

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
NANOTECNOLOGIA  
MESTRADO ACADÊMICO

TATIANA RUSSO DOS REIS

OXIDAÇÃO DE ESCULTURAS DE AÇO PATINÁVEL PERTENCENTES AO ACERVO  
DA PINACOTECA DE SÃO PAULO

São Paulo

2017

R375o

Reis, Tatiana Russo dos

Oxidação de esculturas de aço patinável pertencentes ao acervo da Pinacoteca de São Paulo. / Tatiana Russo dos Reis – São Paulo, 2018.

99 f.: il.; 30 cm.

Bibliotecária Responsável: Marta Luciane Toyoda – CRB 8/ 8234

TATIANA RUSSO DOS REIS

OXIDAÇÃO DE ESCULTURAS DE AÇO PATINÁVEL PERTENCENTES AO ACERVO  
DA PINACOTECA DE SÃO PAULO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Acadêmico em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTÔNIO AUGUSTO COUTO

São Paulo

2017

TATIANA RUSSO DOS REIS

OXIDAÇÃO DE ESCULTURAS DE AÇO PATINÁVEL PERTENCENTES AO ACERVO  
DA PINACOTECA DE SÃO PAULO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Acadêmico em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Aprovado em::

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Couto

Universidade Presbiteriana Mackenzie (Orientador)

---

Prof. Dr. Jan Vatauk

Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto

Universidade de São Paulo

Esta dissertação é dedicada à querida professora Dr. Sonia Braunstein Faldini, quem nunca me deixou desistir.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio Augusto Couto, pela experiência e orientação nos últimos momentos.

À Profa. Dra. Sonia Braunstein Faldini, pelo conhecimento, paciência, confiança e orientações no decorrer dos estudos e realização deste trabalho.

À APAC – Associação Pinacoteca Arte e Cultura pelo incentivo e apoio.

Aos colegas do Núcleo de Conservação e Restauro da Pinacoteca de São Paulo por todo o apoio, incentivo e motivação.

À Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto e o Instituto de Física da USP pelo acolhimento e análises realizadas e por aceitar o convite para participar da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Jan Vatauvuk por aceitar o convite para participar da banca examinadora.

Aos professores que lecionaram as disciplinas do programa de mestrado pelo conhecimento e contribuições.

Ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima e ao Laboratório de Caracterização Física de Materiais do IPEN pelas análises realizadas.

Aos técnicos dos laboratórios de ciência de materiais e metalurgia pela atenção e disponibilidade.

À Paula, Leonardo e Alen, do Instituto Amilcar de Castro, pela gentileza em apresentar esse espaço maravilhoso, disponibilidade, conversa e atenção.

Aos meus pais, irmã e amigos pela paciência e compreensão.

Aos meus companheiros de mestrado Alber e Welder: sem vocês eu não teria conseguido.

*“A arte perturba. A ciência tranquiliza.”*

*(Georges Bracque)*

## RESUMO

A Pinacoteca de São Paulo conta com uma coleção de obras de artistas brasileiros desde o século 17 até os dias de hoje. Uma parte dessa coleção é formada por esculturas em aço patinável expostas em diferentes ambientes. O aço patinável além de oferecer uma boa resistência à corrosão é muito usado em esculturas pela sua aparência atraente e capacidade de autorregeneração. Conhecendo os materiais que constituem uma obra e os fenômenos que atuam sobre ela é possível planejar ações de conservação preventiva a curto, médio e longo prazo. Inicialmente foi realizada análise visual de cada uma das obras e a identificação dos metais com o auxílio de aparelho de fluorescência de raios X portátil (XRF). Posteriormente, amostras foram coletadas para exames de MEV e difração de raios X, onde foram identificados os elementos que constituem as obras e os diferentes óxidos formados em suas superfícies. Para obter informações sobre elementos leves que constituem as obras e que podem estar presentes em sujidades e materiais de corrosão na superfície delas, foi realizada nova identificação *in situ* com aparelho de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Os resultados mostram o predomínio da lepidocrocita,  $\alpha$  – goetita e akaganeita mostrando a influência das condições ambientais em que estão expostas as obras na formação dos óxidos que formam a pátina superficial, atentando para a identificação da akaganeita em algumas obras onde as condições naturais do ambiente não são favoráveis para a sua formação. A partir desse estudo foi possível identificar as condições ambientais em que essas obras sofrem mais danos e as causas desses danos possibilitando futuras ações e decisões em relação à conservação preventiva dessas obras, como a não utilização de coberturas utilizando ceras ou vernizes para a proteção.

Palavras - chaves: Esculturas, aços patináveis, óxidos, conservação.



## ABSTRACT

The Pinacoteca de São Paulo has a collection of artworks by Brazilian artists dating from the 17th century to the present. An important part of the collection consists of weathering steel sculptures displayed in different internal and external spaces. Besides offering good resistance to corrosion, weathering steels are extensively used in outdoor sculptures and built structures, due to its attractive appearance and self-regenerating capacity. By identifying the materials that compose an artwork and the phenomena that might occur on a given surface, it is possible to carry out preventive conservation actions in the short, medium and long terms. Initially, a visual analysis was performed on each individual work, as well as an accurate identification of the metals with the aid of handheld X-ray fluorescence spectrometry (XRF). Afterwards samples were collected for scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis, which identified different oxides formed on their surfaces. In order to obtain more precise results regarding the elements that compose the works, a new process of identification in situ was carried out using X-ray fluorescence spectrometry (XRF). The results reveal the predominance of *goethite*  $\alpha$ -FeOOH, *lepidocrocite*  $\gamma$ -FeOOH and *akaganeite*  $\beta$ -FeOOH which shows the influence of the environmental conditions to which the artworks are exposed in the formation of the oxides that form the superficial patina. Moreover, the findings also point to the identification of akaganeite in a number of works where the conditions of the natural environment are not usually favourable for its formation. From this study it was possible to identify the environmental conditions in which the works suffer greater deterioration and the actual causes of this deterioration, enabling future actions and decisions concerning to the preventive conservation of these works, such as not applying coats of wax or varnish for protection.

Key words: Sculptures, weathering steels, oxides, conservation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	Média aritmética anual, de 2001, de SO <sup>2</sup> presente na atmosfera na cidade de São Paulo	<b>22</b>
<b>Figura 2</b>	Formações de pátina em aços patinavam e aços comuns.	<b>24</b>
<b>Figura 3</b>	Processo de corrosão metálica e processo reverso da extração do metal a partir do composto.	<b>28</b>
<b>Figura 4</b>	Processo de corrosão eletroquímica	<b>29</b>
<b>Figura 5</b>	Obra PINA2733, <i>Cavalo</i> , Amilcar de Castro	<b>35</b>
<b>Figura 6</b>	Obra PINA5647, <i>Sem título</i> , Amilcar de Castro	<b>35</b>
<b>Figura 7</b>	Obra PINA5644, <i>Sem título</i> , Amilcar de Castro	<b>36</b>
<b>Figura 8</b>	Obra PINA5645, <i>Sem título (Usi-sac 41)</i> , Amilcar de Castro	<b>36</b>
<b>Figura 9</b>	Obra PINA5916, <i>Sem título</i> , Ângelo Venosa	<b>37</b>
<b>Figura 10</b>	Obra PINA5461, <i>Sem título</i> , Arthur Lescher	<b>37</b>
<b>Figura 11</b>	Obra PINA5482, <i>Sem título</i> , José Resende	<b>38</b>
<b>Figura 12</b>	Obra PINA5560, <i>Pietá</i> , Nair Kremer	<b>38</b>
<b>Figura 13</b>	Arranjo instrumental de um espectrômetro de fluorescência de raios x	<b>41</b>
<b>Figura 14</b>	Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.	<b>43</b>
<b>Figura 15</b>	Obra PINA 2733: 15a) Detalhe da área a aproximada em 15x onde a superfície apresenta mancha horizontal escura próxima ao chão; 15b) Detalhe da área b aproximada em 15x onde a superfície apresenta manchas mais escuras; 15c) Detalhe da área b aproximada em 35x.	<b>46</b>
<b>Figura 16</b>	MEV da amostra PINA2703 com aumento de 100x	<b>47</b>
<b>Figura 17</b>	MEV da amostra PINA2703 com aumento de 1000x	<b>47</b>
<b>Figura 18</b>	DRx da amostra da obra PINA2703	<b>48</b>
<b>Figura 19</b>	ED-XRF no ponto P1 na região da figura 15a - t=200seg	<b>49</b>
<b>Figura 20</b>	ED-XRF no ponto P2 em região limpa da obra- t=200seg	<b>49</b>
<b>Figura 21</b>	ED-XRF no ponto P3 na região da figura 15b - t=200seg	<b>49</b>
<b>Figura 22</b>	ED-XRF no ponto P4 na região acima da figura 15b - t=200seg	<b>50</b>
<b>Figura 23</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.	<b>50</b>

<b>Figura 24</b>	Gráfico comparativo quantitativo em relação aos elementos encontrados nas análises realizadas com ED-XRF na obra PINA2703	<b>51</b>
<b>Figura 25</b>	Obra PINA 5647 e detalhes aumentados em 25x: 25a) onde a superfície é mais lisa e homogênea, 25b) onde a superfície apresenta manchas mais claras e 25c) área da assinatura	<b>52</b>
<b>Figura 26</b>	MEV da amostra da obra PINA5647 com aumento de 100x.	<b>53</b>
<b>Figura 27</b>	MEV da amostra da obra PINA5647 com aumento de 1000x.	<b>53</b>
<b>Figura 28</b>	DRx da amostra da obra PINA5647.	<b>54</b>
<b>Figura 29</b>	ED-XRF no ponto P1 na região da figura 25a - t=200seg	<b>55</b>
<b>Figura 30</b>	ED-XRF no ponto P2 na região da figura 25c - t=200seg	<b>55</b>
<b>Figura 31</b>	ED-XRF no ponto P3 em região limpa da obra- t=200seg	<b>55</b>
<b>Figura 32</b>	ED-XRF no ponto P4 em região da figura 25b - t=200seg	<b>56</b>
<b>Figura 33</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.	<b>56</b>
<b>Figura 34</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P2 e P3.	<b>57</b>
<b>Figura 35</b>	Obra PINA 5644 e detalhes aumentados em 25x: 35a) onde a superfície é mais lisa e homogênea, 35b) onde a superfície apresenta manchas mais escuras quase pretas e 35c) onde a superfície apresenta maior porosidade e manchas mais escuras escorridas.	<b>58</b>
<b>Figura 36</b>	MEV da amostra da obra PINA5644 com aumento de 100x.	<b>59</b>
<b>Figura 37</b>	MEV da amostra da obra PINA5644 com aumento de 1000x.	<b>59</b>
<b>Figura 38</b>	ED-XRF no ponto P1 na região da figura 15a - t=200seg	<b>60</b>
<b>Figura 39</b>	ED-XRF no ponto P2 em região limpa da obra- t=200seg	<b>61</b>
<b>Figura 40</b>	ED-XRF no ponto P3 na região de coloração mais clara da figura 15b- t=200seg	<b>61</b>
<b>Figura 41</b>	ED-XRF no ponto P4 na região da figura 15c - t=200seg	<b>62</b>
<b>Figura 42</b>	ED-XRF no ponto P5 na região mais escura da figura 15b - t=200seg	<b>62</b>
<b>Figura 43</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1, P3 e P4.	<b>63</b>
<b>Figura 44</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2	<b>63</b>

