INTERCORR2008_238

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do Efeito Protetor de Resina Acrílica em Amostras de Bronze expostas a Ambiente Urbano

Leandro Rosa dos Santos[1], Luiz R.M. de Miranda[2], Eliane D'Elia[3], Dalva C.B. do Lago[4]

Abstract

Acrylic resins are widely used in the restauration and conservation of artistic´s objects, mainly in copper alloyed monuments exposed to the atmosphere. Among these resins, the use of Paraloid B-44 can be detached. In this work, bronze samples were coated with Paraloid B-44 with addition and no addition of pigment, and submitted to accelerated corrosion tests in artificial rain water solution. Electrochemical impedance spectrometry analysis had been carried out in order to evaluate the protective effect of these coatings and indicated the loss of protective effect, with time evolution, of the resin with pigment addition.

Resumo

Resinas acrílicas são largamente usadas na área de restauro e conservação de objetos artísticos, principalmente em monumentos em ligas de cobre expostos à atmosfera. Dentre essas resinas, pode-se destacar o uso da resina Paraloid@ B-44. Neste trabalho amostras de bronze foram revestidas com resina Paraloid B-44 em concentração 30% m/v nas formas pigmentada e não pigmentada. Os ensaios de avaliação do efeito protetor deste revestimento consistiram em ensaios de imersão-emersão em meio de água de chuva. Análises de espectrometria de impedância eletroquímica foram realizadas e indicaram a perda da capacidade protetora, com o tempo, da resina com a adição de pigmento.

Palavras-chave: corrosão atmosférica, revestimento acrílico, bronze**.**

1 Mestre, Doutorando – COPPE/PEMM/UFRJ
2 Doutor, Professor Adjunto – COPPE/PEMM/UFRJ
3 Doutor, Professor Adjunto – IQ/UFRJ
4 Doutor, Professor Adjunto – UERJ

Introdução

O bronze é um dos mais populares materiais utilizados em esculturas expostas ao relento e, portanto, sujeitas à ação de agentes corrosivos tais como SO_x, NO_x, CO_2 e cloretos que atacam prontamente o bronze formando pátinas com coloração diversas [1]. Devido à ação da chuva e de outras formas de precipitação, esta pátina pode ser perdida, resultando na perda de qualidade estética e de detalhes do monumento [2].

A proteção do bronze da ação do processo corrosivo é, portanto, muito importante quando se objetiva conservar monumentos em bronze situados em ambientes hostis [1]. Visando a preservação destes monumentos, que representam fatos que marcam a história de um povo [3], resinas sintéticas têm sido amplamente utilizadas como revestimento, destacando-se o uso da resina acrílica Paraloid@ B-44 (copolímero formado por etil-metacrilato/metil-metacrilato) produzida pela Rohm and Haas.

Este trabalho visa avaliar o efeito protetor deste revestimento nas formas pigmentada e não pigmentada, com o intuito de que possa ser aplicado em objetos de bronze expostos à atmosfera urbana.

Materiais e Métodos

Neste trabalho corpos de prova de bronze (composição de 86,0% m/m Cu, 3,50% m/m Sn, 8,5% m/m Zn e 2,0% m/m Pb), com dimensão (40 x 40 x 2) mm, foram jateadas com microesferas de vidro e limpas com acetona em ultra-som por um período de três minutos. O pigmento brocantita ($CuSO_4$. $3Cu(OH)_2$), amplamente encontrado em bronzes expostos à ambientes urbanos, foi sintetizado em laboratório e aglomerado ao Paraloid B-44 a 30%m/v em xileno. Em seguida, as amostras foram revestidas através da aplicação de duas demãos de resina com auxílio de trincha. A espessura das camadas de resina foi medida através de um aparelho POSITEST@ DFT e os valores médios encontrados foram de 200μm para as amostras recobertas com resina não pigmentada e de 220μm para as recobertas com resina pigmentada.

As amostras foram submetidas aos ensaios de imersão-emersão em solução simulando a composição da água de chuva, cuja composição foi indicada por Melo [4] após estudo da análise da composição da água de chuva que precipita na região metropolitana do Rio de Janeiro

Medidas de potencial de corrosão foram realizadas periodicamente, utilizando-se um eletrodo de sulfato de potássio saturado (ESS) como eletrodo de referência. Amostras foram retiradas e analisadas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) após 30, 90 e 150 dias de ensaio. As medidas de EIS foram realizadas empregando-se um potenciostato/galvanostato modelo Voltalab@ PGZ 301 e uma célula de três eletrodos, tendo platina como contra-eletrodo e eletrodo de sulfato de potássio saturado como referência. Os ensaios foram realizados na faixa de freqüência entre 2,5 x 10^{-3} e 10^5 Hz, em potencial de circuito aberto, com taxa de aquisição de 10 pontos de freqüência por década, e a amplitude de perturbação foi de 10 mV, empregando-se como eletrólito, água de chuva sintética.

