos em três instantes, o primeiro que precede a chuva, o segundo que é onde ocorre a precipitação de fato e o terceiro, quando cessa a precipitação e começa o processo de secagem da superfície:

- Primeiro momento: No gráfico relativo à da água sobre a superfície, temos o aumento da mesma conforme a umidade relativa do ar aumenta precedendo a chuva. No gráfico do pH, temos um pH em torno de 5, pois alta umidade forma uma camada de água sobre o metal com o SO<sub>2</sub> proveniente da atmosfera e um pequeno decréscimo no pH. Quando a difusão dos íons de cobre pela camada de óxido atinge um certo nível, a formação da brochantita se inicia.

- Segundo momento: temos o máximo de presença de água na superfície e um aumento dos ânions agressivos trazidos pela chuva, mas o cobre iônico é rapidamente lixiviado pela chuva, não havendo tempo suficiente para a formação da pátina.
- No terceiro instante: quando a precipitação da chuva cessa e começa o processo de secagem, temos um decréscimo no pH e novamente temos a formação da brochantita. Ao final da secagem o volume reduzido de água gera uma redução mais acentuada no pH, propiciando as condições necessárias para a formação da antlerita.

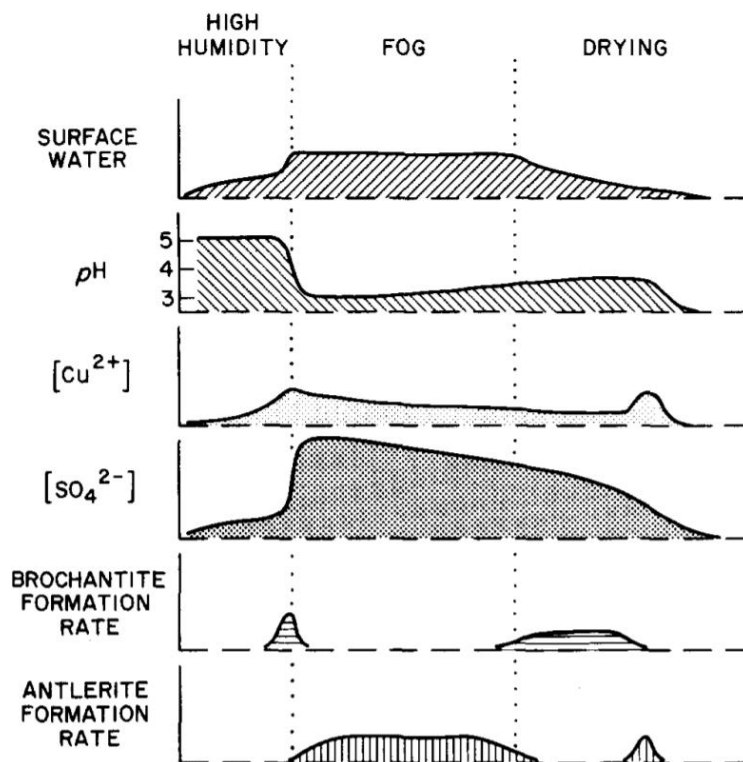
**Figura 3** Diagrama esquemático da formação de pátina exposta à chuva.



Adaptado de Graedel (1987)

A figura 4 mostra o diagrama esquemático de formação da pátina proposto pelo autor para o caso da neblina ácida, o primeiro e o terceiro instante são muito similares aos respectivos instantes no caso da chuva, a maior diferença está no segundo instante onde há de fato a presença da neblina ácida, pois diferentemente da chuva ela não lixivia os íons de cobre presentes e com o decréscimo acentuado no pH temos a formação de antlerita durante todo o segundo instante.

**Figura 4** Diagrama esquemático da formação de pátina exposta à neblina.



Adaptado de Graedel (1987)

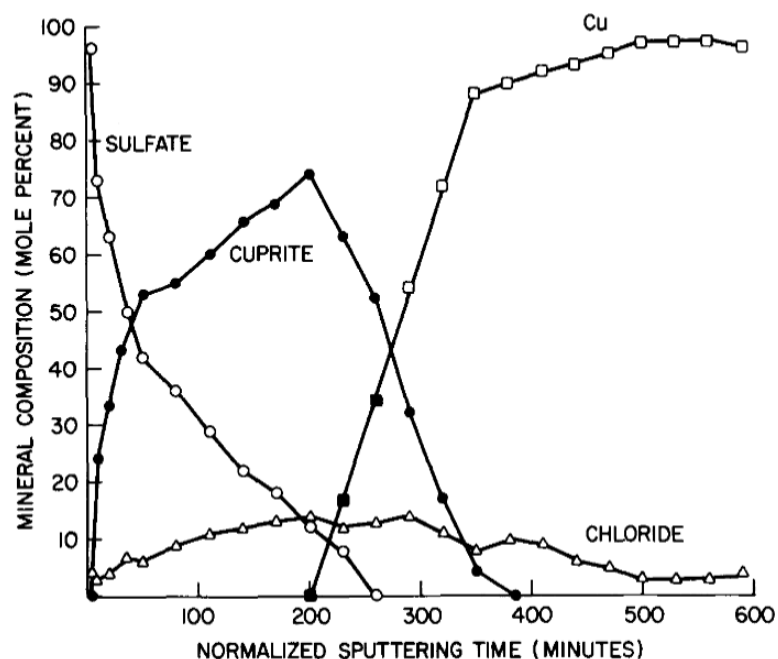
Outro fator que foi posteriormente comprovado que auxilia e catalisa o processo de corrosão do cobre é a presença de um agente oxidante forte, como o óxido nítrico (STRANDBERG 1997).

Opila (1987) publicou seus estudos sobre a pátina utilizando a espectroscopia Auger para analisar a distribuição dos elementos ao longo da pátina e com isso a distribuição dos minerais ao longo da pátina. A figura 5 mostra os resultados encontrados para uma amostra de bronze de 100 anos provinda da estátua da liberdade de quando a mesma foi restaurada. O zero no eixo x representa a parte mais externa da pátina e conforme o valor do eixo x aumenta vamos nos aproximando do seio do metal.

Na parte mais externa da pátina vemos que a maior presença é de minerais de sulfato que são em sua maioria brochantita, também há em torno de 5 a 10% de atacamita (cloreto). Conforme a análise continua vemos que logo a presença de sulfato baixa drasticamente, e a composição torna-se majoritariamente formada por

cuprita (óxido de Cu(I)), a atacamita se mantém quase constante da região mais externa da pátina à mais interna, sendo detectada pela presença de íon cloreto.

**Figura 5** Perfil de profundidade calculado provindo de uma amostra de 100 anos.



Adaptado Opila

Os estudos de Opila também indicaram que sulfatos e óxidos de cobre são formados primeiro e mais tardiamente são formados os cloratos, essas afirmativas são corroboradas em 2007 por Chiavari *et al* analisando a pátina do monumento à Francis Garnier, Paris, utilizando espectroscopia de raios-x. A análise de Opila foi bastante simplificada pois desconsidera a existência de outros compostos e outros elementos presentes na pátina, como os carbonatos cuja importância já é conhecida. De qualquer forma esse estudo já nos concede um bom entendimento da distribuição dos minerais ao longo da pátina.

Estudos posteriores realizados por Robbiola (1993) mostraram zonas com enriquecimento em estanho proveniente da liga. A essas regiões ricas em óxido de estanho, o autor atribuiu a função de manutenção da corrosão, pois o óxido de estanho é estável na faixa de pH onde ocorre a corrosão do bronze e formação da pátina, com isso elas retém água, dando continuidade ao processo corrosivo. Além de reter água,

o óxido de estanho também é responsável por reter alguns sais que seriam lixiviados com a água, facilitando o retorno da atividade corrosiva uma vez que esses sais entrem em contato com a umidade da atmosfera.

Os estudos de Selwyn (1996) mostram que, como Graedel havia previsto, há outros compostos que acabam se depositando sobre as obras, como fezes de aves, gerando sais de fosfato de amônia que reduzem o pH localmente, fazendo a manutenção da corrosão. Essa diminuição do pH também promove o crescimento de fungos sobre a obra e esses, por sua vez, também baixam o pH do meio onde estão, auxiliando a corrosão. Mesmo com todos esses estudos o mecanismo de corrosão do bronze é completo ainda não é totalmente conhecido.

#### 4.3 REVESTIMENTOS

Revestimentos (*coatings*) são um método de prevenção da corrosão que consiste em impedir que os íons agressivos do meio entrem em contato com os metais formando uma camada barreira sobre a superfície do metal impossibilitando esse contato, esses filmes protetores podem ser gerados naturalmente, como no caso do aço inoxidável e do alumínio (GENTIL, 2011). Com isso, pesquisadores desenvolveram materiais capazes de se aderirem à superfície dos metais e criarem a camada barreira, como método de prevenir a corrosão. Existem diversos tipos de revestimentos – metálicos, orgânicos, poliméricos, inorgânicos e híbridos – e é um campo sendo constantemente estudado, pois não existe um tratamento universal, capaz de se adaptar a todas as situações.

Atualmente um tipo de revestimento que vem ganhando mais espaço na pesquisa e em aplicações na área de preservação patrimonial são os revestimentos inteligentes (*smart coatings*). Revestimentos inteligentes apresentam uma melhor proteção à corrosão do metal, pois, além de terem a camada barreira como os revestimentos comuns que impede que íons agressivos entrem em contato com a liga, eles também participam ativamente do processo anticorrosivo.

Revestimentos inteligentes possuem, essencialmente, duas formas de atuação, a primeira delas é como de fato inibidores corrosão, inibindo a atividade de íons que consigam entrar em contato com o metal mesmo com a proteção da camada barreira. Isso pode acontecer devido a fissuras na camada devido ao desgaste ou pela própria porosidade da camada barreira existente em todos os revestimentos. A

segunda forma de atuação é por meio da auto-cura (*self-healing*) que são revestimentos capazes de promover uma recuperação da camada barreira quando a mesma sofre microranhas. Com isso existe também um terceiro tipo de revestimento inteligente, que é a união dos dois primeiros, onde o revestimento possui a camada barreira como todos os revestimentos, a atividade inibidora de corrosão e ainda a capacidade de auto-cura (CUI *et al* 2020).

Atualmente um dos revestimentos comerciais mais utilizados na proteção de obras de patrimônio cultural é o Inccralac®, que foi desenvolvido entre os anos de 1960 e 1965, esse revestimento consiste basicamente em uma mistura da resina Paraloid™ B-44 com o inibidor benzotriazol (BTA). Porém, com ação do meio, filme corrosivo está sujeito a degradação, e desta forma pode liberar BTA no ambiente. (WOLFE e GRAYBURN, 2017). A toxicidade do BTA é estudada a décadas (WU *et al*, 1998), sendo tóxico para plantas e animais. Por isso, além do interesse na pesquisa de filmes pela busca de revestimentos com uma melhor ação anticorrosiva, a pesquisa é necessária para buscar revestimentos menos danosos à fauna e à flora.

#### **4. 3. 1 Revestimentos pesquisados na última década**

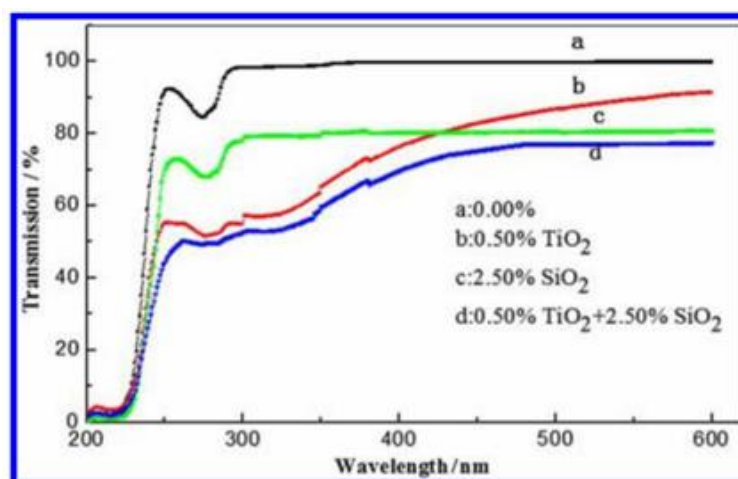
Natasja A. Swartz e Tamir Lasseter Clare (2012a) estudaram por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) as diferenças entre revestimentos à base de solvente e à base de água para o bronze, utilizando ligas 85% Cu e 15% Sn. Para isso foram utilizados dois revestimentos comerciais: Rhoplex WL-81, à base de água, e Paraloid™ B-44, à base de solvente. Os estudos mostraram que a adesão do filme à base de água é bem menor que o à base de solvente. O recozimento dos filmes foi realizado e esse processo foi mais efetivo para o revestimento à base de água, tendo uma melhora mais acentuada. Porém, mesmo assim, as autoras relatam que ainda é necessária muita pesquisa em revestimentos para que os aqueles à base de água substituam os revestimentos à base de solvente. Além desse, outros estudos foram feitos avaliando revestimentos comerciais como Natasja Swartz *et al* (2012b) e Tadeja Kosec *et al* (2010).

Wang *et al* (2014) aprimorou um revestimento já existente (emulsão acrílica), formulando um revestimento de duas camadas a primeira sendo uma camada a base d'água de emulsão acrílica com BTA e a camada superior a mesma emulsão acrílica com a adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>, com a ideia de aumentar a resistência

do revestimento a luz ultravioleta (UV), evitando a fotodegradação, e assim, aumentando sua durabilidade.

A resistência a luz UV foi analisada com a combinação das nanopartículas nas suas concentrações ideais isoladamente analisadas:  $\text{TiO}_2$  (0,5%) e  $\text{SiO}_2$  (2,5%), assim a resistência a luz UV foi aumentada (figura 6), mantendo a transparência na luz visível, não alterando a coloração original da peça. Testes em amostras reais foram realizados comprovando a transparência do filme (figura 7).