<b>Figura 45</b>	Gráfico comparativo quantitativo em relação aos elementos encontrados nas análises realizadas com ED-XRF na obra PINA5644	<b>64</b>
<b>Figura 46</b>	Obra PINA5645 e detalhe aumentado em 25x; 46a) superfície irregular	<b>64</b>
<b>Figura 47</b>	MEV da amostra PINA5645 com aumento de 100x.	<b>65</b>
<b>Figura 48</b>	MEV da amostra PINA5645 com aumento de 1000x.	<b>66</b>
<b>Figura 49</b>	DRx da amostra da obra PINA5645.	<b>66</b>
<b>Figura 50</b>	ED-XRF do ponto P1 na área mais clara da figura 46 - t=200seg	<b>67</b>
<b>Figura 51</b>	ED-XRF do ponto P2 em região limpa da obra - t=200seg	<b>67</b>
<b>Figura 52</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.	<b>68</b>
<b>Figura 53</b>	Obra PINA5911 e detalhes aumentados em 25x: 53a) onde a superfície é mais lisa e homogenia, 53b) onde a superfície apresenta manchas mais escuras quase pretas	<b>68</b>
<b>Figura 54</b>	MEV da amostra PINA5916 com aumento de 100x.	<b>64</b>
<b>Figura 55</b>	MEV da amostra PINA5916 com aumento de 1000x.	<b>70</b>
<b>Figura 56</b>	ED-XRF do ponto P1, área limpa no inferior da obra - t=200seg	<b>70</b>
<b>Figura 57</b>	ED-XRF do ponto P2, ponto na área 53b - t=200seg	<b>71</b>
<b>Figura 58</b>	ED-XRF do ponto P3, ponto na área 53a - t=200seg	<b>71</b>
<b>Figura 59</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.	<b>72</b>
<b>Figura 60</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P2 e P3.	<b>72</b>
<b>Figura 61</b>	Obra PINA 5461 e detalhes aumentados em 25x: 61a) onde a superfície é mais clara e rugosa ; 61 b) onde a superfície é mais escura e lisa	<b>73</b>
<b>Figura 62</b>	MEV da amostra da obra PINA5461 com aumento de 100x.	<b>74</b>
<b>Figura 63</b>	MEV da amostra da obra PINA5461 com aumento de 1000x.	<b>74</b>
<b>Figura 64</b>	DRx amostra PINA5461.	<b>75</b>
<b>Figura 65</b>	ED-XRF do ponto P1 analisado na área inferior da obra, figura 61a t=200seg	<b>75</b>
<b>Figura 66</b>	ED-XRF do ponto P2 analisado na área sem óxidos - t=200seg	<b>76</b>

<b>Figura 67</b>	ED-XRF do ponto P3 analisado na área superior da obra, figura 61b - t=200seg	<b>76</b>
<b>Figura 68</b>	Sobreposição dos espectros de EDXRF dos pontos P1, P2 e P3.	<b>77</b>
<b>Figura 69</b>	Gráfico comparativo quantitativo em relação aos elementos encontrados nas análises realizadas com ED-XRF na obra PINA5461.	<b>77</b>
<b>Figura 70</b>	Obra PINA 565482, detalhe aproximado em 5x: 70a); e detalhes aproximados em 25 x: 70b), 70c) e 70d).	<b>78</b>
<b>Figura 71</b>	MEV da amostra PINA5482 com aumento de 100x.	<b>79</b>
<b>Figura 72</b>	MEV da amostra PINA5482 com aumento de 1000x.	<b>80</b>
<b>Figura 73</b>	DRx da amostra PINA5482.	<b>80</b>
<b>Figura 74</b>	ED-XRF do ponto P1 - Região de corrosão t=200seg	<b>81</b>
<b>Figura 75</b>	ED-XRF do ponto P2 - Região limpa - t=200seg	<b>81</b>
<b>Figura 76</b>	ED-XRF do ponto P3 - Região de corrosão t=200seg	<b>82</b>
<b>Figura 77</b>	ED-XRF do ponto P4- Região de corrosão t=200seg	<b>82</b>
<b>Figura 78</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P4.	<b>83</b>
<b>Figura 79</b>	Obra PINA 5560 e detalhes aumentados em 25x: 79a) superfície do cilindro de metal; 79b) superfície da parte da obra que está em ângulo obtuso; 79c) superfície da parte da obra que está em ângulo agudo.	<b>84</b>
<b>Figura 80</b>	MEV da amostra PINA5560 com aumento de 100x.	<b>85</b>
<b>Figura 81</b>	MEV da amostra PINA5560 com aumento de 1000x.	<b>85</b>
<b>Figura 82</b>	DRx amostra PINA5560.	<b>86</b>
<b>Figura 83</b>	ED-XRF do ponto P1 – Região de corrosão na tubulação - t=200seg	<b>86</b>
<b>Figura 84</b>	ED-XRF do ponto P2 – Região de corrosão em ângulo obtuso - t=200seg	<b>87</b>
<b>Figura 85</b>	ED-XRF do ponto P3 – Região sem formação de óxidos - t=200seg	<b>87</b>
<b>Figura 86</b>	ED-XRF do ponto P4 – Região de corrosão em ângulo agudo - t=200seg	<b>88</b>
<b>Figura 87</b>	Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1, P2 e P3	<b>88</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Tipos de corrosão segundo Pannoni	<b>30</b>
<b>Tabela 2</b>	Estimativa da quantidade de água depositada sobre diferentes superfícies metálicas	<b>31</b>
<b>Tabela 3</b>	Resultados prévios de análises com XRF –portátil .	<b>46</b>
<b>Tabela 4</b>	Resultados prévios de análises com XRF –portátil .	<b>52</b>
<b>Tabela 5</b>	Resultados prévios de análises da obra PINA5644 com XRF –portátil .	<b>58</b>
<b>Tabela 6</b>	Resultados prévios de análises da obra PINA5645 com XRF –portátil .	<b>65</b>
<b>Tabela 7</b>	Resultados prévios de análises com XRF –portátil .	<b>69</b>
<b>Tabela 8</b>	Resultados prévios de análises da obra PINA5461 com XRF –portátil .	<b>73</b>
<b>Tabela 9</b>	Resultados prévios de análises com XRF –portátil .	<b>79</b>
<b>Tabela 10</b>	Resultados prévios de análises com XRF –portátil .	<b>84</b>
<b>Tabela 11</b>	Temperatura do ar (°C)	<b>89</b>
<b>Tabela 12</b>	Umidade relativa do ar (UR - %)	<b>89</b>
<b>Tabela 13</b>	Precipitações (mm)	<b>90</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cosipa	Companhia Siderúrgica Paulista
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
DRX	Difração de Raios-X
ED-XRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
IAG-USP	Instituto de Agronomia e Geologia da Universidade de São Paulo
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PIB	Produto Interno Bruto
PINA	Pinacoteca de São Paulo
TOW	<i>Time of wetness</i>
US Steel Corporation	United States Steel Corporation

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1	OBJETIVOS.....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>94</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>95</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Artistas se distanciam de técnicas tradicionais para incorporarem em suas produções materiais industriais, não tradicionais artisticamente, o que instiga diversas pesquisas na área da preservação, seja pelo interesse que despertam algumas de suas questões conceituais, seja pelas investigações práticas do comportamento de seus materiais constitutivos. Dentre estes materiais estão os aços com alta resistência a corrosão que são utilizados na produção artística desde a década de 1960 (DUMPSEY,2000).

Esses aços criam resistência à corrosão devido ao acréscimo de pequenas quantidades de cobre, fósforo ou outros elementos, reduzindo a velocidade da corrosão quando expostos ao ar. O que o difere dos aços comuns é o desenvolvimento de uma película aderente e protetora em sua superfície, formando uma pátina que reduz a velocidade da ação de agentes corrosivos presentes no meio ambiente. A formação dessa pátina, que atrai pela aparência “enferrujada”, depende da composição química do aço, fatores ambientais e fatores ligados à geometria da peça (Pannoni, 2004). Além de formar películas mais espessas na formação dos primeiros estágios dos óxidos, de composição diferente dos aços estruturais comuns (Pannoni, 1990).

A exposição ao meio ambiente influencia diretamente em sua conservação preventiva. Os danos provocados por excesso de umidade, radiação solar, mudanças de temperatura e poluição são muito maiores e surgem mais rapidamente do que em obras mantidas em locais com ambiente controlado (Considine, 2010).

Os artistas experimentam os materiais sem preocupações com a durabilidade e reações futuras. Apesar de a literatura conter uma grande quantidade de informações sobre esses aços, são raros os estudos sobre corrosão atmosférica de esculturas de aço patinável expostas em diferentes ambientes.

Conforme dito anteriormente, a formação da pátina protetora é função de vários fatores tais como os parâmetros climáticos e níveis de poluição do local onde a estrutura está exposta, do grau de abrigo de um dado componente estrutural e da própria composição química do aço. De modo geral, a velocidade de corrosão dos aços patináveis é estabilizada na maior parte das atmosferas após três ou quatro anos de exposição.

Uma condição importante para a formação da pátina protetora é a existência de períodos de umedecimento e secagem alternados. Em áreas abrigadas da chuva, a pátina marrom escura avermelhada não é normalmente obtida e a superfície metálica fica recoberta

por uma camada de ferrugem de coloração marrom amarelada que, menos protetora do que a pátina bem formada, mas mais compacta e aderente do que aquela formada sobre o aço carbono comum na mesma condição. Quando essa camada não possui boas qualidades ela deixa de ser protetora e passa a possibilitar a ocorrência da corrosão.

Dentre todos os processos de deterioração de materiais, um dos mais preocupantes é a corrosão. Somente no Brasil, os prejuízos causados com a corrosão metálica na indústria, construção civil e produção artística inferem de 1% a 5% no PIB anual do país, incluindo esculturas produzidas em aço patinável, que podem ter o valor inicial em leilão US\$ 195,500, uma escultura do artista brasileiro Amilcar de Castro, por exemplo.

Devido ao valor cultural na importância representada na arte brasileira e o valor de mercado, monetário, a necessidade de conservar esculturas produzidas em aço patinável torna-se crescente.

Quando uma instituição tem a salvaguarda de uma coleção, é seu papel trabalhar para que o acervo se mantenha íntegro pelo maior tempo possível (Pullen, 2007). Sendo assim, profissionais responsáveis pela salvaguarda de coleções utilizam do conhecimento de diversas áreas em busca da maior quantidade possível de conhecimento em materiais e procedimentos a fim de manter essas peças em sua total integridade. A Pinacoteca de São Paulo conta com esculturas produzidas em aço patinável expostas em diversos ambientes do museu.

