INTERCORR2008_281

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).

Aplicação de Resinas Acrílicas Paraloid B-44 e B-72 em Amostras de Bronze Pré-tratadas com Benzotriazol

Flávia J.R.de Oliveira[1], Luiz R.M. de Miranda[1], Eliane D'Elia[2], Dalva C.B. do Lago[3]

Abstract

Bronze is one of the copper alloys most used in the manufacture of artistic objects. Due to the large interest in the conservation of such objects, corrosion inhibitors and protective coatings have been developed. The protective properties of BTAH and acrylic resins (Paraloid B-44 and B-72) were evaluated in this study, through accelerated corrosion tests in NaCl medium during 150 days.

Resumo

O bronze destaca-se como uma das ligas de cobre mais empregadas na confecção de objetos artísticos. Devido haver um grande interesse na conservação de tais objetos, têm-se desenvolvidos muitos produtos como inibidores de corrosão e revestimentos protetores. Neste trabalho foi avaliado o caráter protetor do inibidor de corrosão benzotriazol e de resinas acrílicas Paraloid B-44 e B-72 em amostras de bronze em ensaios de imersão-emersão em meio de NaCl durante 150 dias.

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

Introdução

O uso de benzotriazol como inibidor de corrosão, seja no tratamento de remoção de pátinas danosas, ou como pré-tratamento na aplicação de resinas acrílicas, tem-se tornado um procedimento usual na conservação de ligas de cobre. Dentre elas, destaca-se o bronze, muito utilizado na confecção de monumentos expostos à atmosfera. Atualmente, resinas sintéticas são largamente usadas na área de restauro e conservação de objetos artísticos, sendo constituídas por polímeros e denominadas resinas termoplásticas, pois possuem unidades monoméricas ligas entre si formando cadeias bidimensionais, as quais são solúveis numa larga escala de solventes. Entre essas resinas, há polímeros e copolímeros acrílicos que são bastante usados na formulação de revestimentos protetores, devido à sua boa adesão e propriedades do filme formado, destacando-se as resinas Paraloid B-44 e B-72 para fins de restauração.

1 Doutoranda, Lic.Química – UFRJ/COPPE/PEMM
1 DSc, Eng.Metalúrgica – UFRJ/COPPE/PEMM
2 DSc, Química – UFRJ/IQ/DQI
3 DSc, Químical – UERJ/IQ/DQA

Revisão Bibliográfica

1-Benzotriazol

Benzotriazol ($C_6H_4N_3H$) tem sido usado industrialmente em cobre e ligas de cobre desde os anos 40, o qual vem sendo aplicado como aditivos em sistemas aquosos, tais como antifreezes sistemas de aquecimento e resfriamento, detergentes, lubrificantes, fluidos hidráulicos nos quais há componentes de cobre, além de ser empregado para reduzir a contaminação da água por íons cobre dissolvidos, os quais podem resultar na formação de pites de outros metais imersos como alumínio, zinco e aço galvanizado [1]. Devido a sua eficácia como inibidor de corrosão, o benzotriazol (BTAH) foi introduzido em 1967 na área de conservação de obras-de-arte, pois atua formando um filme inerte e estável que constitui uma barreira física entre o objeto e o ambiente, impedindo a posterior deterioração da superfície [2].

2-Resinas Acrílicas

Atualmente, resinas sintéticas são largamente usadas na área de restauro e conservação de objetos artísticos, sendo constituídas por polímeros e denominadas resinas termoplásticas, pois possuem unidades monoméricas ligas entre si formando cadeias bidimensionais, as quais são solúveis numa larga escala de solventes [3]. Entre essas resinas, há polímeros e copolímeros acrílicos que são bastante usados na formulação de revestimentos protetores, devido à sua boa adesão e propriedades do filme formado [4]. Essas aplicações têm grande interesse industrial e relevância devido às suas propriedades físico-químicas, à sua inércia química e estabilidade frente às condições de exposição a determinados ambientes. Esses são os principais motivos pelos quais estes produtos têm sido amplamente usados para muitas aplicações tecnológicas, principalmente como revestimentos e adesivos [5].