**Figura 6** Gráfico resultante da avaliação da resistência a luz UV e transparência na luz visível (transmissão vs comprimento de onda).



*Adaptado Wang, J. et al (2014).*

A resistência à corrosão do filme foi avaliada com diferentes concentrações de BTA em meio ácido, alcalino e contendo alta concentração de NaCl, sal que proporciona a corrosão. Os resultados (figura 8) mostram que a concentração ideal para o BTA no revestimento é de 3%.

O revestimento foi removido com êxito utilizando uma solução de acetona e, além disso, outras características foram melhoradas, como a hidrofobicidade e lipofobicidade. O brilho do revestimento também diminuiu, o que é vantajoso para um revestimento que será aplicado em obras de arte.

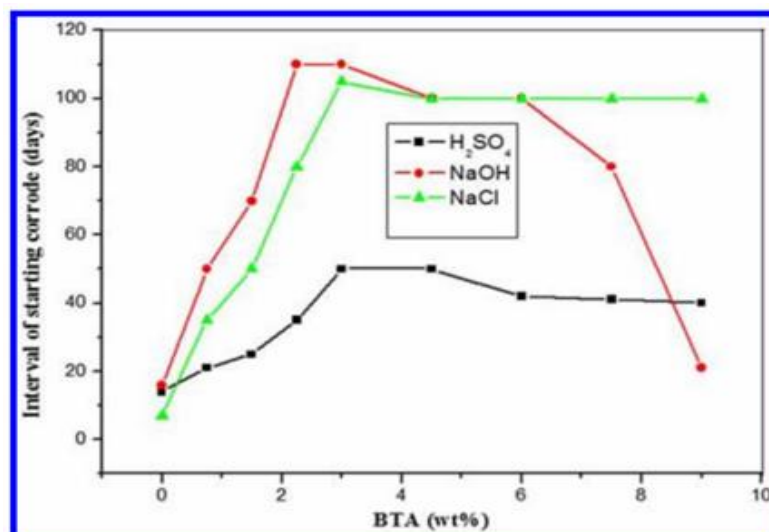


**Figura 7** Testes em amostras real (A) pátina da superfície, (B) antes da aplicação, (C) pós aplicação e (D) cinco anos após aplicação.



*Adaptado Wang, J. et al (2014).*

**Figura 8** Avaliação da resistência à corrosão do revestimento em relação a concentração de BTA, para meio ácido, alcalino e rico em NaCl.



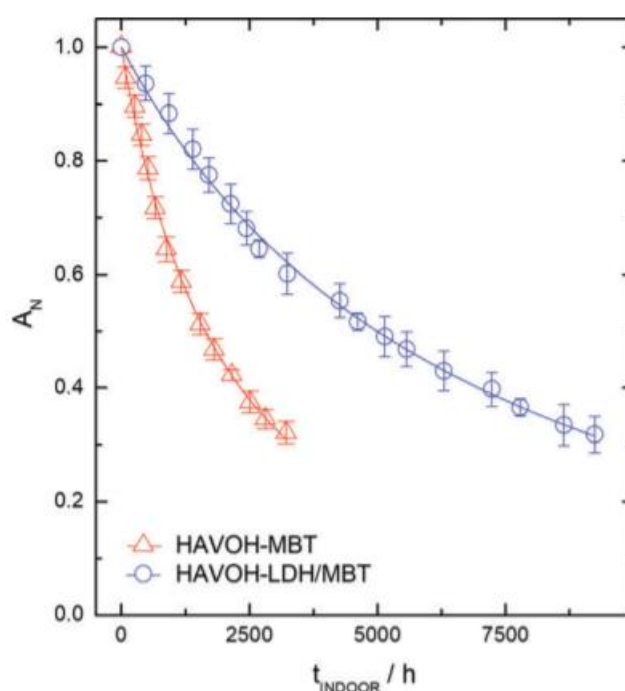
*Adaptado Wang, J. et al (2014).*

De forma semelhante, Martina Salzano de Luna *et al* (2018), investigaram a resistência à radiação UV no revestimento, desenvolvido pelos autores, de 2-mercaptobenzotiazol (MBT) encapsulado por uma dupla camada de hidróxido. A estratégia do encapsulamento foi criada para que o inibidor seja liberado ao entrar em

contato com meio ácido ou espécies agressivas, como cloretos. O revestimento foi preparado com álcool polivinílico, para formação da camada barreira transparente na luz visível, e com polialilamina, com propósito de gerar uma melhor adesão do revestimento no bronze.

A resistência à luz UV foi analisada pela degradação do MBT, no comprimento de onda de 315 nm para o revestimento encapsulado e 317 nm no revestimento sem a dupla camada de hidróxidos, para comprovar a eficiência da mesma. Os resultados (figura 9) mostram uma durabilidade muito maior para o revestimento contendo a dupla camada.

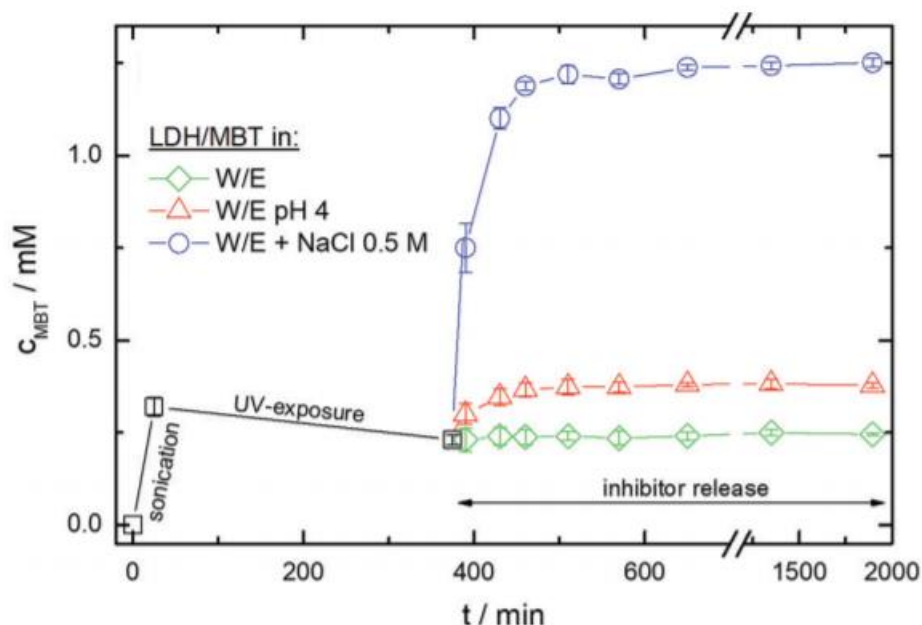
**Figura 9** Gráfico de absorvância para o MBT, nos revestimentos com a dupla camada de hidróxidos (HAVOH-LDH/MBT) e sem (HAVOH-MBT).



*Adaptado Martina Salzano de Luna et al (2018).*

A liberação de MBT conforme o meio: neutro, ácido ou salino (NaCl) foi avaliada, o teste foi feito em uma mistura de álcool e água. Na figura 10, os resultados mostram uma liberação baixa para o meio neutro, que tem um aumento na liberação quando o pH é baixado a 4 (meio ácido). No meio salino, com presença de cloretos, foi observada uma liberação muito mais intensa do inibidor, e os autores relatam que a quantidade liberada depende do equilíbrio de troca iônica da cama de hidróxido.

**Figura 10** Gráfico da concentração de inibidor por tempo para diferentes meios (neutro, ácido e salino).



*Adaptado Martina Salzano de Luna et al (2018).*

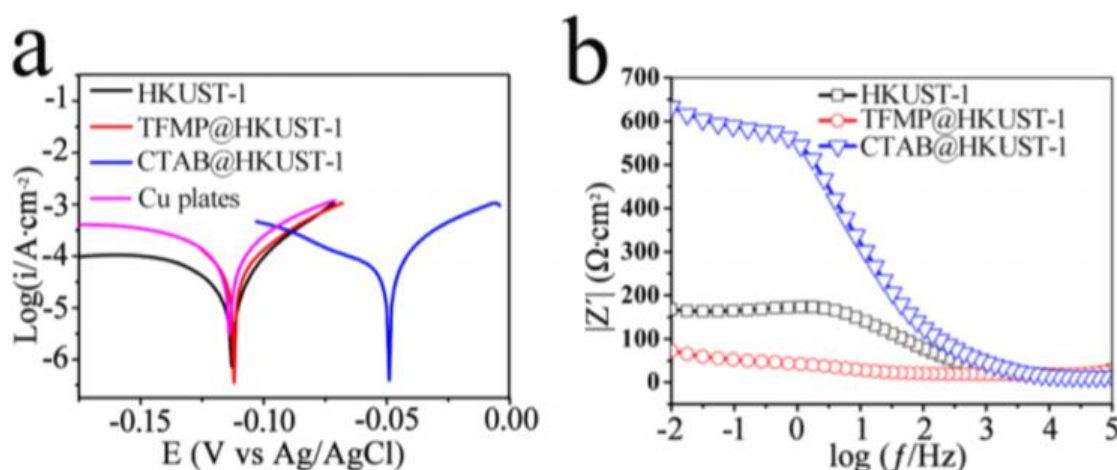
Desta forma os autores foram capazes de sintetizar um revestimento resistente a fotodegradação, transparente a luz visível e responsivo ao meio.

Weijin Li *et al* (2018) realizaram a formação de filmes com estruturas metal-orgânicas utilizando bromato de cetrimônio (CTAB – estrutura com caudas hidrofóbicas, hidrofílicas e a presença de amônia quaternária) com o filme clássico HKUST-1, feito com ácido benzeno-1,3,5-tricarnoxílico e centros metálicos diméricos. O filme foi depositado com uma técnica de deposição eletroforética, o revestimento com as caudas, mas sem a amônia quaternária também foi sintetizado para comparação (TFMP). Curvas de polarização e análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foram realizadas nos filmes sobre placas de cobre em solução corrosiva ( $\text{NaCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) vs eletrodo de Ag/AgCl.

Os resultados da curva de polarização (figura 11a) mostram que o filme de CTAB tem o maior potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}} = -0,048\text{V}$ ) dentre os testados. As resistências dos filmes foram calculadas por impedância eletroquímica (figura 11b) e o revestimento com CTAB foi o que apresentou maior valor ( $632,8 \Omega \text{ cm}^2$ ). Os autores concluíram então que o filme foi depositado com sucesso, melhorando a propriedade anticorrosiva do seu precursor (HKUST-1), sem afetar sua boa adesão e camada

barreira. Outros estudos foram realizados utilizando estruturas metal-orgânicas, como em Zhao, Y. *et al* (2020) que desenvolveram um revestimento à base de polivinil butiral, o PVB, e óxido de grafeno.

**Figura 11** (a) Curvas de polarização para os revestimentos HKUST-1, TFMP@HKUST-1 e CTAB@HKUST-1 e do cobre puro. (b) Gráfico obtido por impedância para os mesmos revestimentos.



*Adaptado Weijin Li et al (2018).*

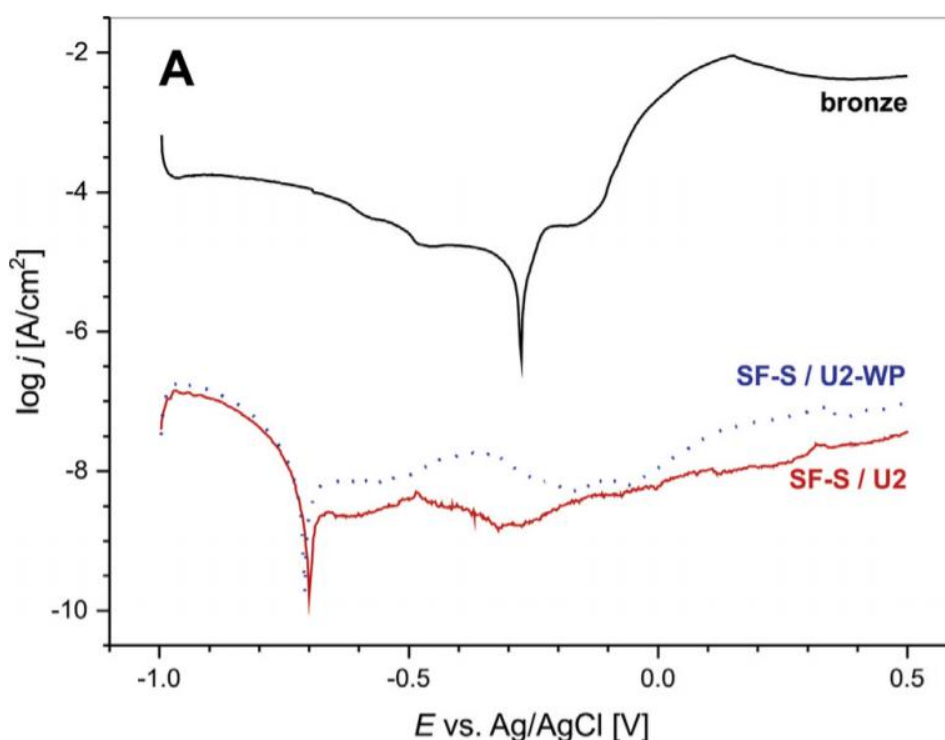
Mohor Mihelčič *et al* (2019a) desenvolveram um revestimento composto por uma resina de poliuretano de dois componentes à base de solvente com adição de nanopartículas de silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS) substituídos com trisilanol-heptaisooctil. POSS são estruturas de silício em gaiola conhecidas como a menor partícula possível de sílica (sílica molecular) (SCAPINI, Patrícia 2008).