Apesar de ser um material resistente à corrosão, os óxidos formados em sua superfície agem de diversas formas nas esculturas como manchas e alteração de brilho. Conhecer esses óxidos e a causa de sua formação possibilita maior compreensão do meio em que a obra está exposta e viabilizar medidas de conservação preventiva cabíveis para cada situação. As vistorias, identificação de danos e previsão de possíveis problemas são fundamentais para a preservação do acervo e garantir que essas obras continuem expostas e acessíveis ao público.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo é estudar o estado dessas obras em relação a sua composição e formação de óxidos levantando informações suficientes para traçar medidas de conservação preventiva.

Identificar e estudar os elementos que as compõem, os óxidos formados em suas superfícies, os danos aparentes e os meios em que estão expostas auxiliam na formação dessas medidas preventivas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

O que distinguia o novo produto dos aços comuns, no que diz respeito à resistência à corrosão, era o fato de que, sob certas condições ambientais de exposição, ele podia desenvolver em sua superfície uma película de óxidos aderentes e protetores (QIAN, 2013), chamada de pátina, que atuava reduzindo a velocidade do ataque dos agentes corrosivos presentes no meio ambiente (TANAKA, 2016). As curvas típicas de avaliação da resistência à corrosão de um aço patinável e de um aço carbono comuns expostos às atmosferas industrial, urbana, rural e marinha (HAO, 2012). Durante os primeiros anos de exposição à atmosfera, a perda de massa metálica por unidade de superfície cresce segundo uma função potência do tipo  $Dm = kt^{1-n}$  onde  $Dm$  é a perda de massa por unidade de superfície ( $mg/cm^2$ ),  $k$  e  $n$  são constantes e  $t$  é o tempo de exposição, em meses. Os valores experimentais dessas constantes experimentais.

Todos os aços contêm pequenas quantidades de elementos de liga, tais como carbono, manganês, silício, fósforo e enxofre, ou porque estes integravam as matérias-primas com que foram produzidos, ou porque lhes foram deliberadamente adicionados, para lhes conferirem determinadas propriedades. De modo geral, as adições são pequenas, de no máximo 0,7% da massa total do metal. As pequenas variações de composição que inevitavelmente ocorrem durante o processo de fabricação do metal tampouco afetam significativamente suas características.

A adição de pequenas quantidades de cobre, fósforo e outros elementos tem um efeito benéfico sobre os aços, reduzindo a velocidade em que são corroídos, quando expostos ao ar. Esses aços de baixa liga e resistentes à corrosão atmosférica são chamados de aços patináveis (MI, 2011).

Com o desenvolvimento industrial no século 19, a indústria tinha interesse especial no desenvolvimento de aços resistentes principalmente a ações da atmosfera. O foco era produzir em larga escala um aço que não tivesse a necessidade de receber qualquer tipo de cobertura para adquirir essa resistência e não precisasse de manutenção constante, diminuindo custos (THIERRY, 1991).

Esses aspectos, principalmente o econômico, foram fundamentais para o desenvolvimento do aço patinável.

As primeiras experiências iniciaram com a adição de cobre e em 1916 foram produzidas pela primeira vez folhas de aço em larga escala. Essas folhas foram fabricadas

pela *American Society for Testing Materials* (ASTM) com diferentes elementos em suas ligas, como o cobre e fósforo, e em diferentes quantidades. Sendo assim, o desenvolvimento do aço patinável foi baseado no desenvolvimento do chamado “aço cobre”.

Os aços patináveis foram inicialmente desenvolvidos no início da década de 1930 pela *United States Steel Corporation* afim de desenvolver um aço de baixa liga resistente a corrosão, adicionando elementos como cobre, níquel, cromo, silício e fósforo nessas ligas. Em 1933 a empresa apresentou os primeiros produtos ao mercado resultados dessa pesquisa: Cor-Ten A e Cor –Ten B.

Em 1926 a Alemanha também desenvolvia outros tipos de aços patináveis. A *Vereinigte Stahlwerke AG Dortmund* patenteou o “aço cobre-cromo” especial para a construção de pontes em 1928.

Depois da Segunda Guerra Mundial, a *US Steel Corporation* publicou os resultados de anos de pesquisas na produção em larga escala de aços patináveis. A intensão não era somente testar diferentes componentes de ligas com diferentes proporções de massas, mas também testar a influência corrosiva do meio de diferentes locais em que o Cor-Ten pudesse ser exposto.

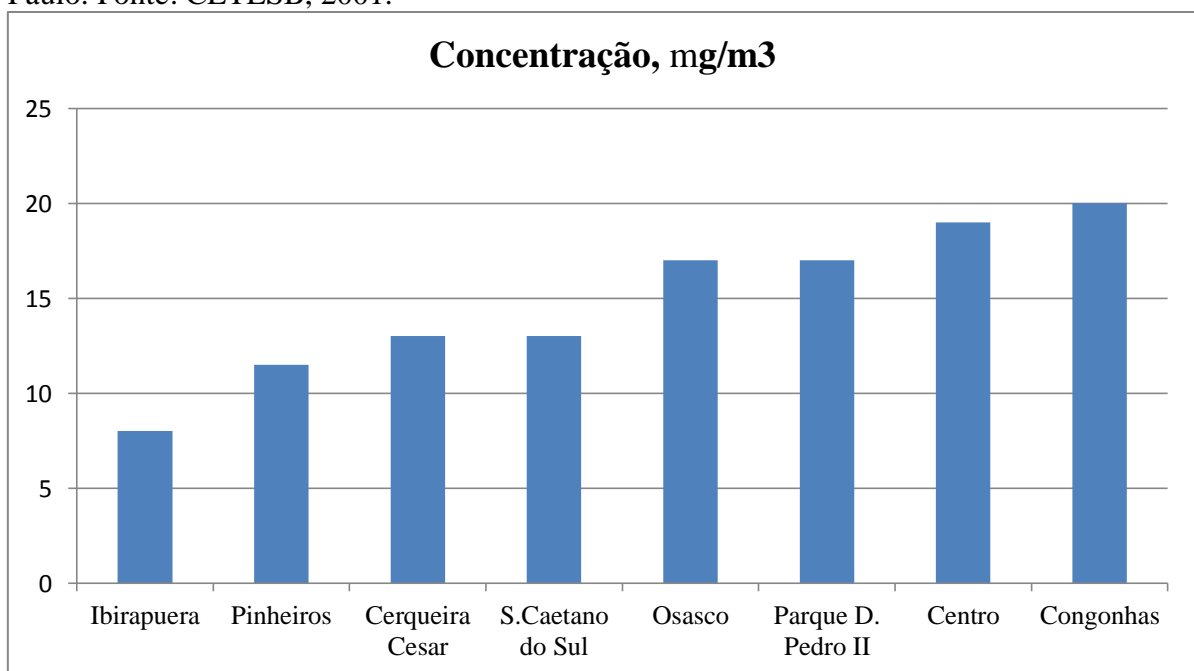
No Brasil, as pesquisas e desenvolvimento dos aços patináveis começaram a surgir principalmente a partir da década de 1960. As empresas nacionais que os produziram e produzem até hoje são Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) que desenvolveu a série COR, a Companhia Siderúrgica Paulista (Cosipa), com a série COR, AR e COR a Usiminas, com as patentes da série USI SAC.

A formação da pátina é função de três tipos de fatores. Os primeiros a destacar estão ligados à composição química do próprio aço. Os principais elementos de liga que contribuem para aumentar-lhe a resistência frente à corrosão atmosférica, favorecendo a formação da pátina, são o cobre e o fósforo. O cromo, o níquel e o silício também exercem efeitos secundários (PANNONI e MARCONDES, 1991). Cabe observar, no entanto, que o fósforo deve ser mantido em baixos teores (menores que 0,1%), sob pena de prejudicar certas propriedades mecânicas do aço e sua soldabilidade.

Em segundo lugar vêm os fatores ambientais, entre os quais sobressai a presença de dióxido de enxofre e de cloreto de sódio na atmosfera, a temperatura, a força, direção, velocidade e frequência, dos ventos, os ciclos de umedecimento e secagem, entre outros. Assim, enquanto a presença de dióxido de enxofre, até certos limites, favorece o desenvolvimento da pátina, o cloreto de sódio em suspensão nas atmosferas marítimas

prejudica suas propriedades protetoras. Não se recomenda a utilização de aços patináveis não protegidos em ambientes industriais onde a concentração de dióxido de enxofre atmosférico seja superior a  $250\text{mg}/\text{m}^3$  e em atmosferas marinhas onde a taxa de deposição de cloretos exceda  $300\text{mg}/\text{m}^2/\text{dia}$  (CORUS, 2001). A figura 1, retirada de CETESB (2001), mostra os valores médios anuais medidos de dióxido de enxofre atmosférico em algumas localidades da Grande São Paulo. Pode-se observar que os valores encontrados estão bem abaixo do limite de  $250\text{mg}/\text{m}^3$ .

**Figura 1:** Média aritmética anual, de 2001, de  $\text{SO}_2$  presente na atmosfera da Grande São Paulo. Fonte: CETESB, 2001.



Os ventos, que carregam agentes agressivos até o local em que se encontra o metal, tem importante efeito sobre os ciclos de umedecimento e secagem, considerados essenciais no desenvolvimento de películas protetoras. O efeito da temperatura, embora provável, ainda não foi claramente caracterizado (PANOSSIAN, 1991).

Finalmente, há fatores ligados à geometria da peça, que explicam por que diferentes estruturas do mesmo aço dispostas lado a lado podem ser atacadas de maneira distinta. Esse fenômeno é atribuído à influência de seções aberto-fechadas, drenagem correta das águas de chuva e outros fatores que atuam diretamente sobre os ciclos de umedecimento e secagem. Assim, por exemplo, sob condições de contínuo molhamento, determinadas por secagem insatisfatória, a formação da pátina fica gravemente prejudicada. Em muitas destas situações, a velocidade de corrosão do aço patinável é semelhante àquela encontrada para os

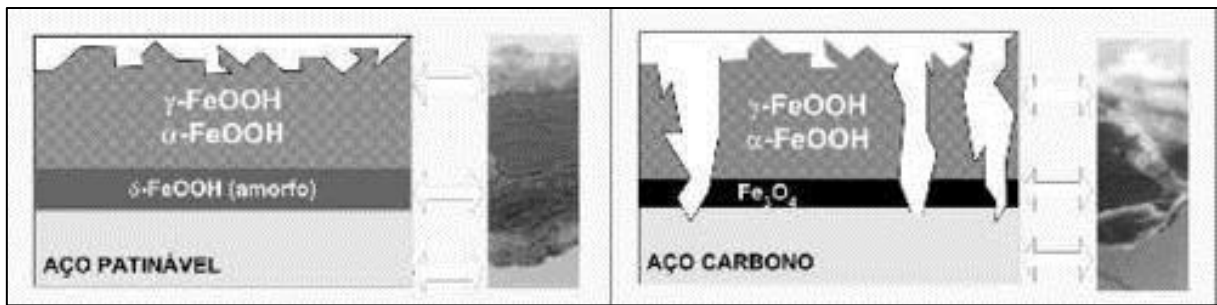
aços carbono comuns. De modo geral, a velocidade de corrosão dos aços patináveis é estabilizada na maior parte das atmosferas após três ou quatro anos de exposição.