Uma das aplicações mais importantes dos revestimentos poliméricos é o uso de copolímeros acrílicos na conservação da herança cultural da humanidade. Desde a segunda metade dos anos 60, esses materiais poliméricos têm sido bastante aplicados na restauração de obras de arte como consolidantes, protetores, adesivos e vernizes. Nesse sentido, entre as várias substâncias poliméricas utilizadas nas últimas décadas, os copolímeros acrílicos desempenham um papel importante como revestimentos consolidantes e/ou protetores em afrescos, estátuas e monumentos [6].

Nesse sentido, as resinas Paraloid B-44 e B-72 são resinas obtidas a partir dos ácidos acrílico e metacrílico, através de uma reação de esterificação. São versáteis, podendo ter elevada elasticidade e, geralmente, apresentam grande resistência à decomposição pelos raios ultravioleta, bem como resistência a óleos e graxas. Tais resinas são amplamente usadas na formulação de tintas e revestimentos, pois produzem filmes com boas características e propriedades protetoras, sendo bastante estáveis, aderentes e hidrofóbicos [7].

Materiais e Métodos

Neste trabalho corpos de prova de bronze (composição de 95,34% m/m Cu, 3,09% m/m Sn e 1,58 % m/m Al), com dimensão 4,0 x 4,0cm, foram pré-tratadas com benzotriazol empregando-se uma razão água/etanol 25/75, [BTAH] = 5 % m/v, tempo = 165 min. Em seguida, as amostras foram revestidas com resinas Paraloid B-44 e B-72 10% m/v (três imersões de 2 minutos cada).

Medidas de espessura do revestimento foram realizadas com auxílio do aparelho Positest DFT, encontrando-se valores em torno de 175µm para amostras revestidas com paraloid B-44 e 30µm para amostras revestidas com paraloid B-72. Medidas de potencial de corrosão foram realizadas periodicamente, utilizando-se um eletrodo de calomelano (ECS) saturado como eletrodo de referência.

Ao final dos experimentos, o efeito protetor do filme formado em cada amostra tratada com BTAH foi avaliado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), empregando-se um potenciostato/galvanostato modelo Voltalab PGZ 301 e uma célula de três eletrodos, tendo platina como contra-eletrodo e eletrodo de calomelano saturado ($Hg/ Hg_2Cl_2 / Cl^-(aq)$) 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 10mV, empregando-se como eletrólito uma solução de NaCl 10^{-2} $mol.L^{-1}$.

Resultados e Discussões

1- Medidas de Potencial

A Figura 1 apresenta os resultados de potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo das amostras de bronze submetidas ao ensaio de imersão-emersão.