Análises eletroquímicas e de ângulo de contato foram feitas para avaliar o revestimento desenvolvido. As análises eletroquímicas foram todas realizadas em solução de NaCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  simulando ambiente altamente corrosivo, utilizando uma liga composta de 4,48% de Sn, 5,32% of Zn, 5,24% de Pb e o restante em Cu, contendo impurezas de Fe e Ni. Nos estudos, o revestimento também foi avaliado com a adição das nanopartículas de POSS (U2) e sem a adição das mesmas (U2-WP), tendo espessuras de 4 e  $3,8 \mu\text{m}$ , respectivamente.

A polarização potenciodinâmica de ambos os revestimentos apresentaram perfis similares e com as densidades de corrente catódica de duas a três ordens de grandeza inferiores que as do bronze sem o revestimento. As densidades de corrente

anódica apresentaram uma redução ainda mais acentuada de cinco a seis ordens de grandeza inferiores à do bronze não tratado. Além da redução das densidades de corrente também foi observado o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos.

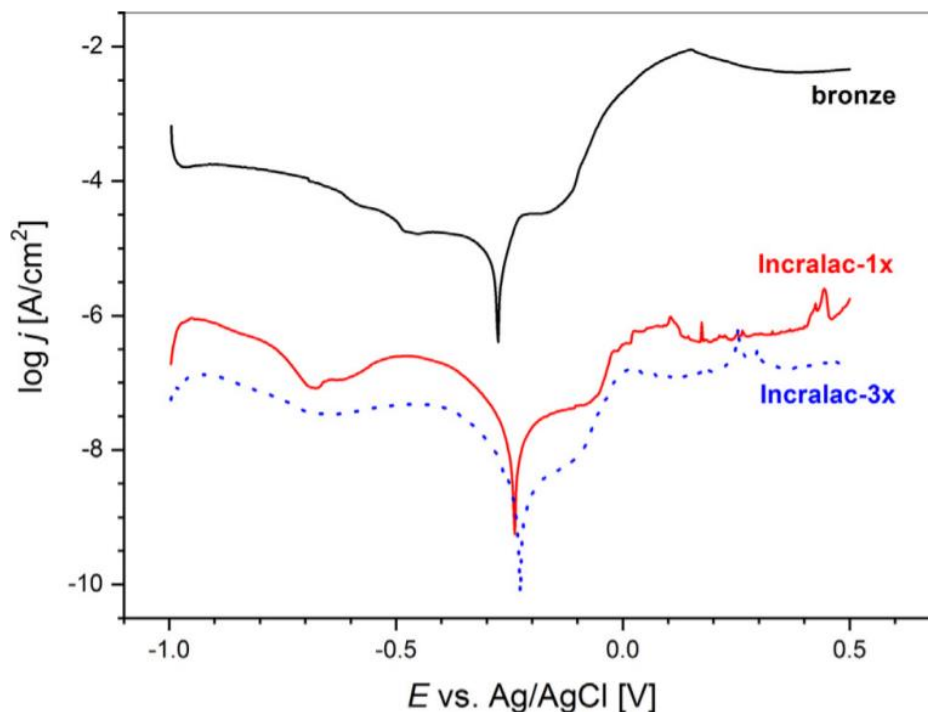
**Figura 12** Resultados para polarização potenciodinâmica para os revestimentos U2 e U2-WP e bronze sem revestimento.



*Adaptado de Mohor Mihelčič et al (2019a).*

Os autores compararam os resultados obtidos para o revestimento desenvolvido com a polarização do Inctalac (figura 13), revestimento mais comumente empregado hoje em dia. A polarização do Inctalac foi feita em duas espessuras diferentes: 1,1 e 2,2  $\mu\text{m}$  e foram respectivamente denominadas Inctalac-1x e Inctalac-3x. Ao comparar os resultados dos revestimentos desenvolvidos com o de mercado, os autores comentam que ambos funcionam como barreira e as variações das densidades de corrente em relação ao bronze sem revestimento apresentam as mesmas ordens de grandeza. Pode ser observado também que o Inctalac não apresenta a mesma redução no potencial de corrosão, o produto comercial demonstra um leve aumento desse potencial.

**Figura 13** Resultados para polarização potenciodinâmica para o Inrcalac em diferentes espessuras e bronze sem revestimento.

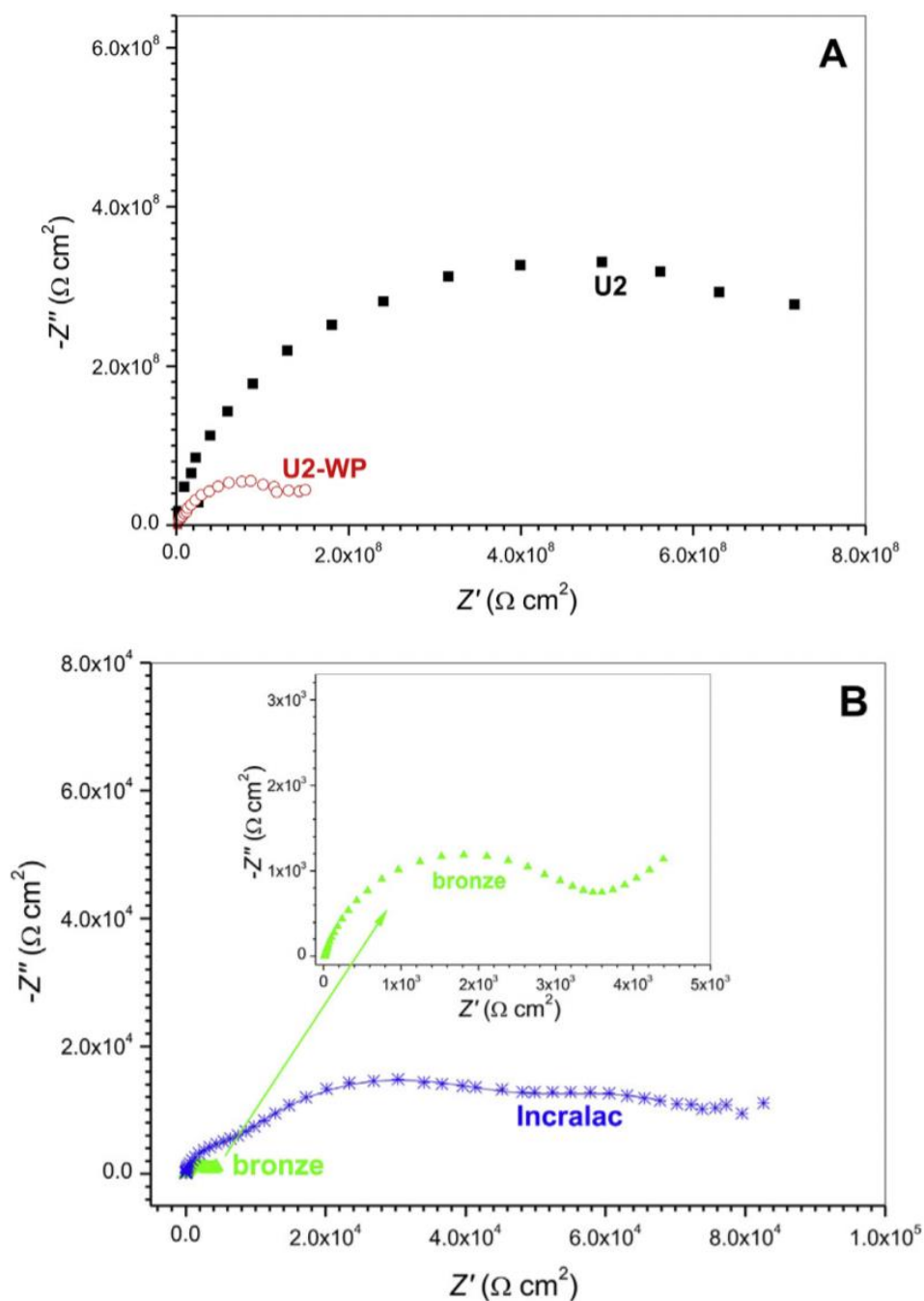


*Adaptado de Mohor Mihelčič et al (2019a).*

Análises por espectroscopia de impedância eletroquímica também foram realizadas. Na figura 14 estão apresentados os diagramas de Nyquist para ambos os revestimentos desenvolvidos, assim como os do Inrcalac para ambas espessuras testadas e do bronze desprotegido.

Os arcos formados pelos revestimentos U2, U2-WP e Inrcalac já mostram claramente a presença da camada barreira e as resistências calculadas pelos autores para cada um dos revestimentos foi  $2.95 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ ,  $5.42 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$  e  $4.21 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ , na mesma ordem. Confirmando que o revestimento U2 foi o que apresentou maior resistência a passagem de cargas dentre os três, sendo sete vezes mais resistivo que o Inrcalac.

**Figura 14** Diagrama de Nyquist obtido para U2, U2-WP, Inctalac (1,1 e 2,2  $\mu\text{m}$ ) e bronze sem revestimento.



*Adaptado de Mohor Mihelčić et al (2019a)*

Os ângulos de contato para a água para os revestimentos U2, U2-WP e para o bronze sem revestimento foram, respectivamente,  $110,5^\circ$ ,  $90,3^\circ$  e  $104,6^\circ$ . Para o revestimento U2 observa-se um aumento do ângulo enquanto para o U2-WP um decréscimo, concluindo então que esse aumento se deve diretamente a adição das nanopartículas de POSS, reafirmando sua importância no revestimento. Além



disso, os autores também realizaram testes de nanoindentação que mostraram que ambos revestimentos desenvolvidos aumentam a resistência ao desgaste e o U2 ainda apresenta uma melhor recuperação as deformações.

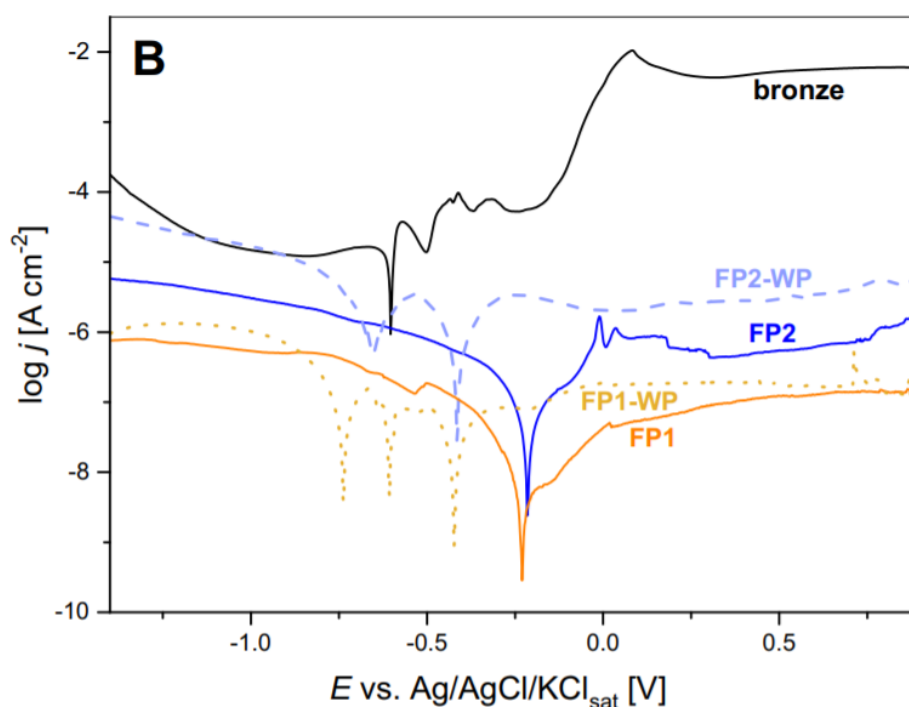
A remoção desses revestimentos foi efetuada com êxito, sem promover danos a liga de bronze, limpando a superfície com um pano de algodão depois de deixada em contato com uma solução alcalina por 30 minutos.

Os mesmos autores continuaram a investigação utilizando fluoropolímeros com adição de POSS (MIHELČIČ *et al* 2018) e em seu trabalho mais recente (MIHELČIČ *et al* 2019b) desenvolveram o revestimento fluoropolimérico fluoretileno vinil éter à base de solvente. Dois fluoropolímeros diferentes foram preparados pelos autores diferenciando-se pelos poliisocianatos utilizados como endurecedores (FP1 e FP2) e de forma análoga ao estudo anterior os revestimentos sem a adição de POSS também foram testados (FP1-WP e FP2-WP). Os revestimentos foram testados por polarização potenciodinâmica (figura 15), utilizando como substrato a mesma liga utilizada no primeiro estudo.

Para ambos os revestimentos desenvolvidos, a adição das POSS melhorou o seu desempenho. As densidades de corrente dos revestimentos com a sílica molecular foram inferiores na maior parte do intervalo de análise em relação ao mesmo revestimento sem a adição. As densidades de corrente anódica de ambos os revestimentos (FP1 e FP2) foram cerca de cinco ordens de grandeza inferiores ao bronze desprotegido. O revestimento FP1 apresentou uma melhor proteção ao bronze que o FP2 e os autores atribuíram essa diferença ao fato do FP1 ter uma maior espessura. A remoção dos revestimentos a curto prazo também foi possível utilizando uma solução de álcool benzílico com aditivos.



**Figura 15** Resultados para potenciometria potenciodinâmica para os revestimentos FP1, FP1-WP, FP2, FP2-WP e bronze sem revestimento.