Uma condição importante para a formação da pátina protetora é a existência de períodos de umedecimento e secagem alternados. Em áreas abrigadas da chuva, a pátina marrom escura avermelhada não é normalmente obtida e a superfície metálica fica recoberta por uma camada de ferrugem de coloração marrom amarelada que, menos protetora do que a pátina bem formada, mas mais compacta e aderente do que aquela formada sobre o aço carbono comum na mesma condição. Quando mencionamos os aços carbono, referimo-nos aos aços carbono estruturais de alta resistência, por exemplo, o ASTM A572, equivalentes aos aços patináveis em resistência mecânica, usados para a mesma finalidade.

Em áreas rurais a velocidade de corrosão também é normalmente pequena tanto para os aços carbono estruturais quanto para os aços patináveis e o período de tempo necessário para o desenvolvimento de uma pátina protetora e de boa aparência pode ser muito longo. Em áreas urbanas onde os teores de dióxido de enxofre não excedem cerca de  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ , os aços patináveis apresentam, muitas vezes, velocidades de corrosão estabilizadas em valores muito próximos daqueles observados para estes aços quando expostos em atmosferas rurais. Nesta condição, os aços carbono estruturais apresentam velocidades de corrosão significativamente maiores do que aquela observada para os aços patináveis. Em áreas industriais mais poluídas com os óxidos de enxofre, isto é, em regiões contendo mais do que  $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ , podemos observar velocidades de corrosão significativamente maiores para os aços patináveis, indicando que a película formada já não mais é protetora.

Em exposições internas (tais como aquelas existentes no interior de uma edificação), nenhuma diferença sistemática tem sido observada entre os aços patináveis e os aços carbono estruturais comuns. As baixas velocidades de corrosão observadas em ensaios comparativos entre aços patináveis e aços estruturais comuns são devidas primordialmente à baixa corrosividade do meio e não devido à composição química diferenciada do aço. Em áreas rurais a velocidade de corrosão também é normalmente pequena tanto para os aços carbono estruturais quanto para os aços patináveis e o período de tempo necessário para o desenvolvimento de uma pátina protetora e de boa aparência pode ser muito longo.

**Figura 2:** Desenho esquemático das formações de pátina em aços patináveis e aços comuns.



Em áreas urbanas onde os teores de dióxido de enxofre não excedem cerca de 100 mg/m<sup>3</sup>, os aços patináveis apresentam, muitas vezes, velocidades de corrosão estabilizadas em valores muito próximas daquelas observadas para estes aços quando expostos em atmosferas rurais. Nesta condição, os aços carbono estruturais apresentam velocidades de corrosão significativamente maiores do que aquela observada para os aços patináveis. Em áreas industriais mais poluídas com os óxidos de enxofre (isto é, em regiões contendo mais do que 250mg/m), podemos observar velocidades de corrosão significativamente maiores para os aços patináveis, indicando que a película formada já não mais é protetora (GENTIL, 2014). Embora a superfície possa ter uma aparência agradável, marrom escura, de aparência semelhante àquela formada sobre o aço patinável, ela pode não ser considerada uma pátina verdadeira, pois não isola de modo eficiente o metal do meio.

Embora a superfície possa ter uma aparência agradável, marrom escura, semelhante àquela formada sobre o aço patinável, ela pode não ser considerada uma pátina verdadeira, pois não isola de modo eficiente o metal do meio. Segundo GULLMAN et al. (1985), atmosferas marinhas são consideradas críticas para o desenvolvimento de boas pátinas protetoras. A pátina não é plenamente desenvolvida em ambientes marinhos agressivos, onde a velocidade de corrosão pode ser bastante alta. Isto é especialmente válido quando a estrutura se encontra próxima da praia e também para superfícies abrigadas da chuva, onde o acúmulo de cloretos, que nunca são lavados pela chuva, acaba promovendo um grande ataque. A experiência prática sueca mostra que, a partir de 1 km da praia, a deposição de cloretos já não afeta de modo significativo à formação da pátina. Esta condição tem sido verificada no Brasil pelo autor.

Sob condições de longos tempos de umedecimento (ou umedecimento permanente), como na exposição ao solo ou à água, a velocidade de corrosão dos aços patináveis é aproximadamente a mesma daquela encontrada para o aço carbono estrutural (PANNONI, 2001).



Como regra geral, aços patináveis tem sido utilizados em seu estado natural, isto é, sem pintura, em ambientes que propiciem o aparecimento da pátina protetora. Exceções acontecem quando, por motivos estéticos, o aço deva apresentar certa coloração desejada ou nas condições em que o aço não pode desenvolver a pátina, como já visto anteriormente.

Sendo assim, podemos afirmar que em situações onde a formação da pátina não é adequada, exigindo o uso de sistemas de proteção, os aços patináveis e os aços carbono tornam-se praticamente equivalentes na sua aplicação.

A utilização desses aços vai além da industrial. A partir de meados dos anos 1950, artistas no mundo inteiro iniciam novas experiências com novos materiais, principalmente os industriais.

No Brasil não foi diferente. Entre as décadas de 1950 e 1980, os artistas brasileiros começam a “experimentar” a arte em todos os sentidos que ela pode permitir: táteis, olfativos, sonoros, visuais e psicológicos (DUMPSEY,2000). Para realizar esses experimentos, os artistas também iniciam uma busca por novos materiais que não estavam presentes em seus trabalhos com técnicas tradicionais, com materiais específicos e fórmulas prontas. Essa busca encontra o desenvolvimento da indústria e, conseqüentemente, da ciência e engenharia de materiais.

Esse fenômeno acaba por incluir na produção de inúmeros artistas materiais como tintas industriais, compensados de madeira recém-desenvolvidos, tecidos sintéticos e metais modernos, por exemplo. (CARVALHO, 2009)

Junto a esses novos materiais na produção da arte, chegam novos desafios na conservação e restauração dessa produção. Da mesma forma que a produção artística contava sempre com o mesmo leque de materiais e técnicas, a conservação e restauração também se limitavam a acompanhar seus problemas.

Sendo assim, novos materiais e técnicas, novas questões, novos caminhos e novas pesquisas para a sua preservação.

Além de todas as preocupações técnicas com a conservação dos materiais, existem regras dentro da conservação de bens culturais que devem ser respeitadas: temporariedade, reversibilidade e originalidade. (BRANDI, 1963)

No caso da produção de esculturas metálicas, o desenvolvimento na metalurgia teve grande impacto na produção artística. Até então, as esculturas clássicas e tradicionais eram produzidas em bronze fundido e peças sacras utilizando prata e ouro. (GOMBRICH,1999)

No período da arte construtivista no Brasil, década de 1950, escultores iniciam suas investigações na utilização de placas alumínio cortado, soldado e escovado e aços disponíveis na indústria. (DUMPSEY,2000)

A partir daí, há um acompanhamento muito próximo entre a produção artística e o desenvolvimento industrial até os dias de hoje quando artistas utilizam todos os tipos de metais já desenvolvidos.

A fim de diferenciar os metais utilizados em técnicas tradicionais, que continuam em produção, e os metais “não tradicionais”, estes são chamados de “metais modernos”. (COSTA, 2005)

Dentro da literatura de conservação e restauração de obras de arte, ainda há pouca atenção às obras produzidas nesses metais. Estudos em obras produzidas em bronze ou artefatos antigos em materiais como ouro, prata e cobre são a grande maioria.

As instituições que contam com arte contemporânea em seu acervo, produzida em diversos materiais, a grande maioria realiza investigações a respeito da conservação e restauro. Como é caso do Departamento de Conservação – Restauração do Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Madrid, Espanha, que promove Jornadas de Conservação de Arte Contemporânea e Reuniões anuais do Grupo Español del conservation a fim de discutir e solucionar problemas existentes em obras contemporâneas.

O Getty Institute , localizado em Chicago, EUA, concentra larga investigação sobre a conservação e restauro de arte contemporânea, trabalhando em parceria com diversos museus e universidades pelo mundo todo. Mesmo assim, a frente de investigação que concentra o estudo de esculturas, Outside Sculptures, somente se dedica a solucionar problemas relacionados a esculturas pintadas, não enquadrando as questões de obras sem coberturas, como os aços. (PULLEN, 2007)

Na preservação de uma obra de valor estético e histórico que se encontra em estado de degradação, é preciso num primeiro momento levar em consideração, se tratando de um bem de valor patrimonial, que os procedimentos para sua preservação obedeçam aos princípios e critérios estabelecidos pelos órgãos de proteção Federal, IPHAN (Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional) e dos Órgãos Estaduais e Municipais e a conceitos de teóricos da área. Segundo BRANDI (1963) a obra de arte, como produto da atividade humana, apresenta duas instâncias que devemos respeitar, no momento da restauração:

Estética corresponde ao motivo pela qual a obra de arte é obra de arte, a um sentimento envolvido. Histórica corresponde ao fato da arte ser produto da manifestação da

criatividade humana, de certo tempo e certo lugar, como também do tempo e do lugar onde está inserido.

Sendo a restauração “o momento metodológico do conhecimento da obra de arte, na sua consistência física e na sua dupla polaridade estética e histórica, em vista da sua transmissão ao futuro” (GNECCO, 2001), numa intervenção restauradora deve-se, principalmente, obedecer a esses dois aspectos, o estético e o histórico. O momento de restauração da obra de arte é que irá dizer as condições e os limites desta ação, a qual deverá, considerando a instância histórica:

Limitar-se a desenvolver as sugestões implícitas nos próprios fragmentos ou encontráveis em testemunhos autênticos do estado originário. (BRANDI, 1963).

Com relação à instância estética numa ação de restauração deve-se visar o aspecto da obra “a unidade figurativa da obra de arte se dá concomitantemente com a intuição da imagem como obra de arte” (CUNHA, 2007), com fins a sua unidade.

Ao intervir na obra com fins à sua unidade potencial, BRANDI (1963) cita três princípios que devem guiar a restauração. O primeiro é que a integração deverá ser sempre facilmente reconhecível; mas sempre que por isso se venha a infringir a própria unidade da que visa a reconstituir deverá ser sempre invisível à distância que a obra de arte deve ser. Junto a esses novos materiais na produção da arte, chegam novos desafios na conservação e restauração dessa produção. Da mesma forma que a produção artística contava sempre com o mesmo leque de materiais e técnicas, a conservação e restauração também se limitavam a acompanhar seus problemas. Sendo assim, novos materiais e técnicas, novas questões, novos caminhos e novas pesquisas para a sua preservação.

Dentro da conservação e restauração de metais, a maior preocupação dos profissionais é quanto a corrosão dos objetos. Tendo em vista que é uma ação irreversível, porém, tomando-se as atitudes necessárias, pode ser controlada.

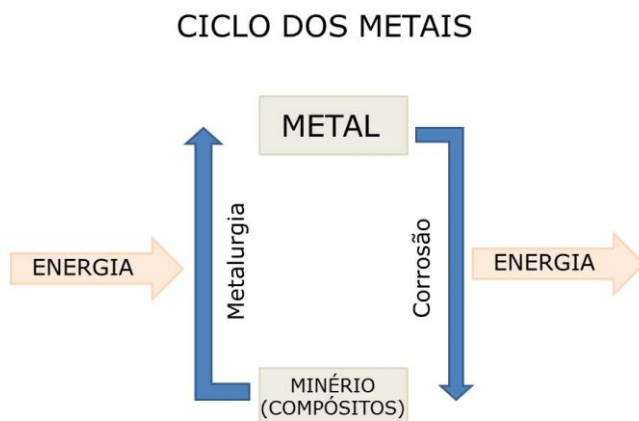
Corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, pela reação com o meio por ação química ou eletroquímica, associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2014). O processo de corrosão muitas vezes é espontâneo e altera propriedades fundamentais dos materiais causando a diminuição de sua durabilidade.