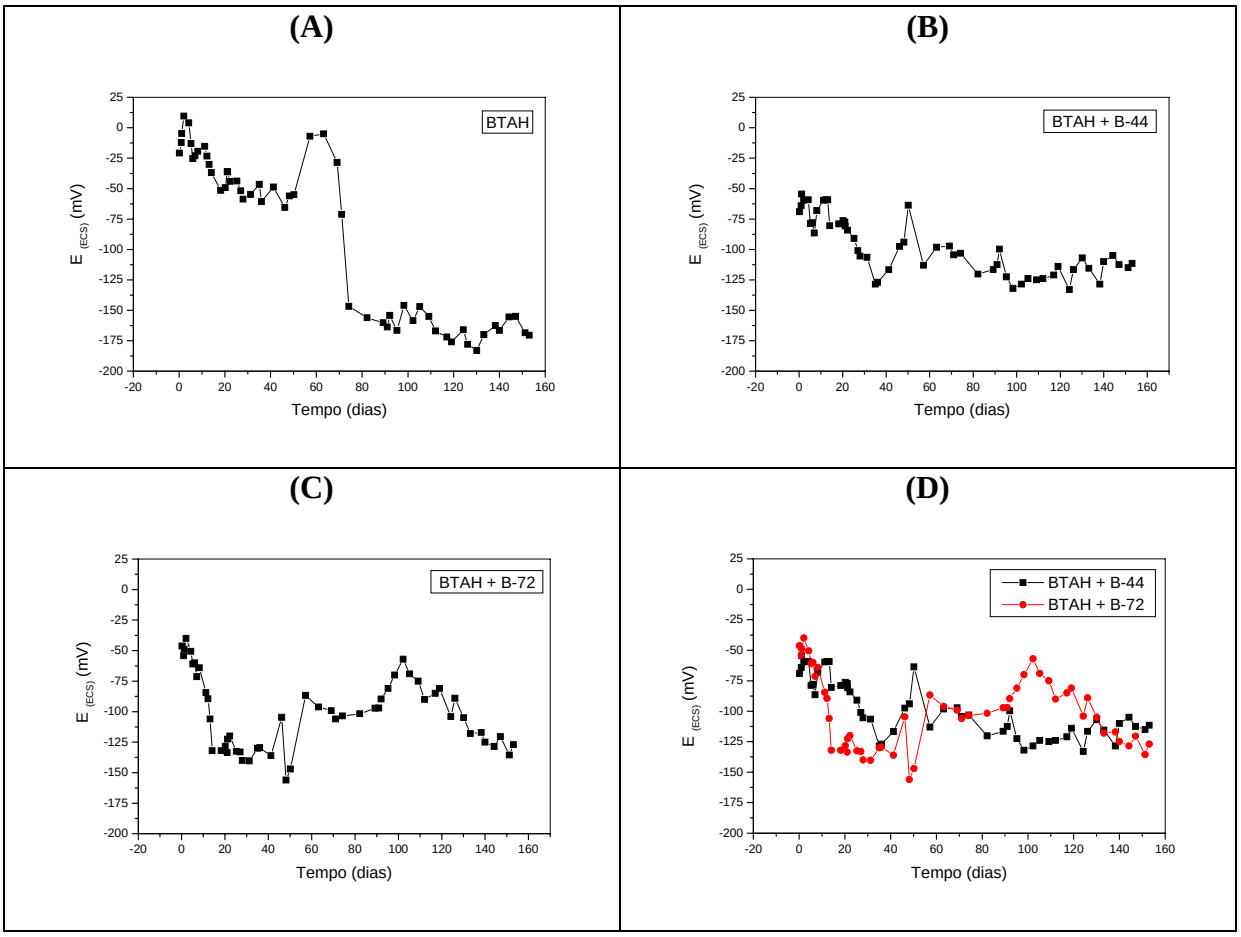
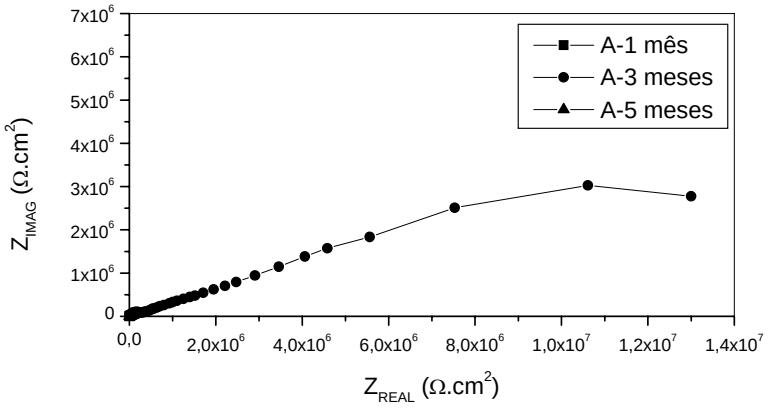