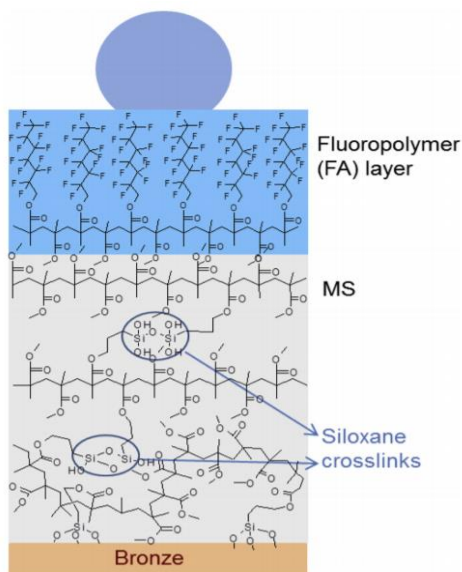


*Adaptado de Mohor Mihelčič et al (2019b)*

Outro revestimento utilizando fluorpolímero foi desenvolvido por Tadeja Kosec *et al* (2019). O revestimento consiste em uma camada do fluorpolímero fluoracrilato (FA) sobre uma camada de polímero metacrílico modificado com siloxano (MS), figura 16. Essa camada entre o fluorpolímero e o bronze foi adicionada porque um dos problemas dos fluorpolímeros como revestimentos protetores à corrosão é sua fraca adesão à superfície do metal. O revestimento proposto pelos autores também foi testado com a adição do inibidor benzotriazol.

Os revestimentos, com e sem benzotriazol, foram testados com duas formas de aplicação: a primeira que consiste em aplicar camada por camada sobre o metal (LbL-FA-2MS) e a segunda aplicando uma solução que contém todos os componentes do revestimento (FA-MS), ambos sobre uma liga de composição mássica de 6,9% Sn, 3,1% Zn e 2,0% Pb, com o restante em Cu.

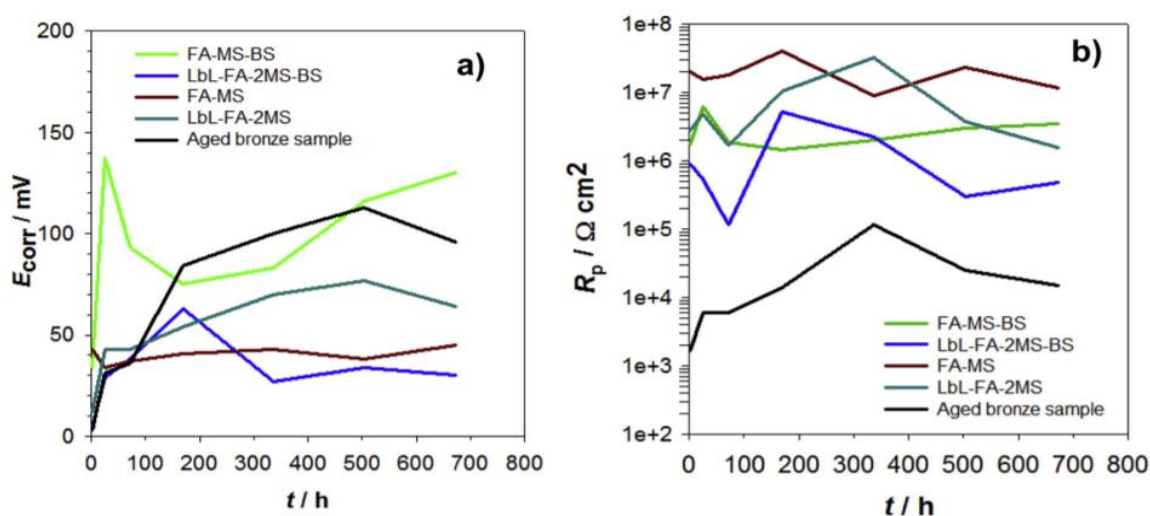
**Figura 16** Esquema proposto pelos autores das múltiplas camadas do revestimento.



*Adaptado de Tadeja Kosec et al (2019)*

Nos testes eletroquímicos foram analisados o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) por OCP e a resistência à polarização ( $R_p$ ) por EIS, figura 17 a e b. O revestimento FA-MS foi aquele com potencial de corrosão mais estável, 0,045V (vs ESC), tendo um melhor resultado que o mesmo revestimento com benzotriazol. O revestimento FA-MS também se mostrou mais resistivo ( $5,6 \text{ M } \Omega \text{ cm}^2$ ) e estável dentro dos revestimentos analisados.

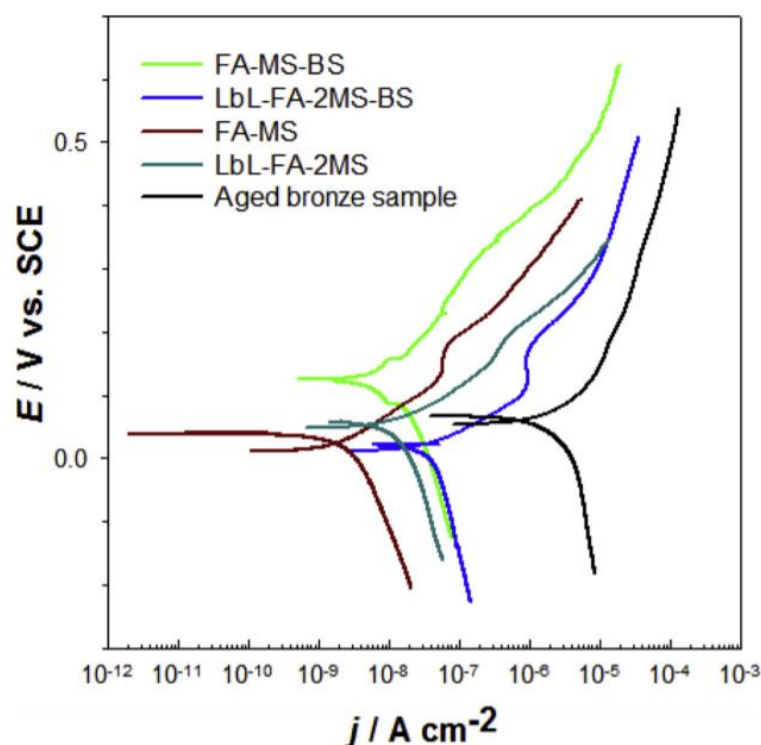
**Figura 17** Gráfico de  $E_{corr}$  vs tempo (a) e  $R_p$  vs tempo (b) para os revestimentos testados e o bronze envelhecido sem revestimento.



*Adaptado de Tadeja Kosec et al (2019).*

Os resultados da polarização potenciodinâmica estão na figura 18, onde se observa que todos os revestimentos tiveram uma redução nas densidades de corrente e o revestimento FA-MS foi o que apresentou maior redução na densidade de corrente catódica. O revestimento com maior redução na densidade de corrente anódica foi o FA-MS-BS, devido a presença do benzotriazol como inibidor anódico.

**Figura 18** Resultado da polarização das amostras de bronze com os revestimentos e bronze envelhecido sem revestimento.



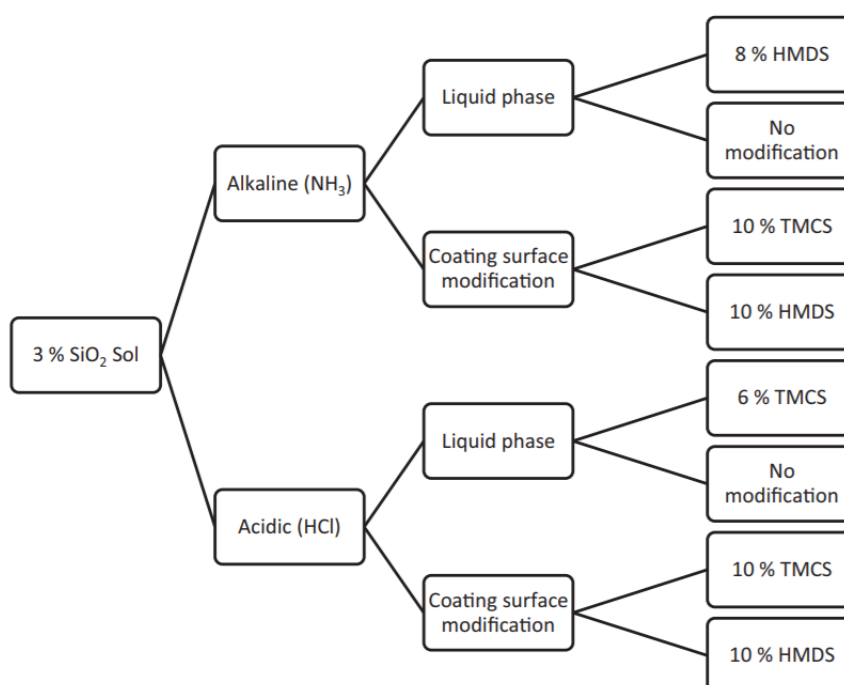
*Adaptado de Tadeja Kosec et al (2019)*

Os resultados eletroquímicos deixam claro que os revestimentos de aplicação única tiveram melhores resultados sobre aqueles feitos camada por camada e os autores avaliaram o FA-MS como o melhor dentre os testados.

Fluoropolímeros continuaram a ser estudados com revestimentos, como o tratamento desenvolvido por Giulia Masi *et al*, em 2020, o qual foi testado sobre bronze quaternário exposto por nove meses em uma estátua presente no próprio instituto onde os pesquisadores trabalharam e, segundo os autores, o estudo *in situ* segue em progresso na instituição. Natasja A. Swartz *et al* (2016) também publicou um estudo com polímeros fluorados, no seu estudo ela adicionou nanoargilas ao polímero para diminuir a difusão da água no mesmo.

Outro método que vem ganhando espaço na preparação de revestimentos é o método sol-gel, como o estudo publicado por Kiele E. *et al* em 2014 onde diversos revestimentos a base de sílica modificada com metila, utilizando trimetilclorosilano (TMCS) e hexametildisilazona (HMDS), foram preparados (em meios alcalinos e ácidos) por duas rotas sintéticas, uma ainda em fase líquida (rota 1) e a outra com a modificação feita na superfície do revestimento (rota 2), como mostrado no esquema da figura 19.

**Figura 19** Esquema das diferentes sínteses de revestimentos realizadas pelo método sol-gel.



*Adaptado de Kiele E. et al (2014)*

Os ângulos de contato dos revestimentos logo após a aplicação e depois de 14 dias de envelhecimento artificial também foram obtidos e se encontram na tabela 1. É possível notar que a rota ácida sem modificações e com 10% de TMCS não obtiveram o resultado esperado, diminuindo o ângulo de contato da água até mesmo no revestimento recém aplicado. Os outros dois revestimentos sintetizados em meio ácido tiveram uma queda brusca no ângulo de contato depois de 14 dias de envelhecimento. Os revestimentos feitos em meio alcalino foram os que obtiveram o melhor resultado, porém todos foram bastante afetados depois de 14 dias

envelhecimento, o que apresentou melhor estabilidade foi o com 10% de TMCS feito pela segunda rota.

**Tabela 1** Ângulo de contato dos revestimentos testados antes de depois de 14 dias de envelhecimento artificial.

Revestimento	Ângulo de contato (°)	
	Antes	Depois de 14 dias
Cobre sem revestimento	78,8(5)	83,0(9)
Ácido, rota 2, 10% TMCS	63,0(6)	62,0(7)
Ácido, sem modificação	69,5(8)	64,0(7)
Ácido, rota 2, 10% HMDS	94,8(8)	78,1(7)
Ácido, rota 1, 6% TMCS	113,5(6)	84,3(7)
Alcalino, sem modificação	128,4(7)	89,3(7)
Alcalino, rota 2, 10% HMDS	128,9(5)	82,6(7)
Alcalino, rota 2, 8% HMDS	132,7(4)	87,9(5)
Alcalino, rota 2, 10% TMCS	135,9(8)	122,2(6)

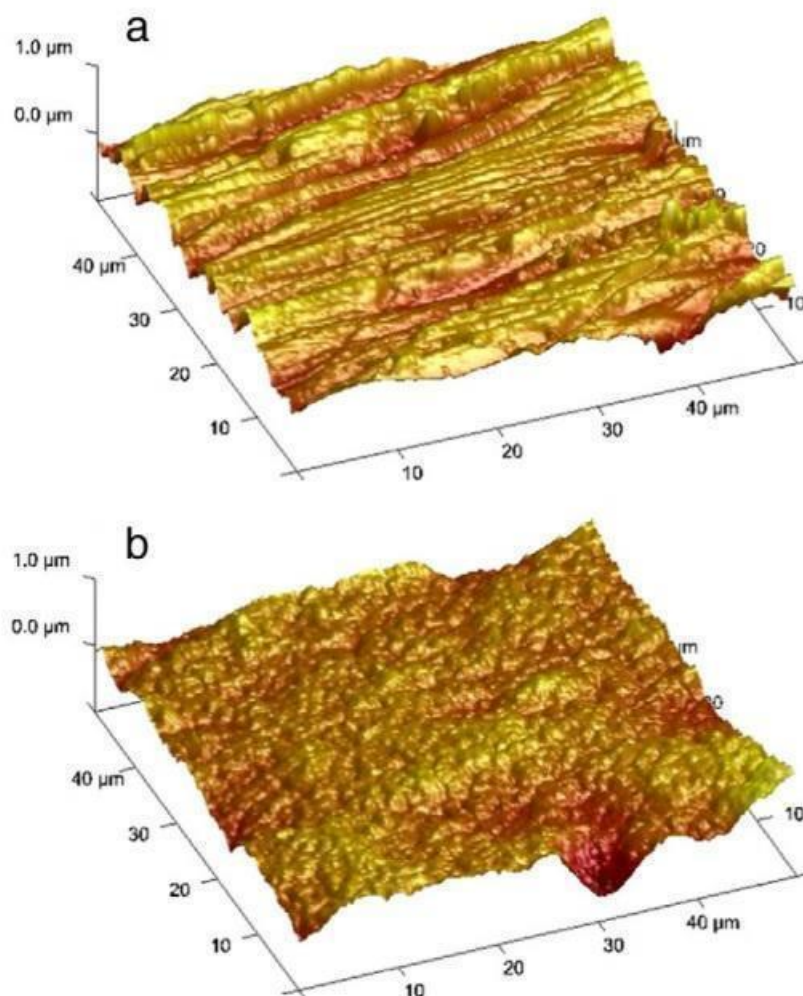
*Adaptado de Kiele E. et al (2014)*

Em 2016, Kiele E. *et al* publicaram um novo estudo sobre os revestimentos de sílica modificados com metila utilizando o HMDS, sobre uma liga de bronze com 89,0–91,0% de cobre e o restante em estanho. A rugosidade da superfície do bronze foi analisada (figura 20) e mostrou uma redução na rugosidade quadrática média comparando a liga com e sem tratamento, com um valor de 105 nm para liga tratada. Essa análise pode indicar um aumento na resistência a corrosão, mas para uma comprovação de fato análises eletroquímicas e de corrosão acelerada são mais conclusivas.