Embora o termo corrosão seja algumas vezes empregado para a degradação de materiais não metálicos, como plásticos, concreto, mármore e madeira, segundo WANG (2013) há razões para se tratar a corrosão de metais de forma separada da deterioração de

outros materiais. A principal razão é que os metais têm uma alta condutividade elétrica e, portanto, a corrosão dos metais é geralmente de natureza eletroquímica. Já a deterioração química de materiais eletricamente não condutores, como plásticos e cerâmicos, seria governada por outros princípios físico-químicos. O processo de corrosão de metais sendo de natureza eletroquímica envolve a transferência de elétrons no metal e de íons no meio, solução eletrolítica (COSTA, 2005).

A razão termodinâmica para o processo de corrosão é a tendência dos metais de se combinarem com outros elementos presentes no meio a que estão expostos, para atingir um estado de menor energia. Isto representa o processo reverso da extração do metal a partir do minério, seja como óxido, sulfeto ou outros compostos. No processo de extração do metal, é necessário adicionar energia (URBAN, 2015), como representado na figura 3.

**Figura 3:** Processo de corrosão metálica e processo reverso da extração do metal a partir do composto. Fonte: imagem da própria autora.

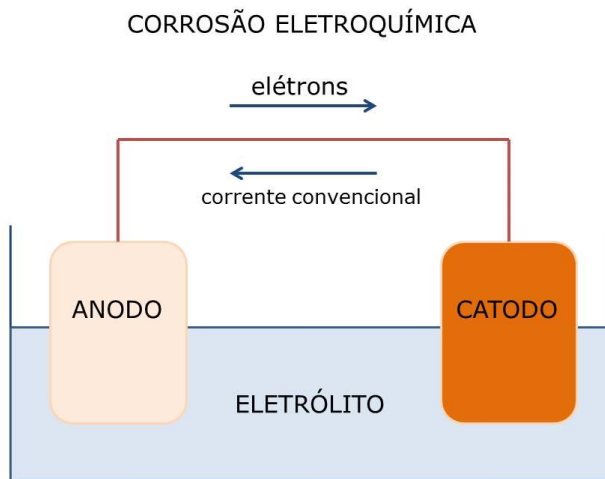


De modo geral, pode-se dizer que quanto maior a energia usada na extração do metal, maior será sua tendência a voltar à forma original através da corrosão, embora, naturalmente, a velocidade de corrosão dependa do meio. Do ponto de vista de proteção contra a corrosão, diferentes quantidades de energia serão requeridas para prevenir a corrosão, segundo a tendência à corrosão do metal (CHIAVARI, 2012).

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, em indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, nos meios de comunicação, na medicina e em obras de arte como monumentos e esculturas (MORCILLO, 2013).

A diferença de potencial estabelecido entre diferentes regiões do material metálico pode ser gerada por diversos fatores, como diferença de natureza química, composição, diferença de tamanho de grãos, diferença de aeração, descontinuidade em filmes passivos superficiais, tensões diferenciais. Esta diferença de potencial elétrico causa a migração de elétrons da área de maior potencial de oxidação (área anódica) para a de menor potencial de oxidação (área catódica). O par formado pelas áreas anódicas e catódicas, em presença de meio corrosivo (eletrólito), constitui a pilha de corrosão, a corrosão eletroquímica. (Costa, 2014)

**Figura 4:** Processo de corrosão eletroquímica. Fonte: imagem da própria autora.



As principais formas de corrosão são uniformes ou localizadas, conforme demonstrado no quadro abaixo. A forma de corrosão metálica uniforme mais importante é a atmosférica (PANNONI,2004).

**Tabela 1:** Tipos de corrosão segundo Pannoni. Fonte: PANNONI, 2004.

CORROSÃO	UNIFORME	ATMOSFÉRICA
	LOCALIZADA	
		PITE
		FRESTAS
		EROSÃO
		DISSOLUÇÃO SELETIVA
		INTERGRANULAR
		CORROSÃO SOB TENSÃO

A corrosão atmosférica acontece em um sistema complexo que ocorre entre um metal, o produto de corrosão, eletrólitos superficiais e a atmosfera. É um processo eletroquímico descontínuo, pois só pode atuar em celas de corrosão quando um eletrólito estiver presente na superfície metálica (ZHANG, 2002).

Segundo definição da ASTM G 193, “eletrólito é uma substância química que contém íons que podem migrar sob influência de um campo magnético”. Como por exemplo a água.

O efeito total da corrosão atmosférica é determinado pelo tempo total de umedecimento e pela composição do eletrólito. Associados à temperatura determinam a taxa de corrosão do metal.

A taxa de corrosão do metal é determinada pelo tempo total de umedecimento e a composição do eletrólito associados à temperatura.

O tempo de umedecimento, ou TOW, *time of wetness*, é o tempo decorrido durante o qual a superfície metálica fica recoberta por uma película de água em estado líquido, que torna a corrosão possível (Norma ISO 9223,2012).

O tempo de umedecimento depende da umidade relativa da atmosfera, da duração e frequência da chuva, da neblina e do orvalho, das temperaturas do ar e da superfície do metal, da direção e velocidade dos ventos e das horas de insolação. Esse tempo é a soma do período em que o metal está umedecido devido à adsorção de vapor da água e o período em que o metal está coberto por uma camada macroscópica de água, sejam da chuva, neblina ou orvalho.

A quantidade de água existente sobre a superfície metálica é muito importante para definir a velocidade da corrosão. Esta velocidade pode aumentar drasticamente quando a umidade relativa se eleva acima da “umidade relativa crítica”, onde cada metal possui o seu valor, que associado à presença de poluentes, o sal começa a absorver água e dissolver sobre o metal (THEE, 2014).

O orvalho entra em tempo de adsorção por interação na superfície e é considerado uma causa muito importante da corrosão, especialmente sob condições de abrigo. A quantidade de água sobre uma superfície coberta pelo orvalho é de aproximadamente  $10\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ , que é consideravelmente maior do que aquela observada em camadas de adsorção. Os períodos de orvalho são considerados muito agressivos, pois o efeito benéfico da lavagem da superfície, ocasionada pela chuva, em geral, não acontece.

Um fator que contribui para a alta corrosividade do orvalho está ligado à grande quantidade de contaminantes atmosféricos nele presentes. Orvalhos muito ácidos, com pH inferior a 3, têm sido encontrados em atmosferas industriais muito poluídas (PANNONI, 2011).

A chuva cria películas ainda mais espessas que aquelas formadas pelo orvalho. A precipitação na forma de chuva afeta a corrosão através da deposição de uma camada macroscópica de água sobre a superfície e também pela adição de agentes estimuladores solúveis, como  $\text{SO}_2$ — um gás muito solúvel em água que forma ácido sulfúrico. Em oposição, a chuva lava os poluentes depositados durante a fase seca anterior, o que promove uma diminuição da velocidade do ataque. É fato relativamente comum observar, em corpos de prova expostos à atmosfera, que o lado voltado à atmosfera se encontra em condições muito melhores do que a face voltada para o solo onde a lavagem pelas águas de chuva não acontece. A Tabela 2 traz uma estimativa da quantidade de água existente sobre as superfícies metálicas

**Tabela 2:** Estimativa da quantidade de água depositada sobre diferentes superfícies metálicas.

Condição	Quantidade de água, $\text{g.m}^{-2}$
Umidade relativa de 100%	1
Coberta pelo orvalho	10
Coberta pela chuva	100

A película de eletrólito sobre a superfície conterá várias espécies depositadas a partir da atmosfera ou, então, originadas do metal sob corrosão. A composição do eletrólito é de importância fundamental no processo de corrosão metálica (SONG, 2014).

O oxigênio é fundamental à maior parte dos processos de corrosão, entretanto, apresenta pequena solubilidade em água. Considera-se que películas finas de água depositadas sobre os metais estejam envoltas em oxigênio.

O dióxido de enxofre é originário da queima de combustíveis fósseis. O dióxido de enxofre é oxidado sobre partículas umedecidas (ou gotículas de água, como as existentes na neblina ou no orvalho, ou ainda sobre a fuligem) formando o ácido sulfúrico.

A deposição do dióxido de enxofre acontece como deposição seca, que envolve a adsorção do gás sobre superfícies metálicas, e deposição úmida, que envolve a remoção do gás por precipitação, como por exemplo, a lavagem da chuva. (ARAMENDIA, 2015).

O padrão da qualidade do ar de São Paulo, mantido pela CETESB, prescreve valores máximos de deposição de  $80\mu\text{g SO}_2\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$  (de ar). Esses valores não têm sido ultrapassados já há muito tempo no Estado de São Paulo.

Os cloretos são depositados principalmente nas atmosferas marinhas, como gotículas ou cristais formados a partir da evaporação da névoa salina levada pelo vento a partir do mar.

Os cloretos promovem o aumento da taxa de corrosão dos aços-carbono de modo muito característico. Além de proporcionar um aumento da formação de eletrólitos, cloreto de magnésio é um sal muito higroscópico, por exemplo, o íon cloreto participa da ativação da corrosão de outra forma muito mais importante. Para o aço-carbono, os íons cloreto competem com as hidroxilas para se combinar com o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , produzido pela reação anódica. No caso do grupo hidroxila, os produtos de corrosão tendem a promover, em maior ou menor grau, a passivação do substrato, através da formação da ferrugem comum. O complexo ferro-cloreto é solúvel em água, resultando na falta de proteção do substrato. A ferrugem formada é bastante porosa, o que acarreta o aumento na taxa de corrosão do aço-carbono (PANNONI e MARCONDES, 1991).

Outras espécies químicas também influenciam o processo de corrosão metálica, como os gases óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, ácido clorídrico e outros. Além dessas espécies, a temperatura também influencia de forma complexa os processos de corrosão metálica. Se, por um lado, o aumento da temperatura estimula o processo de corrosão, aumentando a velocidade das reações químicas e eletroquímicas, além dos processos de difusão, por outro lado, leva à rápida secagem da película depositada pelo orvalho ou chuva.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foi realizada a análise visual de cada obra, observando-se sua coloração, manchas e textura.

Para as análises em laboratório, surgiram dificuldades para a coleta de amostras e falta de equipamentos portáteis. A identificação das ligas metálicas foi realizada *in situ* com o auxílio de equipamentos portáteis. Amostras dos óxidos foram removidas da superfície das obras para análises e identificação em laboratórios. A identificação *in situ* desses óxidos também foi realizada. Os mecanismos de degradação presentes foram estudados e comparados aos resultados das análises realizadas, assim como os óxidos identificados e analisados em relação ao ambiente exposto e os danos causados.