Resultados e Discussões

1- Ensaio de imersão-emersão

1.1 – Amostra de bronze sem revestimento

A Figura 1 apresenta os resultados da variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo das amostras de bronze sem revestimento, submetidas ao ensaio de imersão-emersão. Observa-se inicialmente valor de potencial de corrosão de -360mV, que aumentou com o tempo de exposição devido à provável formação de produtos de corrosão sobre a superfície do bronze.

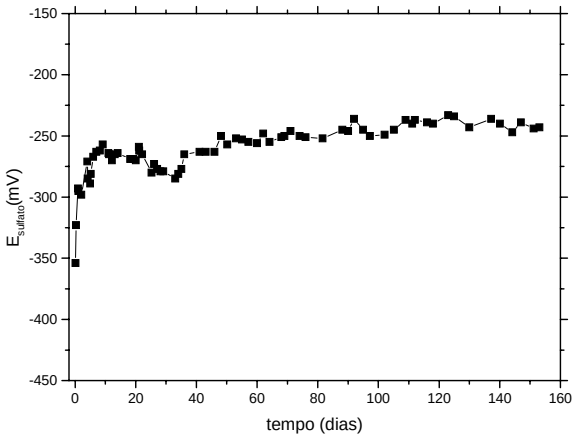

Figura 1 - Gráfico potencial x tempo após 150 dias de ensaio de imersão-emersão de amostra de bronze sem revestimento.

1.2 – Amostra revestida com Paraloid B-44

A Figura 2 apresenta os resultados da variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo das amostras recobertas com resina Paraloid@ B44 submetidas ao ensaio de imersão-emersão. Observa-se a elevação do potencial, mantendo-se praticamente constante em torno do valor de – 230mV até aproximadamente 90 dias de ensaio. Após este período observa-se uma pequena flutuação dos valores de potencial de corrosão até o final do ensaio, provavelmente ocasionada pelo início do processo de empolamento do revestimento.

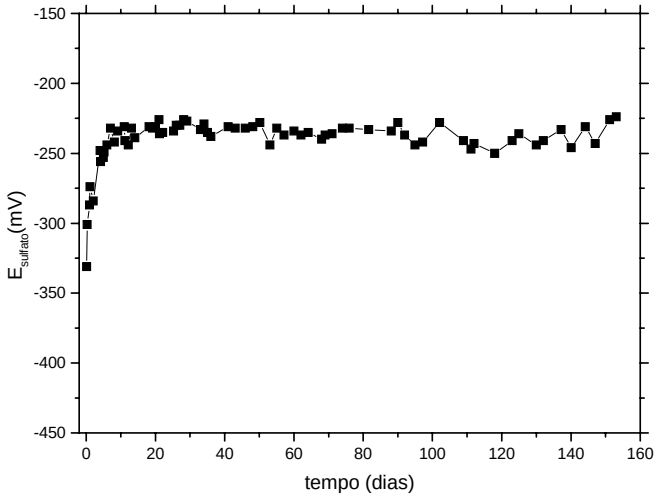

Figura 2 - Gráfico Potencial x Tempo após 150 dias de ensaio de imersão-emersão de amostra de bronze revestida com Paraloid@ B-44.

1.3 – Amostra revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada

A Figura 3 apresenta os resultados da variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo das amostras recobertas com resina Paraloid@ B-44 pigmentadas com brocantita. Observa-se uma grande oscilação dos valores do potencial de corrosão devido, provavelmente, ao empolamento do revestimento.