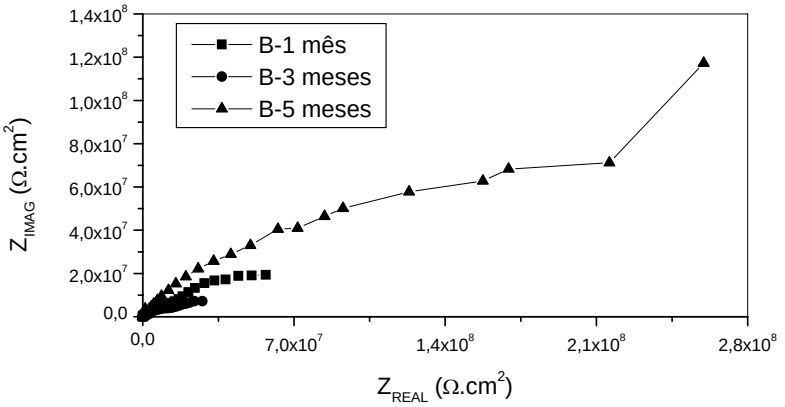
Figura 1- Gráficos Potencial x Tempo obtidos após 5 meses de ensaio de imersão-emersão: amostra pré-tratada com benzotriazol (A), pré-tratada e revestida com Paraloid B-44 (B) e B-72 (C) e B-44 versus B-72 (D).

Conforme pode ser visto no gráfico (A), observou-se uma diminuição do potencial, inicialmente em -25mV, até 50 dias de ensaio. Após um aumento de cerca de 50mV, seguido de redução constante do potencial até os 75 dias (-145mV), estabilizando aos 150 dias em torno de -170mV. Isso provavelmente deve-se à dissolução do complexo formado pelo inibidor, seguida da formação de uma camada de produtos de corrosão pouco espessa, possivelmente composta de óxido cuproso. Por outro lado, os gráficos (B) e (C) podem ser melhor analisados através da comparação feita no gráfico (D), onde podemos observar que ambos os sistemas apresentaram medidas de E_{corr} iniciais em torno de -60mV. Aos 50 dias de ensaio, os sistemas apresentaram uma diferença de potencial em torno de 80mV, com maior valor de E_{corr} para o sistema BTAH+B44. Por outro lado, aos 100 dias os sistemas apresentaram uma diferença de cerca de 70mV, com maior valor de E_{corr} para o sistema BTAH/B72. Ao final do ensaio (150 dias), foi registrado cerca de 115mV (BTAH/B-44) e 135mV (BTAH/B-72)

2- Medidas de Impedância Eletroquímica

A Figura 2 e 3 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica obtidos com as amostras de bronze após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão. Todas essas medidas foram feitas com o eletrodo parado em solução de NaCl 10^{-2} mol.L^{-1}.





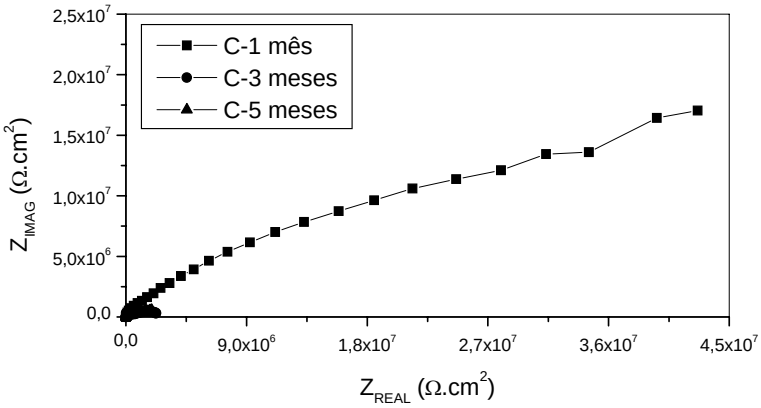
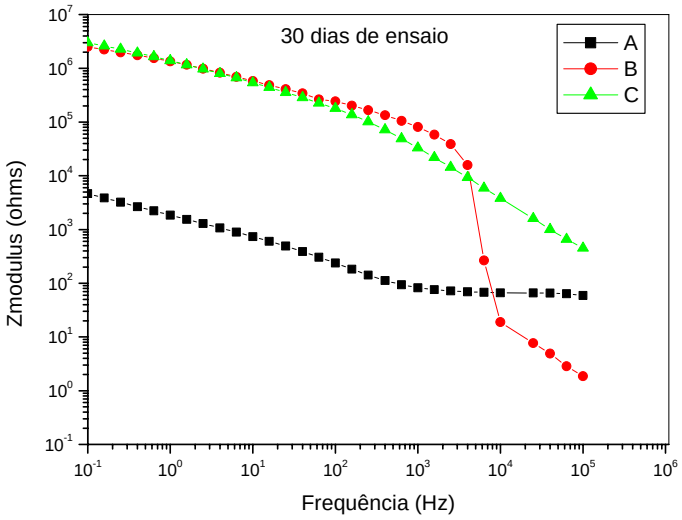
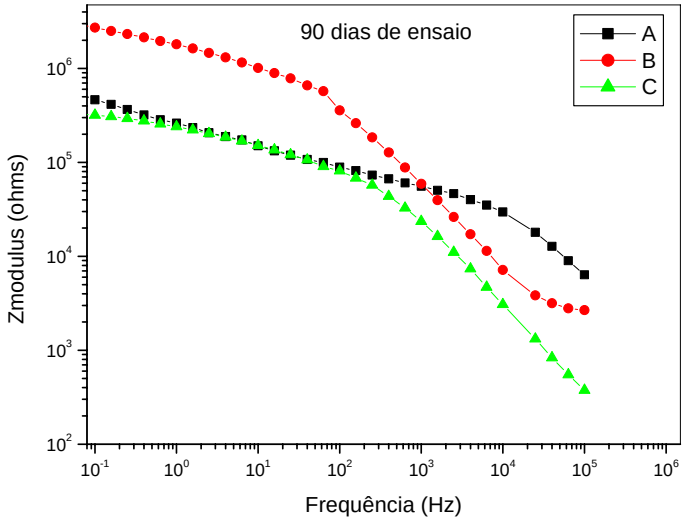