Relatórios ambientais foram fornecidos pela CETESB e IAG-USP para análise das condições ambientais dos primeiros cinco anos de exposição das obras em ambiente aberto e compara-las com as condições do último ano de exposição, de agosto de 2016 a julho de 2017.

Para realizar este estudo, foram selecionadas as obras de acordo com o material catalogado e localização. Foram escolhidas as obras em aço com formação de pátina e não pintadas. Essas obras pertencem à coleção da Pinacoteca de São Paulo e estão expostas no Parque Jardim da Luz e em áreas expositivas internas.

A obra de Amilcar de Castro, apresentada na Figura 10, com medidas de 80 x 74,7 x 34,5 cm encontra-se exposta no corredor do primeiro andar do edifício da Pinacoteca Luz. A obra foi produzida em 1972 e foi incorporada ao acervo em 1976. Não se sabe qual era sua localização anteriormente á aquisição e muito menos as condições ambientais em que ela se encontrava. Não há registros regulares no museu a respeito de locais de exposição e condições ambientais, mas sabe-se que a obra foi exposta em diversos ambientes, no Parque Jardim da Luz sobre base de concreto, na varanda do segundo andar do edifício Pinacoteca Luz, diretamente no chão, e em 2016 a obra foi removida para a sua localização atual. Existem registros de que a obra estava em contato direto ao chão de mármore quando localizado na varanda até 2013, quando a obra passou a ser apoiada sobre tiras de EVA, material polimérico, com o mesmo tamanho das áreas de contato na tentativa de isolar a obra do piso.

**Figura 5:** Obra PINA2733, *Cavalo*, Amilcar de Castro. Fonte: imagem da própria autora.



A obra de Amilcar de Castro, apresentada na Figura 6, com medidas de 60 x 56 x 55 cm encontra-se exposta no segundo andar do edifício da Pinacoteca Luz, na Galeria Tátil desde 2011. A obra foi produzida em 2000 e doada pelo próprio artista em 2002. Não se sabe qual era sua localização exata anterior e muito menos as condições ambientais em que ela se encontrava. Antes de ser exposta na Galeria Tátil, todos os registros encontrados indicam que a obra sempre esteve exposta em ambiente coberto, minimamente controlado desde a sua incorporação ao acervo do museu. A obra está apoiada diretamente na base de madeira pintada com tinta branca.

**Figura 6:** Obra PINA5647, *Sem título*, Amilcar de Castro. Fonte: imagem da própria autora.



A obra apresentada na figura 7, de Amilcar de Castro, com medidas de 150 x 233 x 170 cm encontra-se exposta no Parque Jardim da Luz desde 2000, mesmo ano de sua produção. A obra está apoiada em bases circulares nas pontas de apoio do mesmo material de sua produção em contato direto com a grama.

**Figura 7:** Obra PINA5644, Sem título, Amilcar de Castro. Fonte: Imagem da própria autora.



A obra também de Amilcar de Castro apresentada na figura 8 com medidas de 150 x 150 x 30 cm, encontra-se exposta no Parque Jardim da Luz desde 2001, mesmo ano de sua produção. A obra está apoiada diretamente no solo.

**Figura 8:** Obra PINA5645, *Sem título (Usi-sac 41)*, Amilcar de Castro. Fonte: imagem da própria autora.



A obra de Ângelo Venosa, apresentada na Figura 9, com medidas de 110 x 303 x 141 cm encontrava-se exposta no Parque Jardim da Luz desde 2000, mesmo ano de sua produção. Sua pátina não tem aparência regular contendo áreas levemente mais escuras. A obra estava apoiada sobre placas de cimento nas áreas de contato com o solo e sob uma árvore. Devido ao risco de queda dessa árvore, a obra foi removida para área interna do

museu, coberta, mas sem controle de climatização, no período de maio a dezembro de 2017, quando foi embalada e encaminhada para armazenagem em reserva técnica.

**Figura 9:** Obra PINA5916, *Sem título*, Ângelo Venosa. Fonte: Acervo Pinacoteca de São Paulo



A obra de Arthur Lescher, apresentada na Figura 10, com medidas de 297 x 29,5 cm encontra-se exposta no Parque Jardim da Luz desde 2000, mesmo ano de sua produção. A obra possui base metálica de mesmo material parafusado em base de concreto enterrada no solo, dando a impressão de estar fincada na grama quando essa esta alta a ponto de cobrir a base.

**Figura 10:** Obra PINA5461, *Sem título*, Arthur Lescher. Fonte: Imagem da própria autora.



A obra de José Resende, apresentada na Figura 11, com medidas de 180 x 1120 x 20 cm encontra-se exposta no Parque Jardim da Luz desde 2000, mesmo ano de sua produção. Ela possui duas placas de granito fixadas duas a duas com parafusos, porcas e

arruelas metálicas. Ela ainda possui 5 áreas com apoio ao longo da placa metálica para apoio no solo. Essas áreas de apoio são soldadas à placa e possuem o mesmo material. Com o peso da obra, esses apoios chegam a afundar no solo e a grama ajuda a não os deixar aparente.

**Figura 11:** Obra PINA5482, *Sem título*, José Resende. Fonte: imagem da própria autora.



A obra de Nair Kremer, apresentada na Figura 12, com medidas de 179 x 77,4 x 215 cm encontra-se exposta no Parque Jardim da Luz desde 2000. A obra foi produzida em 1984 e não se sabe qual era sua localização anterior e muito menos as condições ambientais em que ela se encontrava. A obra está apoiada diretamente no solo sem qualquer tentativa de proteção ou isolamento.

**Figura 12:** Obra PINA5560, *Pietá*, Nair Kremer. Fonte: imagem da própria autora.



Após a seleção de obras a serem estudadas, os locais onde estas estão expostas foram analisados. As condições climáticas em que estão submetidas foram identificadas de acordo com dados da CETESB e IAG-USP para as obras localizadas em ambientes externos, e medições realizadas em estudos anteriores através de pesquisas

acadêmicas (CAVICCHIOLI, 2014) para as obras localizadas em ambientes internos do museu.

Amostras de óxidos foram removidas das obras com o auxílio de um bisturi. A superfície de cada obra foi raspada em locais próximos ao solo e o material foi armazenado em invólucros plásticos para as análises.

Não foi possível coletar grande quantidade de amostras de óxidos dessas esculturas, muito menos coletar amostras do próprio aço. Remover parte do aço, em quantidade suficiente para as análises, implicaria em danos nas obras. Por esse motivo, as amostras de aço não foram removidas.

Devido ao peso, dimensões e valor de seguro, também não foi possível realizar todas as análises necessárias em laboratório. Optou-se pela utilização de equipamentos portáteis de fluorescência de raios-x para a identificação desses materiais *in situ*.

Nas amostras removidas foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios x (MEV/EDS) no Laboratório de Metalografia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, campus Higienópolis. O MEV/EDS possibilitaram a identificação e visualização dos óxidos formados.

As amostras removidas foram analisadas por difração de raios x no Laboratório de Caracterização Física de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN a fim de identificar os óxidos formados em suas superfícies.

A análise visual é essencial nesse caso onde qualquer alteração estética pode apresentar muitos indícios da composição e alterações dos materiais. As áreas de interesse da análise visual incluem formas de análise que permitem a obtenção de informações que ajudam na avaliação, além do planejamento e tomadas de decisão, apresentação e disseminação de resultados de uma análise ajudando a fazer uma comunicação eficiente entre informações coletadas e analisadas externamente e internamente da obra. Quando há uma grande quantidade de dados, a representação visual e técnicas de interação criadas para facilitar o entendimento são essenciais para abrir condições de visualizar, explorar e analisar de uma forma mais simples estes dados.

Ela também se faz importante em áreas nas quais um grande volume de informações precisa ser processado e analisado. Os fatores analisados são cor, brilho, textura e formato de manchas. Ela pode ser realizada com o auxílio de lentes especiais ou não. Para esse estudos foram realizadas análises das duas formas.

As obras localizadas no interior dos edifícios encontram-se em ambientes minimamente controlados: seja com cobertura evitando que sejam molhadas durante as chuvas até ambientes com climatizados. As obras localizadas em ambientes externos estão expostas diretamente a ações climáticas naturais acarretando preocupações muito maiores em relação à conservação preventiva.

Para a análise das condições ambientais internas ao espaço museológico foram utilizados dados fornecidos em estudos acadêmicos prévios realizados em pesquisas da USP entre os anos de 2007 e 2011, onde foram analisados materiais particulados encontrados dentro de microambientes em instituições culturais, dados de temperatura e umidade fornecidos pelo Laboratório de Conservação e Restauro da Pinacoteca de São Paulo e informações orais relatadas por funcionários da instituição.

As condições ambientais externas ao edifício foram analisadas a partir de relatórios fornecidos pela CETESB contendo dados de quantidade de CO (Monóxido de Carbono), NO<sub>x</sub> (Óxidos de Nitrogênio) e SO<sub>2</sub> (Dióxido de Enxofre). Relatórios anuais fornecidos pelo IAG-USP com dados sobre temperatura, umidade e precipitação também foram analisados.

Para a identificação dos elementos que constituem os aços e seus óxidos foram realizadas análises utilizando equipamentos portáteis de fluorescência de raios x. A princípio para uma identificação (FRX) prévia utilizando banco de dados de referência onde somente são identificados elementos majoritários e posteriormente utilizando aparelho sem banco de dados pronto para referência (ED-XRF).

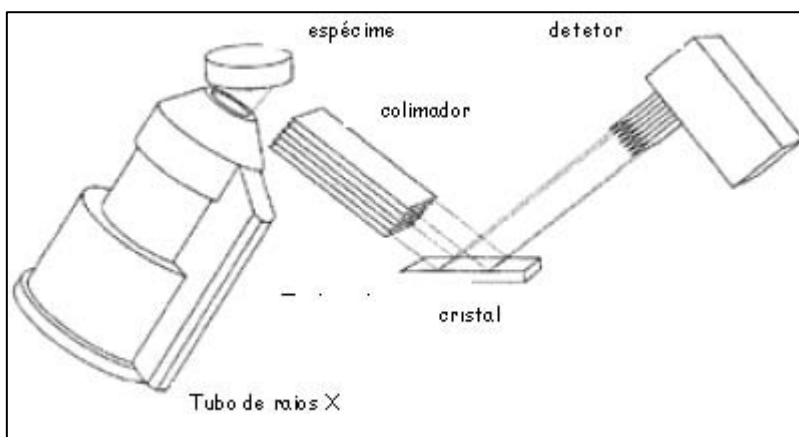
Os raios x formam parte do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm a 0,01 nm (0,124-124 keV), tendo sua origem em dois processos físicos distintos: ou pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, em tubos de raios X, tubos de raios catódicos, onde parte ou toda a energia cinética dos elétrons é convertida em raios X ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos. Os raios X produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons formam um espectro contínuo de distribuição de energia, que está diretamente associada com a alta tensão aplicada ao tubo, ao passo que os raios X originados pela transição de elétrons formam um espectro discreto de distribuição de energia e estão diretamente associados ao número atômico do elemento, raios X característicos. O segundo processo, ou seja, os raios X característicos, é que formam a base da técnica analítica de fluorescência de raios X, pois, se pudermos identificar e medir os raios X característicos, identificando o elemento químico que o origina

e determinando sua concentração. Dessa forma, a técnica consiste em “provocar” transições eletrônicas para que ocorra a emissão de raios X característicos; separar os raios X característicos, ou por seu comprimento de onda ou por sua energia, e medi-los.