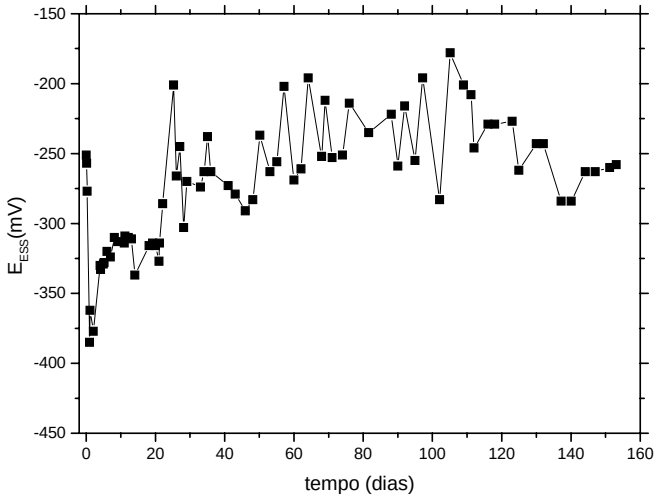

Figura 3 - Gráfico Potencial x Tempo após 150 dias de ensaio de imersão-emersão de amostra de bronze recoberta com Paraloid@ B-44 pigmentada com brocantita.

2- Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura 4 apresenta os diagramas de Bode obtidos com as amostras de bronze sem revestimento (A), revestida com Paraloid@ B-44 (B) e revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada (C) após 30 dias de ensaio de imersão-emersão. Observa-se um elevado valor de impedância, na faixa das baixas freqüências, para a amostra revestida com paraloid B-44 pigmentada (~10^7), quando comparado ao valor encontrado para a amostra não pigmentada (~10^5), indicando uma maior proteção da resina acrílica pigmentada após este período de ensaio.

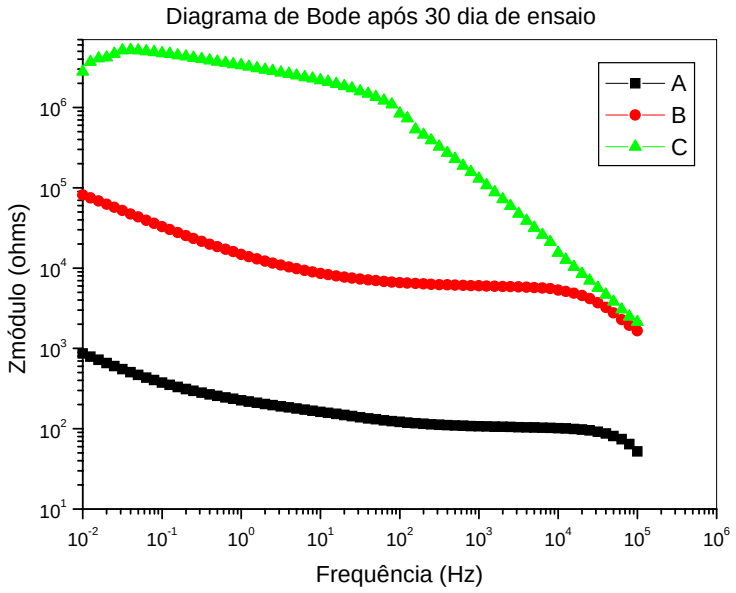

Figura 4 - Diagrama de Bode: amostras de bronze sem revestimento (A), revestida com Paraloid@ B-44(B) e revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada (C) após 30 dias de ensaio de imersão-emersão.

A Figura 5 apresenta os diagramas de Bode obtidos para as amostras de bronze sem revestimento (A), revestida com Paraloid@ B-44(B) e revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada (C) após 90 dias de ensaio de imersão-emersão. Observa-se, na faixa das baixas freqüências, o mesmo comportamento das amostras retiradas após 30 dias de ensaio, porém com um decaimento nos valores de impedância das amostras revestidas, indicando a provável degração dos revestimentos aplicados.

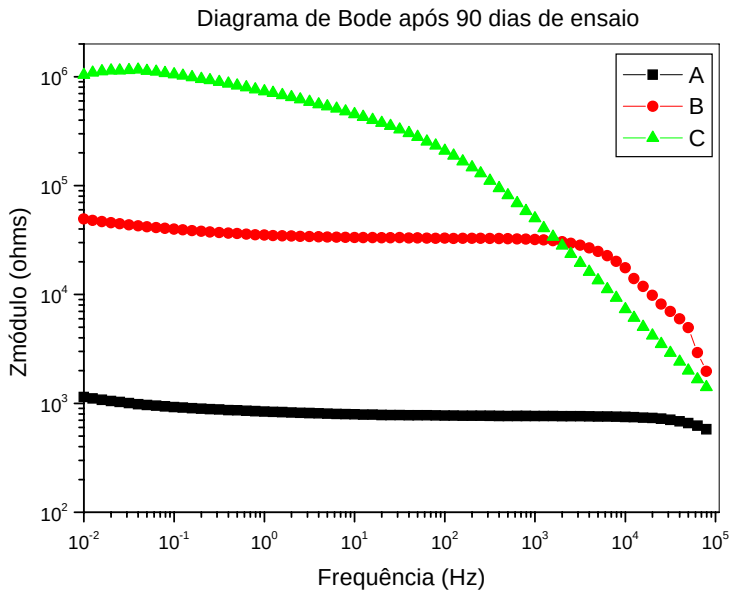

Figura 5 - Diagrama de Bode: amostras de bronze sem revestimento (A), revestida com Paraloid@ B-44(B) e revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada (C) após 90 dias de ensaio de imersão-emersão.