O ângulo de contato entre superfície revestida com a água foi analisado logo após a síntese do revestimento e depois de 14 e 28 dias de envelhecimento artificial. Para comparação, os mesmos testes também foram realizados no revestimento de sílica sem a modificação com o grupamento metila e com o bronze sem revestimento, os resultados obtidos pelos autores se encontram na tabela 2.

O aumento do ângulo de contato da água com o revestimento se deve a modificação realizada com HDMS, sem essa modificação o revestimento apenas de sílica aumenta o ângulo de contato da superfície com a água.

**Figura 20** Imagens obtidas por microscopia de força atômica para o revestimento modificado com metila antes (a) e depois do envelhecimento artificial (b).



*Adaptado de Kiele E. et al (2016)*

**Tabela 2** Ângulo de contato dos revestimentos testados antes, depois de 14 e 28 dias de envelhecimento artificial.

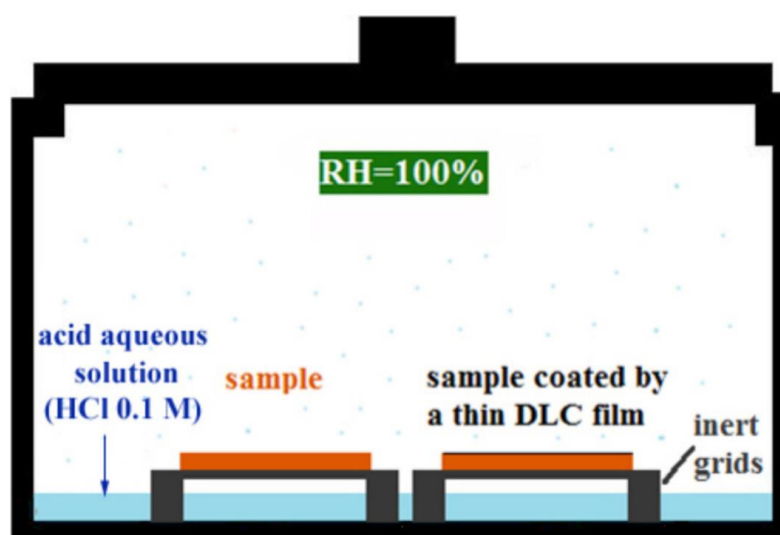
Revestimento	Ângulo de contato (°)		
	Antes	Depois de 14 dias	Depois de 28 dias
Bronze sem revestimento	105,42(3)	123.46 (2)	95.14 (8)
Sílica	33.43 (4)	29.05 (6)	37.76 (4)
Sílica modificada com metila	123.46 (2)	136.42 (1)	136.07 (3)

*Adaptado de Kiele E. et al (2016)*

Em 2012, Balbo *et al* publicou um estudo sobre a atividade anticorrosiva de diversos filmes com inibidores e o que obteve o melhor resultado foi o 3-mercaptopropiltrimetilepóxisilano (PropS-SH) obtendo uma eficiência de inibição (calculada a partir das densidades de corrente com e sem o filme) de 99,8%. O estudo com o revestimento de PropS-SH teve continuidade em 2018 (MASI, *et al*), com uma abordagem mais morfológica, analisando a importância da constituição da liga na formação do filme. Os autores constataram que o filme recobre até mesmo cavidades e poros. Outra descoberta importante foi que o filme formado se adere melhor e mais uniformemente com o aumento do percentual de cobre na liga, sendo que as ligações cobre-silano têm forte contribuição para a adesão do filme a superfície da liga.

Outra tecnologia mais recente que vem sendo empregada para formulação de revestimentos é o carbono tipo diamante (DLC, do inglês diamond-like carbon), Faraldi *et al* (2017) reportou na literatura um estudo feito com esse tipo de revestimento para artefatos históricos. A aplicação foi realizada por deposição química a vapor assistida por plasma sobre o bronze de composição Cu 92,8%, Sn 6,8%, Pb 0,2%, S 0,2%, e foram realizados testes de degradação em uma câmara com atmosfera ácida (HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, figura 21) e o ângulo de contato da superfície com a água também foi testado.

**Figura 21** Esquema da câmara com atmosfera ácida para teste das amostras.

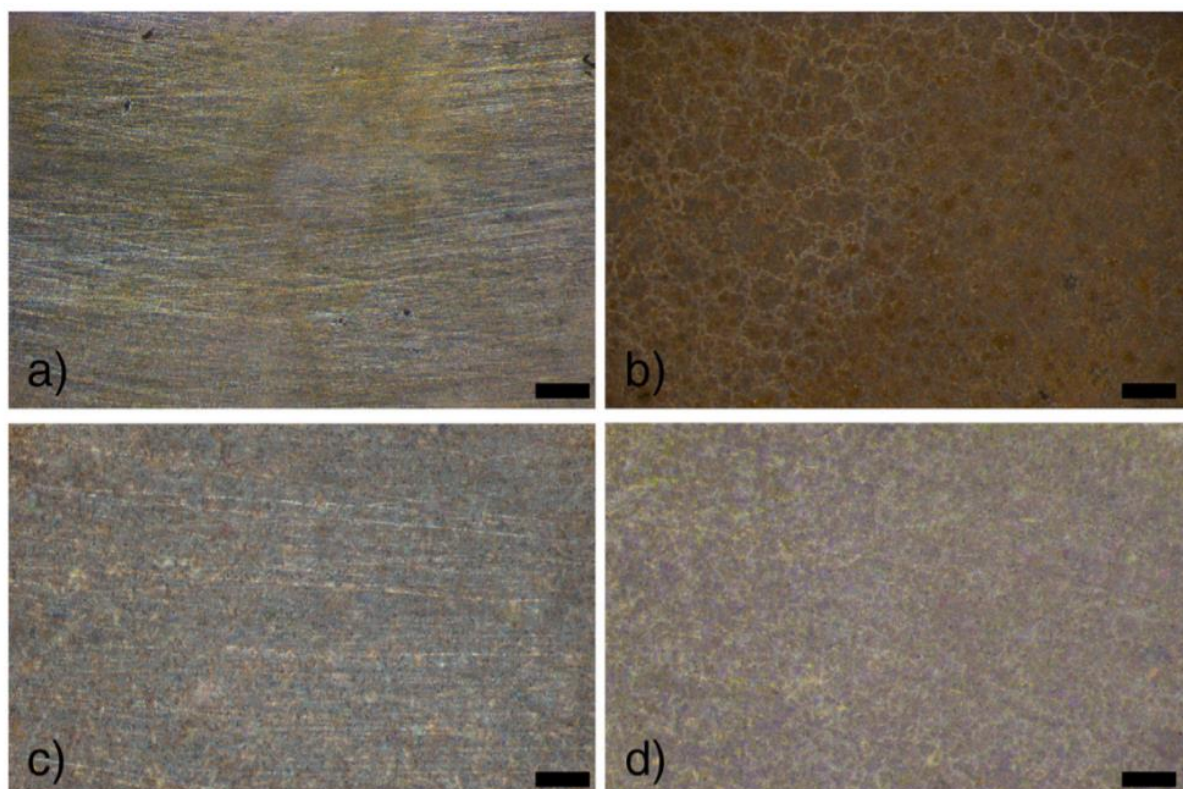


*Adaptado Faraldi F et al (2017)*



As análises do bronze sem revestimento antes (figura 21a) e depois (figura 21b), mostraram o aparecimento de uma cor avermelhada na peça indicando a presença de óxidos de cobre e também pode se perceber a presença de alguns pontos verdes indicando a presença de atacamita. Para o bronze revestido com DLC não há nenhuma mudança perceptível sobre a superfície (figura 21c e d), essa análise foi corroborada pela difração de raios-x da amostra que não detectou nenhum produto de corrosão sobre a peça. Desta forma os autores sugerem que o filme de DLC é capaz de proteger o bronze.

**Figura 22** Microscopia óptica das amostras de bronze sem revestimento antes(a) e depois(b) da degradação e antes (c) e depois (d) da amostra revestida com DLC, barra de escala 500  $\mu\text{m}$ .



*Adaptado Faraldi F et al (2017).*

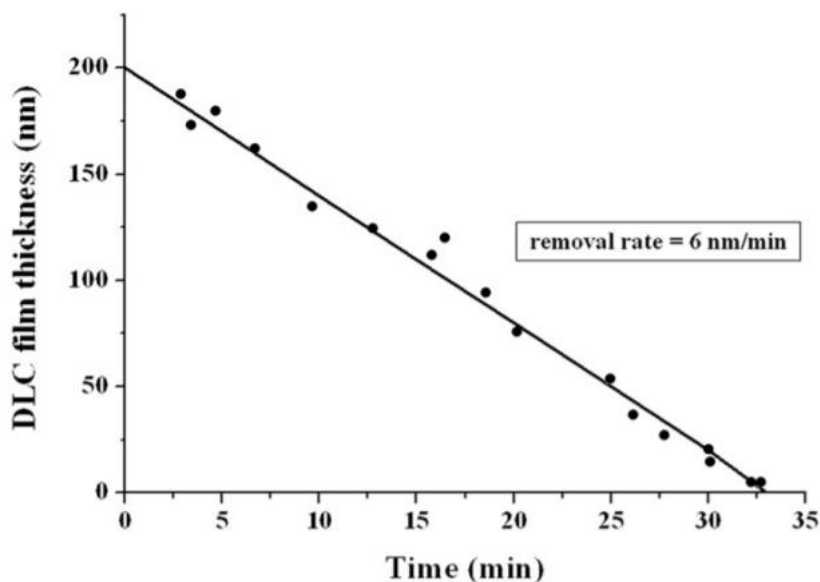
O ângulo de contato para o bronze sem revestimento foi de  $88 \pm 2,6^\circ$  e para o bronze revestido com DLC foi de  $95 \pm 4,8^\circ$ , sendo assim o revestimento não promoveu grandes mudanças na molhabilidade da superfície do bronze.

A reversibilidade do filme também foi testada com o corte a plasma, o qual foi capaz de remover o filme e restaurar a superfície da liga original. A velocidade de



remoção do filme também foi calculada (figura 22) e o mesmo pode ser removido em um pouco mais de 30 minutos.

**Figura 23** Espessura do filme em função do tempo de corte a plasma.

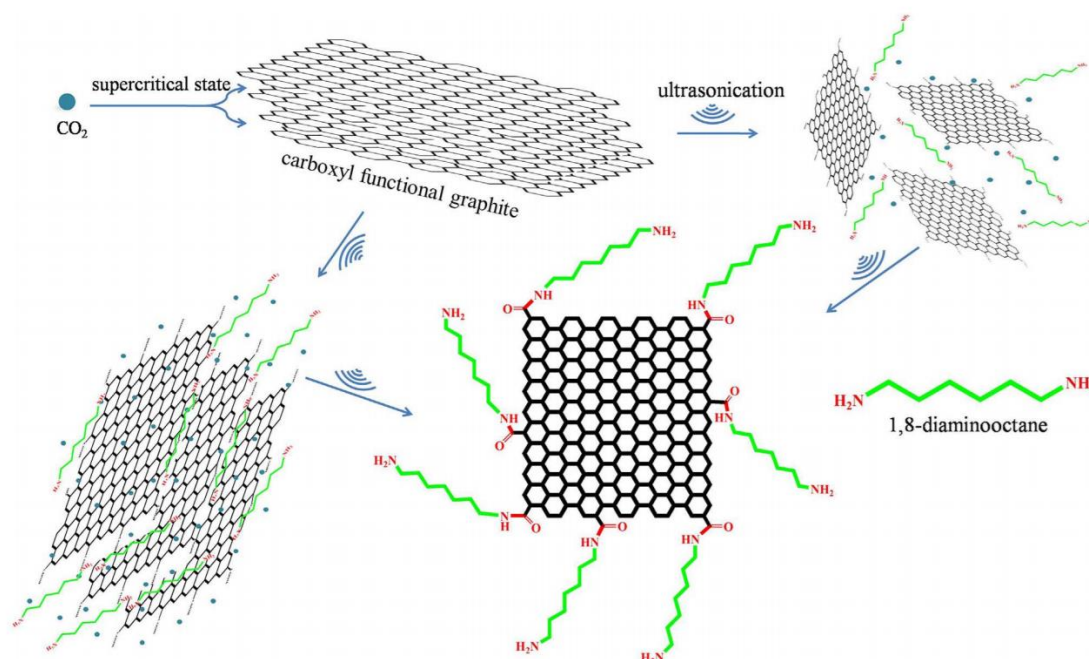


*Adaptado Faraldi F et al (2017)*

No mesmo ano, Yue Wu *et al* (2017) publicaram o desenvolvimento de um epóxi e grafeno enxertado com 1,8-diaminooctano. A síntese do grafeno enxertado foi realizada utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico e banho de ultrassom. Com o revestimento aplicado sobre uma superfície de cobre, testes de polarização potenciodinâmica foram realizados utilizando uma solução de 3,5% de NaCl contra um eletrodo de Ag/AgCl saturado, também foram realizadas medidas da resistência da superfície por espectroscopia de impedância. A molhabilidade da superfície foi avaliada. Na figura 24 se encontra a estrutura do grafeno enxertado e duas hipóteses propostas de mecanismo simplificado pelos autores.