Dessa forma, um sistema de fluorescência de raios x é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios x característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector, como mostra a figura 13.

Neste procedimento deposita-se uma quantidade conhecida de um elemento químico, que não faça parte da matriz a ser analisada, no preparo das amostras e padrões. A utilização de um padrão interno tem como objetivo corrigir os efeitos de matriz em relação a homogeneidade no preparo das amostras, ao espalhamento da radiação de excitação, bem como na flutuação da intensidade desse feixe. A correção é conseguida computando-se as intensidades dos raios x característicos emitidos pelos elementos que compõem a amostra em relação ao padrão interno.

**Figura 13:** Desenho esquemático de um arranjo instrumental de um espectrômetro de fluorescência de raios X.



A primeira análise por fluorescência de raios x portátil foi realizada utilizando equipamento portátil da marca Olympus, modelo Delta Professional. O sistema possui tubos de raios x com anodos de ouro e tântalo, potência de 4 W.

A segunda análise por fluorescência de raios x portátil foi realizada utilizando equipamento por dispersão de energia (ED-XRF), constituído por um tubo de raios X, de anodo de Prata e um detector semicondutor de Si-Drift ambos da Amptek®. Durante as



medidas, o equipamento é posicionado próximo ao objeto sem tocá-lo e sem causar nenhum tipo de dano a este. As condições das medidas foram de  $V=30\text{kV}$ ,  $i=10\mu\text{A}$ , e tempo de 200seg.

A fim de analisar a morfologia dos óxidos das amostras removidas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura - MEV.

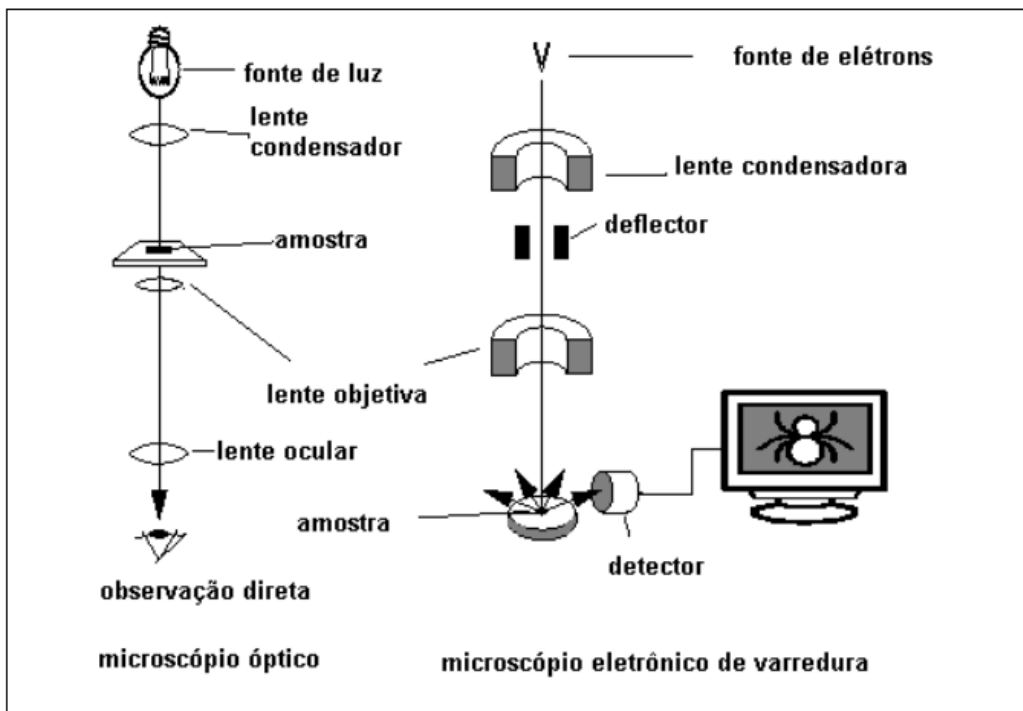
O MEV é utilizado em várias áreas do conhecimento, incluindo a metalografia. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações detalhadas, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo (Figura 14). A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retro espalhados, auger e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodo luminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - secondary electrons) e retro espalhados (backscattering electrons) emitidos pelo material analisado.

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação.

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

**Figura 14:** Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



De Bloglie, em 1925, mostrou o dualismo onda-partícula e, por conseguinte, que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia (DE BLOGLIE, 1925). A energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50-10 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto ( $\lambda=0,005\text{\AA}$ ) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Eles possuem, portanto, as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução. Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 20.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida.

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características micro estruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais,

enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al. 1987).

Para o estudo das estruturas cristalinas os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Esta informação é usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. Estes são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios x é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios x. Ao incidir um feixe de raios x em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios x ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios x para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Dado que os comprimentos de onda dos raios x são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios x se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de diversas intensidades. Antes de considerarmos a aplicação das técnicas de difração de raios x à determinação de estruturas cristalinas, examinemos as condições geométricas necessárias para causar feixes difratados ou reforçados de raios x refletidos. Consideremos um feixe monocromático (com um único comprimento de onda) de raios x a incidir num cristal. Para simplificar, substituamos os planos cristalográficos de átomos dispersores por planos cristalográficos que funcionam como espelhos, ao refletir o feixe incidente de raios x.

A difração de raios-x foi realizada com equipamento da marca Rigaku, modelo Rint 2000 com tubo de anodo de cromo, radiação  $K\alpha$  do cobre.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Essas obras possuem uma aparência “enferrujada” que varia do marrom alaranjado ao marrom escuro, quase preto. Nas superfícies de algumas esculturas os óxidos formavam camadas extremamente finas e aderentes, o que dificultou a coleta de amostras. Nas superfícies de outras obras os óxidos presentes eram mais espessos e soltos, facilitando a coleta de amostras suficientes para as análises em laboratório.

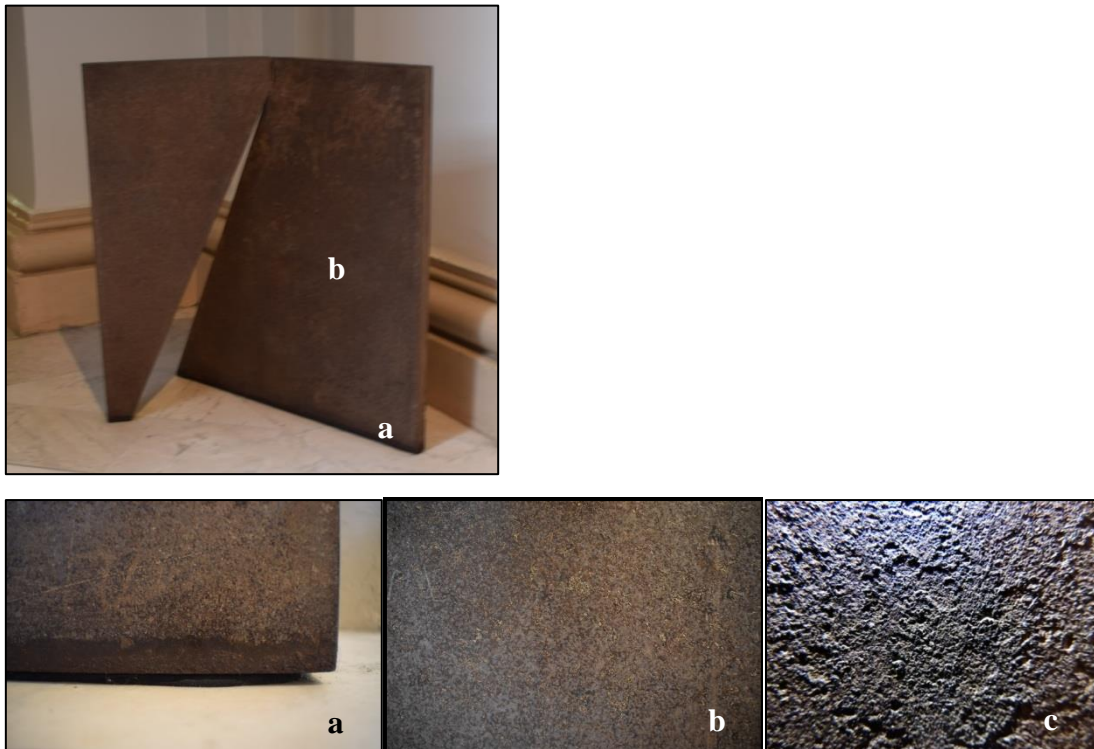
A fluorescência de raios X identificou os tipos de aços patináveis que constituem as obras estudadas.

As obras relacionadas estão expostas em diferentes locais e diferentes situações no museu. A obra PINA02703 encontra-se no primeiro andar, exposta no corredor, sobre uma proteção de borracha de 1cm de espessura protegendo do chão de mármore. A área não é climatizada, porém é coberta e os visitantes não podem tocá-la. Antes dessa localização, onde permanece desde março de 2017, essa obra era exposta na varanda do segundo andar, diretamente no chão de mármore. Essa área é coberta, porém a obra molhava durante chuvas mais fortes e estava mais exposta ao clima. A obra PINA 05647, está exposta na Galeria Táctil no segundo andar do museu. Este local não apresenta controle ambiental, porém é coberto, protegido das ações diretas do clima. Essa obra pode ser tocada por pessoas não videntes durante suas visitas enquanto o público em geral não pode tocá-la.

A análise visual da obra PINA2703, *Cavalo*, de Amilcar de Castro, mostrou na figura 15 que sua pátina não tem aparência regular quanto a cor, porém possui textura regular: pouco porosa.

Na figura 15a pode-se observar a área mais próxima ao chão onde foi colocado um pedaço de plástico EVA na tentativa de afastar a obra do chão. Mas ainda é possível ver uma marca horizontal de aproximadamente 3 cm de altura mais escura. Provavelmente, essa marca surgiu com o passar dos anos devido a limpeza do chão. Na figura 15b é demonstrado detalhe da superfície da obra que apresenta coloração manchada entre o marrom médio e o marrom mais escuro, porém não há grandes contrastes em relação a textura, que pode ser observada melhor na imagem 15c.

**Figura 15:** Obra PINA 2703: 15a) Detalhe da área *a* aproximada em 15x onde a superfície apresenta mancha horizontal escura próxima ao chão; 15b) Detalhe da área *b* aproximada em 15x onde a superfície apresenta manchas mais escuras; 15c) Detalhe da área *c* aproximada em 35x. Fonte: imagem da própria autora.



A mancha aparente na figura 15a provavelmente provém de produtos e métodos utilizados para a limpeza do chão.