A Figura 6 apresenta os diagramas de Bode obtidos para as amostras de bronze sem revestimento (A), revestida com Paraloid@ B-44 (B) e revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada (C) após 150 dias de ensaio de imersão-emersão. Observa-se novamente o decaimento da impedância para a amostra revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada, indicando a gradual deterioração deste revestimento. Porém, o valor de impedância para a amostra revestida com resina não pigmentada apresenta uma elevação, chegando a ultrapassar, em certa faixa de freqüência, o valor observado para a amostra pigmentada. Tal fato pode ser explicado pela possível formação de produtos de corrosão protetores sob o revestimento acrílico não pigmentado.

Os valores de impedância referentes às amostras de bronze não revestidas permaneceram constantes durante todo o período de ensaio (~10^3). Este valor representa, para fins comparativos, o ponto onde os revestimentos não mais apresentam proteção contra a corrosão.

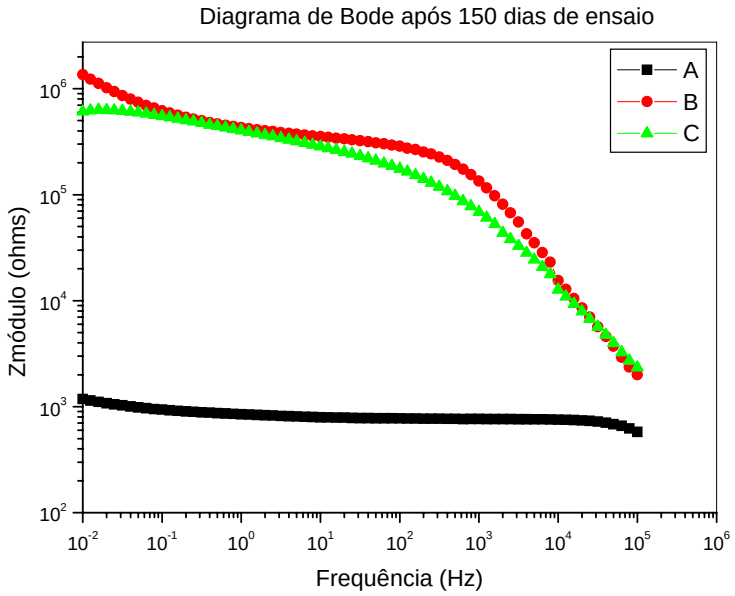

Figura 6 - Diagrama de Bode: amostras de bronze sem revestimento (A), revestida com Paraloid@ B-44(B) e revestida com Paraloid@ B-44 pigmentada (C) após 150 dias de ensaio de imersão-emersão.

Conclusões

Os ensaios de imersão-emersão realizados em laboratório indicaram que as amostras de bronze revestidas com Paraloid@ B-44 pigmentada com broncantita apresentaram, inicialmente, um valor de impedância superior ao das amostras revestidas com Paraloid@ B-44 não pigmentada. A inversão deste comportamento, ao final do ensaio, indica a perda da capacidade protetora desse revestimento com a evolução do tempo.

Referências bibliográficas

[1] Bierwagen, G., Shedlosky T. J., Stanek K., Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture, Progress in Organic Coatings v.48, p. 289-296, 2003.
[2] Beale, A., Smith R., An evaluation of the effectiveness of various plastic and wax coatings in protecting outodoor bronze scuplture exposed to acid rain, in: Conservation of Metal Statuary and Architecctural Decoration in Open-Air Exposure, ICCOM, p. 99-124, 1986.
[3] Fridman, S. A., Posteridade em pedra e bronze – Histrória dos monumentos e estátuas da cidade do Rio de Janeiro, v. 1, 1996.
[4] Melo, W. Z., Precipitation chemistry in coast of the metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil, Environmental Pollution, v. 114, p. 235-242, 2001.