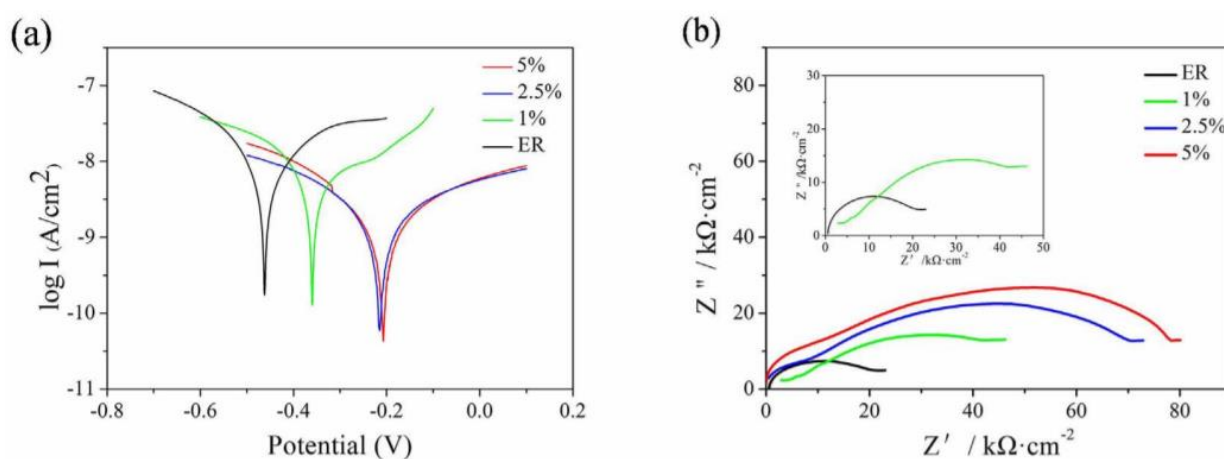
Na figura 25(a), está apresentado o diagrama de Tafel para a resina de epóxi sem a adição do grafeno e com a adição em diferentes concentrações (1%, 2,5% e 5%). Com a adição do grafeno na resina o potencial de corrosão foi deslocado para maiores valores e as densidades de correntes reduzidas. O diagrama de Nyquist (figura 25b), obtido pela impedância, mostra que a resistência a polarização do revestimento também cresceu com a adição do grafeno enxertado, a adição de 5% foi a que teve maior resistência, 79,38 kΩ /cm<sup>2</sup>, um aumento de mais de três vezes em relação a resina epóxi sem o grafeno (22,65 kΩ /cm<sup>2</sup>).

**Figura 24** Estrutura e esquemas propostos da síntese do grafeno enxertado com 1,8-diaminooctano.



*Adaptado Yue Wu et al (2017)*

**Figura 25** Diagrama de Tafel (a) e Nyquist (b) obtidos para os revestimentos.



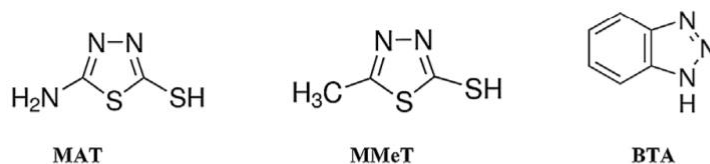
*Adaptado Yue Wu et al (2017).*

Os ângulos de contato obtidos para a resina sem grafeno e com adições de 1%, 2,5% e 5% foram, respectivamente,  $82,3 \pm 0,58$ ;  $97,3 \pm 0,12$ ;  $107,9 \pm 0,16^\circ$ ,

mostrando assim que a adição do grafeno também reduziu a molhabilidade da superfície.

Roxana Boston et al (2017) estudou a adição de dois derivados de tiadiazol 2-mercapto-5-amino-1,3,4-tiadiazol (MAT) o e 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (MMET) em uma resina de nitrocelulose comercial como revestimento protetor. Os revestimentos, com a presença de triazóis e sem, foram aplicados em uma liga de bronze de composição: 93,66% de Cu, 6,10% de Sn, 0,1% de Zn, 0,11% de P, 0,02% de Fe e 0,01% de Pb. Para efeito de comparativos, a resina com a adição de BTA foi submetida sobre os mesmos testes, na figura 26 estão representadas as estruturas dos inibidores empregados.

**Figura 26** Estruturas dos inibidores adicionados à resina de nitrocelulose

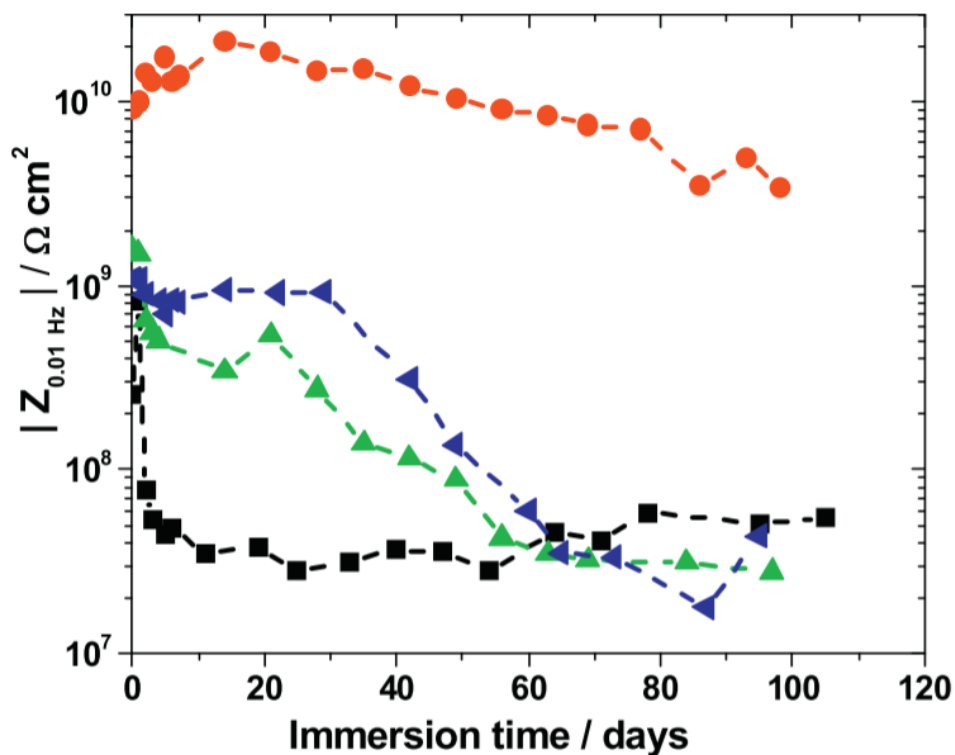


*Adaptado de Roxana Boston et al (2017)..*

Os revestimentos aplicados não apresentaram grandes variações nas colorações das amostras, fator relevante para aplicação em obras de arte. A atividade anticorrosiva foi avaliada por testes por EIS em exposição à chuva ácida artificial (pH 5). Os resultados (figura 27) mostram que exceto o revestimento com MAT, todos os outros apresentam decréscimo na sua resistência à corrosão desde o primeiro dia.

Desta forma o revestimento proposto mostra uma alternativa ao uso do BTA para o desenvolvimento de revestimentos mais resistentes e duradouros.

**Figura 27** Resultados para a EIS de baixas frequências sobre os revestimentos a base de nitrocelulose sem (■) e com os inibidores: MAT (•), MMET (▲), BTA (◄), sob ambiente corrosivo.



*Adaptado de Roxana Boston et al (2017).*

Além dos revestimentos que vêm sendo pesquisados na última década, novos inibidores de corrosão também vêm sendo explorados como: bases de Schiff (MONTICELLI *et al*, 2019), derivados de quinoxalina (CHAUHAN *et al* 2020), triazóis não-tóxicos (DERMAJ, *et al* 2015) e purinas (PAREEK *et al* 2021), e esses inibidores podem futuramente ser aliados a resinas e revestimentos já existentes, para a síntese de novos revestimentos, com melhores propriedades anticorrosivas para obras de valor histórico e patrimonial.

#### 4. 3. 2 Revestimentos sustentáveis

Outra preocupação emergente nos revestimentos, assim como nas demais áreas da ciência, é a sustentabilidade. Cada vez mais devemos buscar utilizar técnicas, métodos e produtos sustentáveis, tendo o mínimo impacto no meio-ambiente de onde serão empregados. Para isso, deve-se buscar a utilização matérias-primas

de fontes renováveis e métodos de preparo que não gerem tantos resíduos, dessa forma garantindo um menor impacto no meio-ambiente. Com isso alguns estudos foram publicados nos últimos anos que convergem a tentativa de minimizar o impacto ao meio-ambiente nas diversas etapas que envolvem a utilização de um revestimento.

Ceras são revestimentos menos agressivos ao meio-ambiente e já são utilizadas de forma mais ampla hoje em dia. Natasja Swartz e Tami Lasseter Clare (2015b) fizeram a avaliação de duas ceras modificadas comercializadas: cera microcristalina; cera de carnaúba misturada com cera microcristalina; utilizando um bronze com 90% de cobre e 10% de estanho. Esse estudo teve por objetivo pontuar os aspectos positivos e negativos dessas ceras.

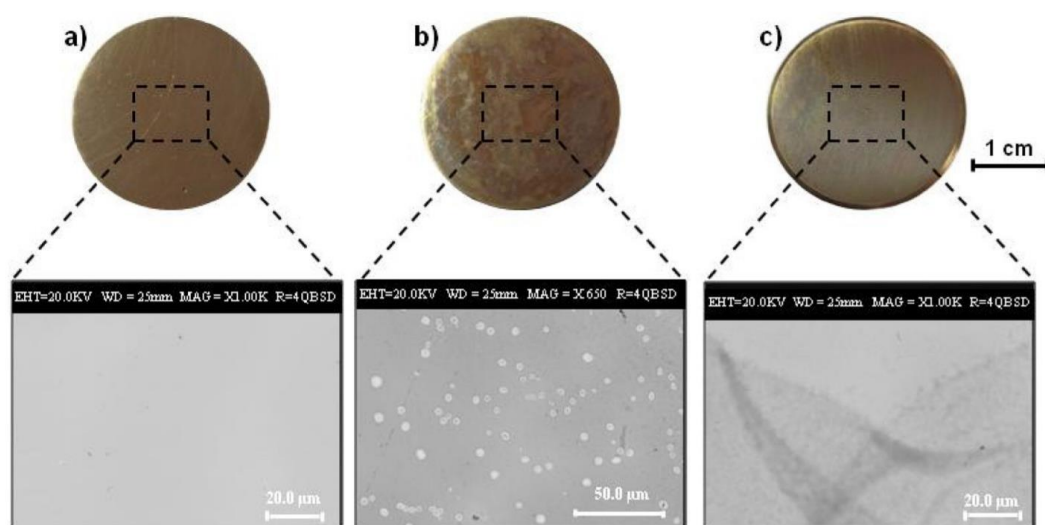
As autoras concluíram que as ceras se degradam rapidamente com a ação do meio, podem gerar produtos reticulados aos produtos de oxidação e a liga ainda não oxidada, dificultando a remoção do filme. Aliando técnicas de pré-tratamento, como o recozimento, pode melhorar um pouco estes problemas, mas de mesma forma continua sendo necessária a aplicação de um filme espesso (100–200  $\mu\text{m}$ ) e a reaplicação do produto em um intervalo de nove meses, então apesar de uma alternativa menos tóxica, está longe do ideal desejado.

Emilande Apchain *et al* (2021) avaliaram, por espectroscopia Raman, os diferentes métodos de aplicações de ceras comerciais em comparação com o revestimento sustentável proposto a base de ácido decanóico sobre amostras de cobre envelhecidas naturalmente. Os estudos mostraram que o melhor método de aplicação para a cera é aplicando ela quente, para diminuir sua viscosidade e garantir que ela tenha uma melhor penetração na peça; para o revestimento de ácido decanóico a melhor aplicação foi por imersão em solução.

Pesquisas aliando inibidores de corrosão já renomados a matrizes mais naturais têm sido realizados, como no estudo utilizando revestimentos feitos à base de quitosana, polímero natural, com a adição de inibidores mais tradicionais – benzotriazol (BTA) e mercaptobenzotriazol – realizado por Chiara Giuliani *et al* (2018). Para a síntese do filme a base de quitosana foram utilizados dois ácidos (ácido acético e o D-(+)-glucono  $\delta$ -lactona (GDL). Os revestimentos foram aplicados sobre uma liga de composição 92,8% de Cu, 6,8% de Sn e 0,2% de Pb.

Os filmes de quitosana obtidos sobre a superfície do bronze estão na figura 28, e pode-se perceber uma maior transparência do filme preparado com GDL, sendo assim ideal para a aplicação em obras culturais, e a formulação escolhida para a continuação do estudo.