Figura 2- Diagramas de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidos após 1, 3 e 5 meses de ensaio de imersão-emersão: amostra pré-tratada com benzotriazol (A), pré-tratada e revestida com Paraloid B-44 (B) e B-72 (C).





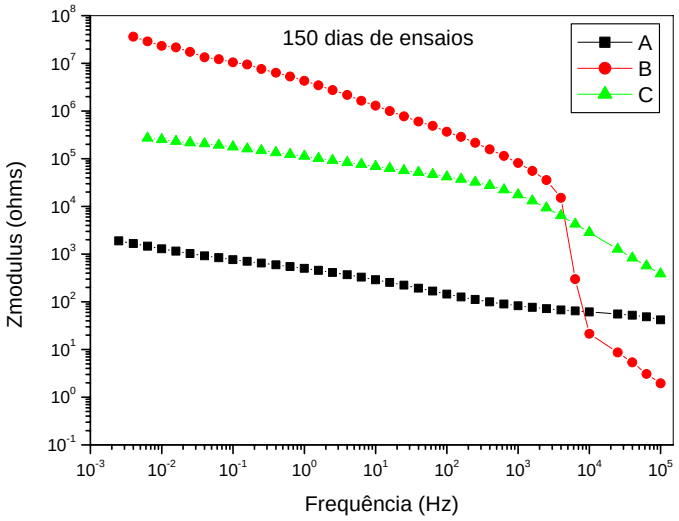


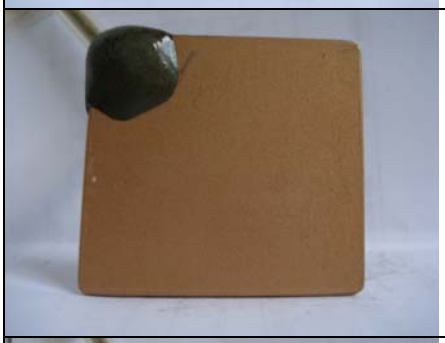
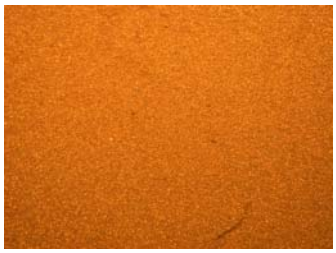
Figura 3- Diagramas de impedância eletroquímica (Bode) obtidos após 30, 90 e 150 dias de ensaio de imersão-emersão: amostra pré-tratada com benzotriazol (A), pré-tratada e revestida com resina acrílica paraloid B-44 (B) e B-72 (C).