**Figura 28** Fotos e imagens de MEV da liga nua (a), com filme obtido com ácido acético (b) e com GDL (c).

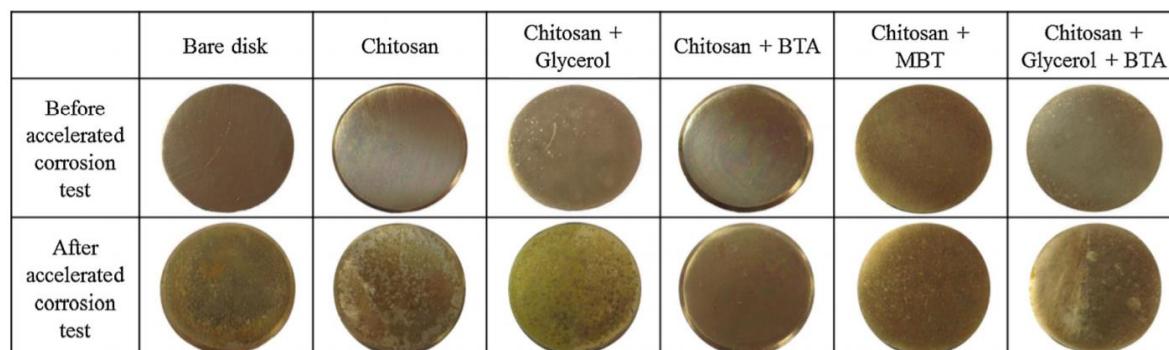


*Adaptado de Giuliani C. et al (2018).*

Com a formulação de preparo para o filme de quitosana escolhida, os testes com a adição de inibidores foram realizados. Também foram feitos testes com a adição de glicerol como plastificante. A figura 29 mostra os revestimentos protetores então preparados antes e depois do teste de corrosão acelerada com vapor de HCl 1 mol<sup>-1</sup>.

Os autores relatam que as amostras com os filmes sem a adição de inibidores foram bastante afetadas pelo meio corrosivo, promovendo danos ao filme e a liga. O revestimento proposto com BTA e glicerol não apresentou boa atividade anticorrosiva, pois o glicerol facilita a permeação da água no mesmo, e assim a corrosão. Dentro os revestimentos com inibidores, aquele contendo BTA foi o que demonstrou resultados mais promissores e mais estudos sobre ele serão conduzidos.

**Figura 29** Fotos de antes (linha superior) e depois (linha inferior) para (da esquerda para direita) a liga nua, com filme de quitosana, quitosana com glicerol, quitosana com BTA, quitosana com MBT e quitosana com glicerol e BTA.



*Adaptado de Giuliani C. et al (2018).*

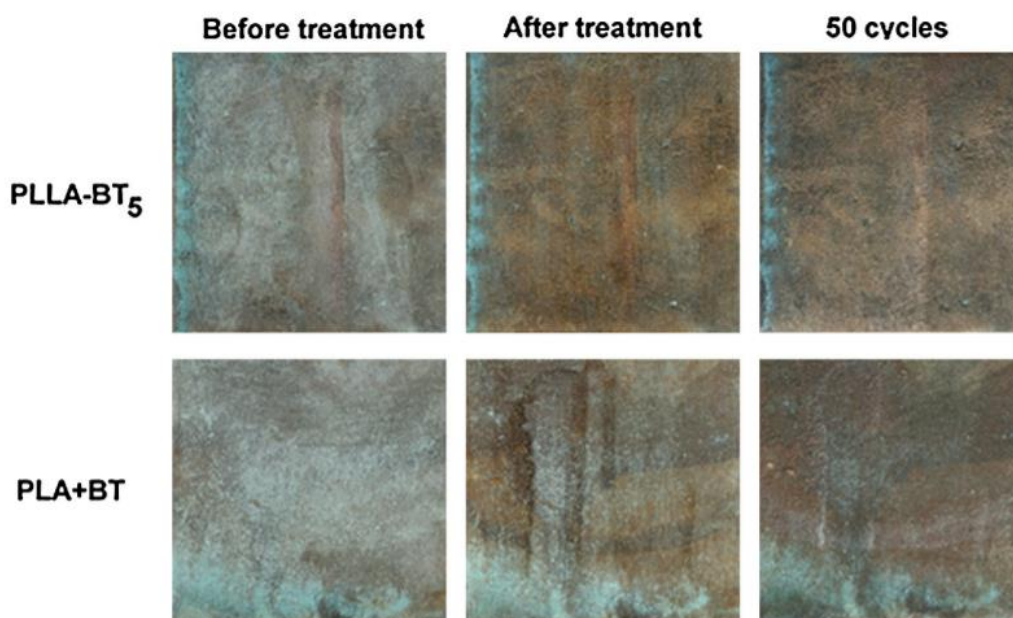
Debora Kelen Silva da Conceição *et al* (2020) estudaram também a adição de inibidores à filmes de quitosana, neste estudo utilizaram sal de imidazólio como inibidor menos tóxico que o BTA, mas não tiveram resultados tão satisfatórios quanto aqueles revestimentos com BTA. Fizeram análises do revestimento de quitosana com sal de imidazólio com a adição do BTA obtendo bons resultados, corroborando com a ideia de Giuliani que a quitosana pode ser uma saída para revestimentos menos tóxicos sem a liberação do inibidor no ambiente.

De forma semelhante, Giuntoli G. *et al* (2014) sintetizaram revestimentos a base de ácido polilático (PLA) com adição de BTA. Uma mistura dos dois componentes foi preparada para a aplicação sobre a liga (PLA+BT), também foram sintetizados *end-capped* co-polímeros de BTA e PLA (PLLA-BT<sub>5</sub>). O revestimento foi testado em uma liga de bronze de composição Cu 88,2–88,3%; Zn 3,87–3,93%; Sn 5,62–5,69%; Pb 1,5–1,7% com impurezas de Fe e Ni.

Ensaio de envelhecimento fotoquímico foram realizados com os revestimentos (figura 30). Ambos demonstraram atividade anticorrosiva, mas o PLLA-BT<sub>5</sub> demonstrou-se mais estável, pois o PLA+BT mostrou a degradação de alguns grupos funcionais nas análises realizadas por infravermelho. Além disso a leve diferença de coloração provocada pela aplicação do PLLA-BT<sub>5</sub> foi recuperada após os ensaios, os autores atribuíram isso a rearranjos na estrutura do revestimento para reduzir a rugosidade.



**Figura 30** Fotos (da esquerda para direita) antes do recobrimento com o revestimento, depois do recobrimento e após 50 ciclos de envelhecimento para o revestimento PLLA-BT<sub>5</sub> (linha superior) e PLA+BT (linha inferior).



*Adaptado Giuntoli G. et al (2014).*

Desta forma os autores veem o co-polímero sintetizado como uma boa saída para os atualmente em mercado, pois ele propõe uma saída ecologicamente amigável, sem a utilização de solventes em seu preparo e também sem a dispersão do BTA no ambiente devido a sua alta estabilidade.

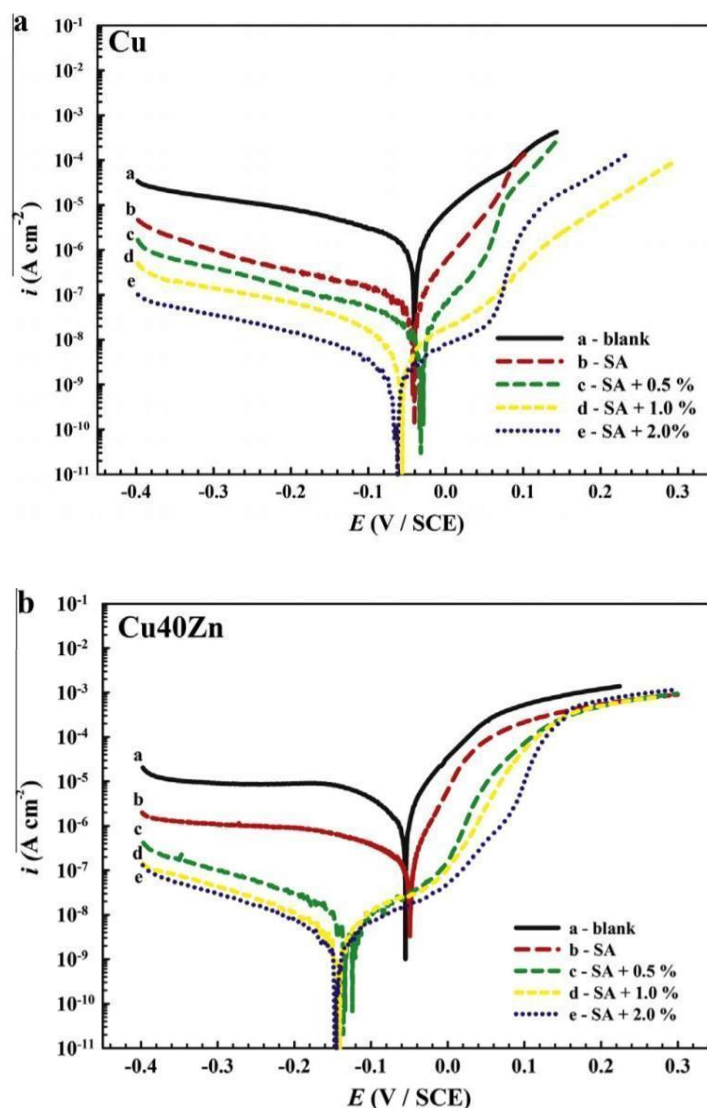
Propostas utilizando inibidores naturais não-tóxicos aliados a essas matrizes menos agressivas ao ecossistema também são estudadas como a que Regina Fuchs-Godec e Gregor Zerjav (2015) desenvolveram, utilizando uma camada super hidrofóbica, que é uma tecnologia que vem sendo bastante empregada em revestimentos. Para isso os autores uniram um filme hidrofóbico feito a partir de ácido esteárico com um inibidor verde, a vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol). Os testes para esse revestimento foram feitos sobre cobre com 99,95% de pureza, também foi testada uma liga de latão, contendo 40% de zinco. Os testes foram realizados utilizando uma solução de chuva ácida.

Na figura 31, estão as curvas de polarização obtidas para ambas as superfícies (do cobre puro e do latão), com e sem revestimento. Para ambos os casos houve uma



diminuição no potencial de corrosão quando a vitamina E foi adicionada em uma concentração de pelo menos 1%. Todos os revestimentos apresentaram uma redução nas densidades de corrente chegando até três ordens de grandeza.

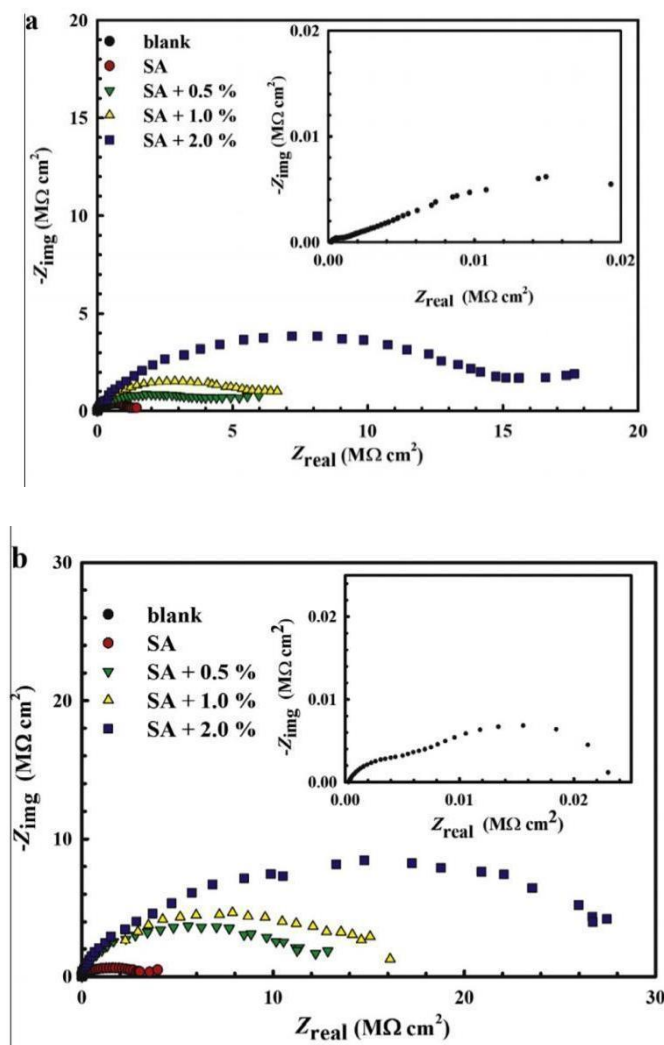
**Figura 31** Curvas de polarização para a superfície nua do cobre (a) e do latão (b), apenas com o filme hidrofóbico (SA) e com a adição da vitamina E (variando a concentração entre 0,5 e 2,0%).



*Adaptado Regina Fuchs-Godec e Gregor Zerjav (2015).*

As medidas de impedância (figura 32) mostraram um aumento na resistência da superfície, sendo que o revestimento com maior concentração de vitamina E (2%) foi o que apresentou melhor resultado.

**Figura 32** Nyquist para a superfície nua do cobre (a) e do latão (b), apenas com o filme hidrofóbico (SA) e com a adição da vitamina E (variando a concentração entre 0,5 e 2,0%).



*Adaptado Regina Fuchs-Godec e Gregor Zerjav (2015).*

Os resultados deste estudo mostraram o desenvolvimento de um revestimento sustentável unindo um inibidor natural a uma resina preparada com produtos de origem natural também. Apesar de testados sobre o cobre puro e latão, ela indica a possibilidade da realização de feitos como esse para o bronze também.

Além desses revestimentos sustentáveis desenvolvidos, existem outros inibidores verdes – são chamados assim inibidores provenientes de fontes naturais ou produtos farmacológicos (FATEH *et al* 2020) – sendo desenvolvidos a partir fontes naturais como extrato de couve-flor (LI *et al*, 2021), extrato castanheiro-da-índia (VARVARA *et al*, 2020), própolis (VARVARA *et al*, 2017), amino ácidos (HAMADi *et*

*al* 2018; IBRAHIMI *et al*, 2020) como a cisteína (GRAVGAARD e VAN LANSCHOT, 2012) e diversos fármacos (VERMA *et al* 2021), sendo possível futuramente aliar estes inibidores a matrizes naturais, como a quitosana, para a formulação de novos revestimentos ecologicamente amigáveis para o bronze.

## 5 CONCLUSÃO

Ao redor de todo o mundo, e em diversas culturas, obras em bronze tem uma grande importância, gerando assim uma necessidade global da preservação das mesmas, por isso a preservação de obras de patrimônio histórico e cultural feitas de bronze é um assunto bastante importante e tem sido bem explorado por pesquisadores de diversas áreas.

Foi visto que o meio ao qual a liga é exposta exerce diferenças acentuadas no mecanismo de corrosão e a composição da liga exposta também, e ambos auxiliam na manutenção do processo corrosivo. Também foi analisada a dificuldade em se ter uma liga representante da totalidade das ligas de bronze existente, principalmente em se tratando de obras mais antigas, quando a fundição tinha um menor rigor no preparo de ligas. Mesmo assim a família de ligas de bronze quaternário é tida como o mais próximo que se pode ter de uma representante dessas ligas, visto que na atualidade artistas tendem a ter preferência por essa composição.

Os revestimentos atualmente desenvolvidos demonstram a preocupação de pesquisadores com essa área de curadoria com as obras. Os diferentes revestimentos desenvolvidos mostram que eles podem ser muito variados, sendo orgânicos ou híbridos. Os revestimentos também apresentam diversas formas de síntese e aplicação sobre as peças a serem protegidas, podendo ser variadas para uma otimização do mesmo. Todas essas variações tornam os revestimentos mais versáteis a diferentes situações propostas, com as distintas composições possíveis das ligas de bronze e as discrepâncias atmosféricas que podem ter de um local para o outro. A otimização dos revestimentos pode ser realizada de diversas formas, estudos aliando técnicas quimiométricas para isso já existem D.C.B. do Lago *et al* (2013).

Os revestimentos vêm se tornando cada vez mais tecnológicos e com o aparecimento dos revestimentos inteligentes vem crescendo em larga escala a sua complexidade e robustez, sendo capazes de aumentar em várias ordens de grandeza a resistência à corrosão em relação aos revestimentos comuns pela presença de inibidores e ainda aumentando a vida útil dos mesmos devido a sua capacidade regenerativa de auto-cura.

Os revestimentos sustentáveis têm sido estudados também, mas ainda apresentam dificuldade em bater os tradicionais, contudo, vem mostrando grande avanço no cuidado com o meio onde serão inseridos e na busca por matérias primas mais naturais, com menor impacto ambiental e que, aliado a isso, muitas vezes apresentam um custo reduzido.

Desta forma, o estudo de revestimentos para preservação do bronze vem fomentando a pesquisa de química, tanto aplicada à superfícies e metalurgia, quanto da ciência básica, como síntese orgânica. É uma área que só tende a crescer, pois muitas vezes ligas e meios específicos precisam de revestimentos específicos, para desenvolver métodos de preservação e proteção a corrosão mais eficientes e sustentáveis.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APCHAIN, E. *et al.* Efficiency and durability of protective treatments on cultural heritage copper corrosion layers. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 183, p. 109319, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109319>

BALBO, A. *et al.* Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 59, p. 204–212, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.003>

CANO, E.; LAFUENTE, D.; BASTIDAS, D. M. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 381–391, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0902-6>

CHAUHAN, D. S.; SINGH, P.; QURAIISHI, M. A. Quinoxaline derivatives as efficient corrosion inhibitors: Current status, challenges and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 320, p. 114387, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114387>

CHIAVARI, C. *et al.* Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 52, p. 7760–7769, 2007.

CRADDOCK, P. T. The composition of the copper alloys used by the Greek, etruscan and Roman civilisations: 2. The Archaic, Classical and Hellenistic Greeks. **Journal of Archaeological Science**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 103–123, 1977. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(77\)90058-9](https://doi.org/10.1016/0305-4403(77)90058-9)

CUI, G. *et al.* A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 148, p. 105821, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105821>

DERMAJ, A. *et al.* Inhibition of bronze corrosion in 3%NaCl media by novel non-toxic 3-phenyl-1,2,4-triazole thione formulation. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 128–136, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000200>

DO LAGO, D. C. B. *et al.* The use of experimental design for the study of the corrosion of bronze pretreated with AMT in artificial rainwater. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 76, n. 10, p. 1289–1295, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.032>

EL IBRAHIMI, B. *et al.* Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 740–771, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013>

EMBER, L. R. Conservation scientists at the National Gallery of Art work closely with conservators, curators to preserve nation's treasures. **Chemical & Engineering News**, [s. l.], p. 51–59, 2001.

FARALDI, F. *et al.* Smart conservation methodology for the preservation of copper-based objects against the hazardous corrosion. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 622, p. 130–135, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.024>

FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 481–544, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>

FUCHS-GODEC, R.; ZERJAV, G. Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E – ( $\alpha$ -tocopherol) as green inhibitor. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 97, p. 7–16, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.016>

GALLESE, F. *et al.* Comparative investigation into the corrosion of different bronze alloys suitable for outdoor sculptures. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 954–961, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.015>

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. [S. l.]: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1982.

GIULIANI, C. *et al.* Chitosan-based coatings for corrosion protection of copper-based alloys: A promising more sustainable approach for cultural heritage applications. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 122, p. 138–146, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.002>

GIUNTOLI, G. *et al.* Novel coatings from renewable resources for the protection of bronzes. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 77, n. 4, p. 892–903, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.021>

GRAEDEL, T. E. Copper patinas formed in the atmosphere—III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 27, n. 7, Copper Patina Formation, p. 741–769, 1987. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90054-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90054-0)

GRAEDEL, T. E.; NASSAU, K.; FRANEY, J. P. Copper patinas formed in the atmosphere—I. Introduction. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 27, n. 7, Copper Patina Formation, p. 639–657, 1987. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90047-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90047-3)

GRAVGAARD, M.; LANSCHOT, J. van. Cysteine as a non-toxic corrosion inhibitor for copper alloys in conservation. **Journal of the Institute of Conservation**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 14–24, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19455224.2012.681618>

HAMADI, L. *et al.* The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 1157–1165, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>

KIELE, E. *et al.* Application of sol–gel method for the conservation of copper alloys. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 124, p. 623–628, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.003>

KIELE, E. *et al.* Methyl–modified hybrid organic-inorganic coatings for the conservation of copper. **Journal of Cultural Heritage**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 242–249, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.06.002>

KOSEC, T. *et al.* Development of multi-component fluoropolymer based coating on simulated outdoor patina on quaternary bronze. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 131, p. 27–35, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.040>

KOSEC, T.; LEGAT, A.; MILOŠEV, I. The comparison of organic protective layers on bronze and copper. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 69, n. 2, Special Issue



on The Sixth International Workshop on “Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings (AETOC)”, p. 199–206, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.010>

KYLAFI, M. *et al.* Characterisation and Analysis of Metallic Artefacts from the Pylos Archaeological Museum. **STAR: Science & Technology of Archaeological Research**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 161–168, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/20548923.2018.1456742>

LI, H.; ZHANG, S.; QIANG, Y. Corrosion retardation effect of a green cauliflower extract on copper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: Electrochemical and theoretical explorations. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 321, p. 114450, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114450>

LI, W. *et al.* Excellent Efficacy of MOF Films for Bronze Artwork Conservation: The Key Role of HKUST-1 Film Nanocontainers in Selectively Positioning and Protecting Inhibitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 43, p. 37529–37534, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13602>

MASI, G. *et al.* Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 200, p. 308–321, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.091>

MASI, G. *et al.* X-ray Photoelectron Spectroscopy as a tool to investigate silane-based coatings for the protection of outdoor bronze: The role of alloying elements. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 433, p. 468–479, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.089>

MASI, Giulia *et al.* An innovative multi-component fluoropolymer-based coating on outdoor patinated bronze for Cultural Heritage: Durability and reversibility. **Journal of Cultural Heritage**, [s. l.], v. 45, p. 122–134, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.04.015>

MIHELČIČ, M. *et al.* Development of solvent- and water-borne fluoropolymer protective coatings for patina-free bronze discs. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 125, p. 266–278, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.014>

MIHELČIČ, M. *et al.* Effect of silsesquioxane addition on the protective performance of fluoropolymer coatings for bronze surfaces. **Materials & Design**, [s. l.], v. 178, p. 107860, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107860>

MIHELČIČ, M. *et al.* Influence of silsesquioxane addition on polyurethane-based protective coatings for bronze surfaces. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 467–468, p. 912–925, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.217>

MONTICELLI, C. *et al.* Evaluation of 2-(salicylideneimino) thiophenol and other Schiff bases as bronze corrosion inhibitors by electrochemical techniques and surface analysis. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 148, p. 144–158, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.017>

OPILA, R. L. Copper patinas: an investigation by Auger electron spectroscopy. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 27, p. 685–694, 1987.

ORAZI, N. The study of artistic bronzes by infrared thermography: A review. **Journal of Cultural Heritage**, [s. l.], v. 42, p. 280–289, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.08.005>.

PAREEK, S. *et al.* A review on inhibitors alleviating copper corrosion in hostile simulated Sea-water (3.5 wt.% NaCl solution). **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.966>. Acesso em: 31 mar. 2021.

ROBBIOLA, L.; FIAUD, C.; PENNEC, S. New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation. **COM COMMITTEE FOR CONSERVATION**, [s. l.], p. 796–802, 1993.

SALZANO DE LUNA, M. *et al.* Long-Lasting Efficacy of Coatings for Bronze Artwork Conservation: The Key Role of Layered Double Hydroxide Nanocarriers in Protecting Corrosion Inhibitors from Photodegradation. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 130, n. 25, p. 7502–7506, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ange.201713234>

SCAPINI, P. **MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE HDPE/EVA COM POSS**. 58 f. 2008. - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

SELWYN, L. S. *et al.* Outdoor bronze statues: analysis of metal surface samples. **Studies in Conservation**, [s. l.], v. 41, p. 205–228, 1996.

SILVA DA CONCEIÇÃO, D. K. *et al.* The synergistic effect of an imidazolium salt and benzotriazole on the protection of bronze surfaces with chitosan-based coatings. **Heritage Science**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 40, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00381-4>

STRANDBERG, H.; JOHANSSON, L.-G.; LINDQVIST, O. The atmospheric corrosion of statue bronzes exposed to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 48, p. 721–730, 1997.

SWARTZ, N. A.; CLARE, T. L. Understanding the differences in film formation mechanisms of two comparable solvent based and water-borne coatings on bronze substrates by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 62, p. 199–206, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.015>

SWARTZ, N. A.; PRICE, C. A.; CLARE, T. L. Minimizing Corrosion of Outdoor Metalworks Using Dispersed Chemically Stabilized Nanoclays in Polyvinylidene Fluoride Latex Coatings. **ACS Omega**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 138–147, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00091>

SWARTZ, N. A.; WOOD, K. A.; CLARE, T. L. Characterizing and improving performance properties of thin solid films produced by weatherable water-borne colloidal suspensions on bronze substrates. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 75, n. 3, p. 215–223, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.04.017>

SWARTZ, N.; CLARE, T. L. On the Protective Nature of Wax Coatings for Culturally Significant Outdoor Metalworks: Microstructural Flaws, Oxidative Changes, and Barrier Properties. **Journal of the American Institute for Conservation**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 181–201, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/1945233015Y.0000000012>

TORRES, H. **CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO PATRIMÔNIO CULTURAL EM BRONZE: HISTÓRICO, DESAFIOS E PERSPECTIVAS FUTURAS**. 61 f. 2020. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

TRACY, A. Effect of Natural Atmospheres on Copper Alloys: 20-Year Test. **Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-Ferrous Metals**, [s. l.], v. 76, n. Committee B-3 (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1956).

VARVARA, S. *et al.* Multiscale electrochemical analysis of the corrosion control of bronze in simulated acid rain by horse-chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.) extract as green inhibitor. **Corrosion Science**, [s. l.], p. 108381, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108381>

VARVARA, S. *et al.* Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 426, p. 1100–1112, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.230>

VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; RHEE, K. Y. Present and emerging trends in using pharmaceutically active compounds as aqueous phase corrosion inhibitors. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 328, p. 115395, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115395>

VERNON, W. H. J. First (experimental) report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (of the British Non-Ferrous Metals Research Association). **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v. 19, n. March, p. 839–845, 1924. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/TF9241900839>

VERNON, W. H. J. The open air corrosion of copper: Part II. **Journal of the Institute of Metals**, [s. l.], v. 42, p. 181–194, 1929.

VERNON, W. H. J. The open air corrosion of copper: Part III. **Journal of the Institute of Metals**, [s. l.], v. 49, p. 153–163, 1932.

WALKER, R. Corrosion and preservation of bronze artifacts. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 277, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed057p277>

WANG, J.; WU, Y.; ZHANG, S. A new coating system modified with nano-sized particles for archaeological bronze protection. **Studies in Conservation**, [s. l.], v. 59, n. 4, p. 268–275, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000135>

WOLFE, J.; GRAYBURN, R. A review of the development and testing of Incolac lacquer. **Journal of the American Institute for Conservation**, [s. l.], v. 56, n. 3–4, p. 225–244, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01971360.2017.1362863>

WU, X. *et al.* Benzotriazoles: toxicity and degradation. Conference on Hazardous Waste Research. **Conference on Hazardous Waste Research**, [s. l.], 1998. p. 374–382.

WU, Y. *et al.* Synthesis of graphene/epoxy resin composite via 1,8-diaminooctane by ultrasonication approach for corrosion protection. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 42, p. 464–470, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.012>

YOUNG, M. L. *et al.* Matisse to Picasso: a compositional study of modern bronze sculptures. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 395, n. 1, p. 171–184, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2938-y>

ZHAO, Y. *et al.* Coatings embedded with GO/MOFs nanocontainers having both active and passive protecting properties. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 168, p. 108563, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108563>