Os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 2 foram comparados através dos diagramas de Bode (Figura 3), de acordo com os resultados obtidos pelos sistemas analisados após 30, 90 e 150 dias de ensaio.

Na Figura 3, observou-se que os diagramas obtidos após 30 dias de ensaio mostram que, inicialmente, as amostras revestidas com resinas (B e C) têm praticamente o mesmo valor de módulo de impedância em baixa frequência, o qual se mostrou significativamente superior ao da amostra pré-tratada com benzotriazol (A). Durante o ensaio, as amostras A foram gradualmente sendo recobertas por uma camada marrom escura, semelhante às formadas nas amostras de bronze nu expostas às mesmas condições de ensaio. Essa camada de produtos de corrosão atuou como uma barreira protetora à corrosão, pois como pode ser visto nos diagramas obtidos após 90 dias de ensaio, a amostra pré-tratada apresentou valores de impedância semelhantes ao da amostra revestida com paraloid B-72 (C), enquanto a amostra revestida com paraloid B-44(B) permaneceu estável e com módulo de impedância superior às demais. Após esse período, houve uma considerável diminuição do módulo da amostra pré-tratada, o qual apresentou o mesmo valor registrado aos 30 dias de ensaio. Isso ocorreu provavelmente devido ao processo de formação da camada de produtos de corrosão não ter estabilizado aos 150 dias, enquanto as amostras revestidas apresentaram-se estáveis e sem nenhuma mudança em relação ao aspecto macroscópico.

3-Aspecto Macroscópico e Microscópico

A Figura 4 apresenta as amostras após 150 dias de ensaio: pré-tratada com benzotriazol (A), pré-tratada e revestida com Paraloid B-44 (B) e B-72 (C).

MACROSCÓPICO	MICROSCÓPICO
	(A)
	**(B)** 
	(C)

Como pode ser observado, ao final dos ensaios a amostra (A) apresentou uma camada de produtos de corrosão marrom-escura, provavelmente composta basicamente de óxido cuproso (Cu_2O), enquanto as amostras revestidas (B) e (C) mantiveram seu aspecto macroscópico inalterado e não apresentaram indícios de empolamento, o que pode indicar a eficiência dos revestimentos ao longo do tempo de ensaio.

Conclusões

A partir dos ensaios de imersão-emersão realizados, conclui-se que:

Ao final do ensaio (150 dias), foram registrados os seguintes potenciais de corrosão: amostras pré-tratadas com benzotriazol (-170mV), amostras pré-tratadas com benzotriazol e revestida com resina acrílica B-44 (-115mV) e B-72 (-135mV).

Durante o ensaio, as amostras pré-tratadas com benzotriazol foram gradualmente recobertas por uma camada marrom escura, semelhante às formadas nas amostras de bronze nu expostas às mesmas condições de ensaio. Essa camada de produtos de corrosão atuou como uma barreira protetora à corrosão.

A amostra revestida com paraloid B-44 apresentou maior estabilidade durante o ensaio e módulo de impedância a baixas freqüências superior às demais, o que pode ser corroborado pelas medidas de potencial de corrosão.

Referências bibliográficas

[1] AITKEN, J.K, ***Product Finish***, vol.12, p.90, 1959, citado por WALKER, R., Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Immersed Copper, ***Corrosion***, vol.29(7), p.290-296.

[2] MADSEN, H.B., A Preliminary Note on the Use of Benzotriazole for Stabilizing Bronze Objects, ***Studies in Conservation***, vol.12(4), pp.163-166, 1967.

[3]Página: http://www.lisboa-renovada.net/doc/conservsub/02_colas_consolidantes.pdf (pesquisado em 22/06/2006).

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

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

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

[7] LAZZARI, M., CHIANTORE, O., Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers, ***Polymer***, vol.41, p.6447-6455, 2000.