A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 3, somente qualifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

**Tabela 3:** Resultados prévios de análises com XRF –portátil .

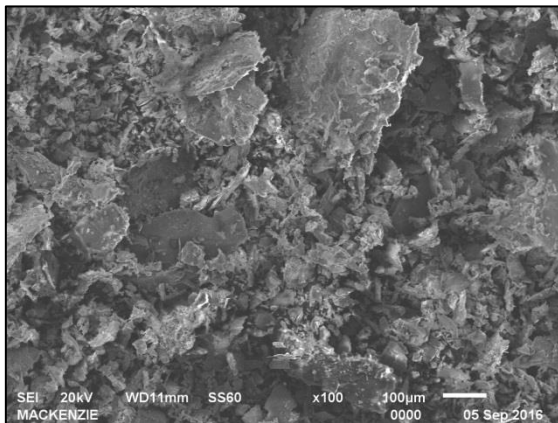
Elemento	%	+/-	Carbon Steel
Fe	98.99	0.12	[98.25-100]
Co	0.71	0.12	[0.00-0.60][0.60]
Zn	0.20	0.02	Not Specified
Mn	0.11	0.02	[0.00-1.50]

A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e placa de vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente, de cima para baixo e o óxido, depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro plástico tampado e identificado.

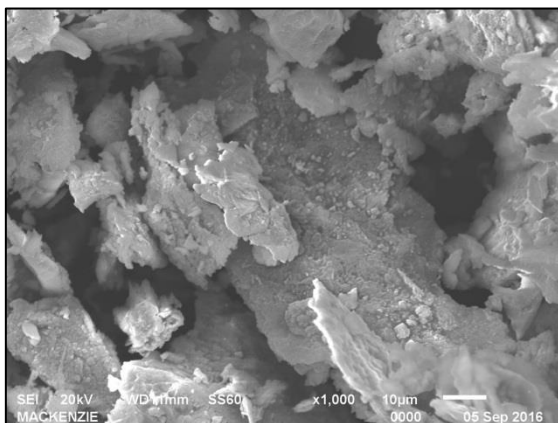
O material foi encaminhado para análise de MEV. Através dessa análise foi possível identificar a morfologia do óxido em imagem aumentada em 100x, conforme figura 16, onde os fragmentos possuem morfologia irregular e fragmentada, e em imagem aumentada em 1000x da mesma amostra, conforme figura 17, podem-se observar lâminas aparentemente mais densas, fragmentadas e compactadas que formam essas lâminas maiores, em diversos formatos e tamanhos.

Essa morfologia pode ser questionada se for relevado o seu método de remoção, que pode ter causado algum dano à amostra.

**Figura16:** MEV da amostra PINA2703 com aumento de 100x.

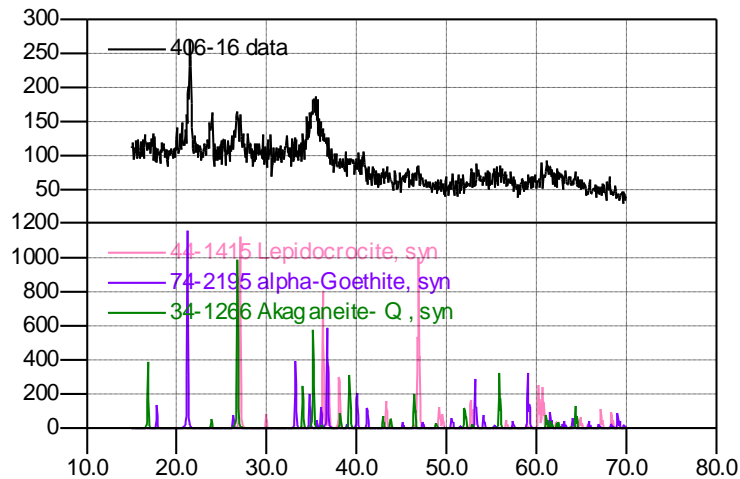


**Figura17:** MEV da amostra PINA2703 com aumento de 1000x.



A mesma amostra foi utilizada para a análise de DRX, para a identificação das fases dos óxidos removidos, conforme observado na figura 18, à formação cristalina apresentou lepidocrocita,  $\alpha$ - goethita e akaganeita.

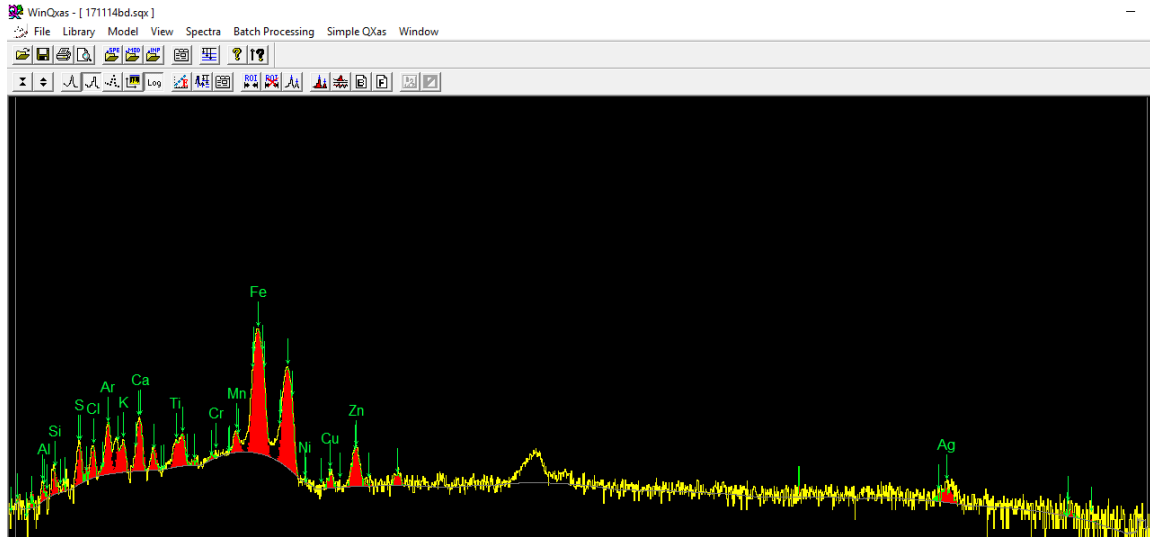
**Figura 18:** DRx da amostra da obra PINA2703.



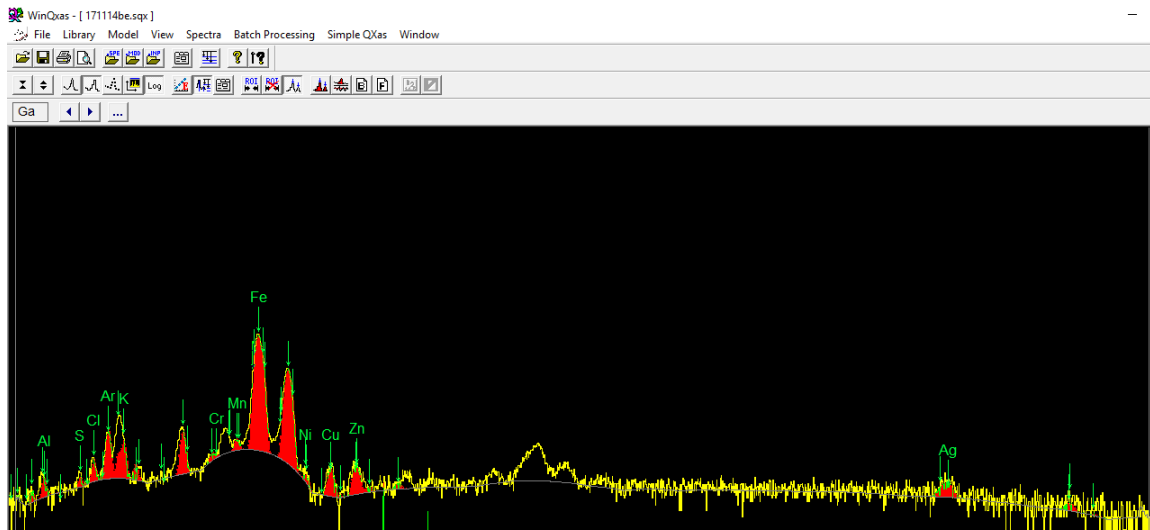
A identificação dessas formas confirma a influência do meio na formação dos óxidos. Lembrando que a akaganeita é um óxido com formação típica em áreas com teores elevados de cloro na atmosfera, como ambientes marinhos, não faz sentido o surgimento dela no interior de um museu. Porém, descobriu-se que a equipe de limpeza utiliza há anos hipoclorito de sódio na limpeza do chão, que é de mármore branco.

A fim de obter resultados mais contundentes em relação à composição das ligas e óxidos formados, foi realizado ED-XRF em diversos pontos das obras. Esses pontos foram escolhidos baseados na análise visual descrita anteriormente. O ponto P1, analisado conforme espectro da figura 19 corresponde à área da figura 15a. O ponto de análise P2, demonstrado na figura 20, corresponde a área onde o óxido da superfície foi limpo, a fim de identificar a liga do aço. O ponto P3 gerou o espectro apresentado na figura 21 que corresponde à área no meio da obra apresentada na figura 15b e o ponto P4 que gerou o espectro apresentado na figura 22 mostra a análise realizada em ponto na parte superior da obra, acima da região demonstrada na figura 15b.

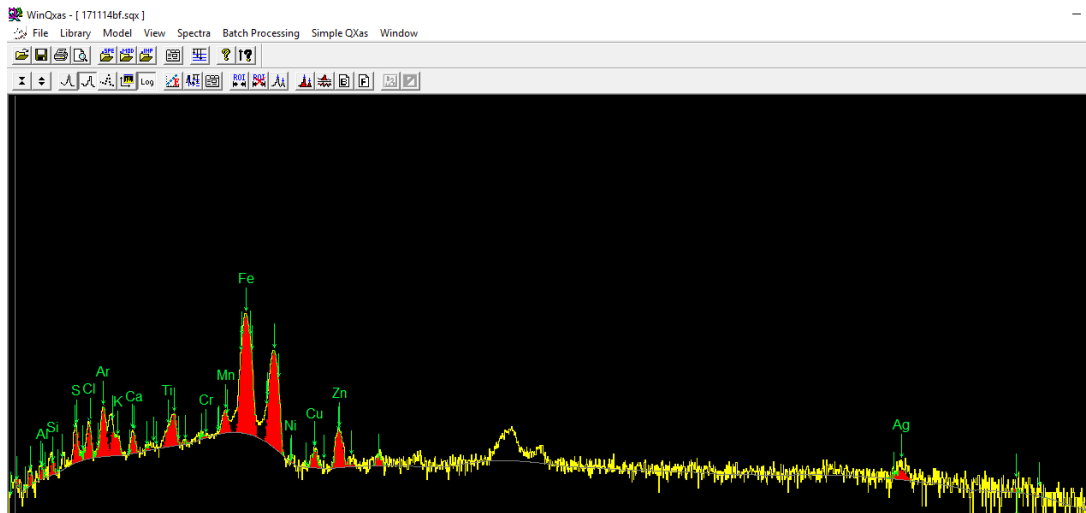
**Figura 19:** ED-XRF no ponto P1 na região da figura 15a -  $t=200\text{seg}$



**Figura 20:** ED-XRF no ponto P2 em região limpa da obra-  $t=200\text{seg}$

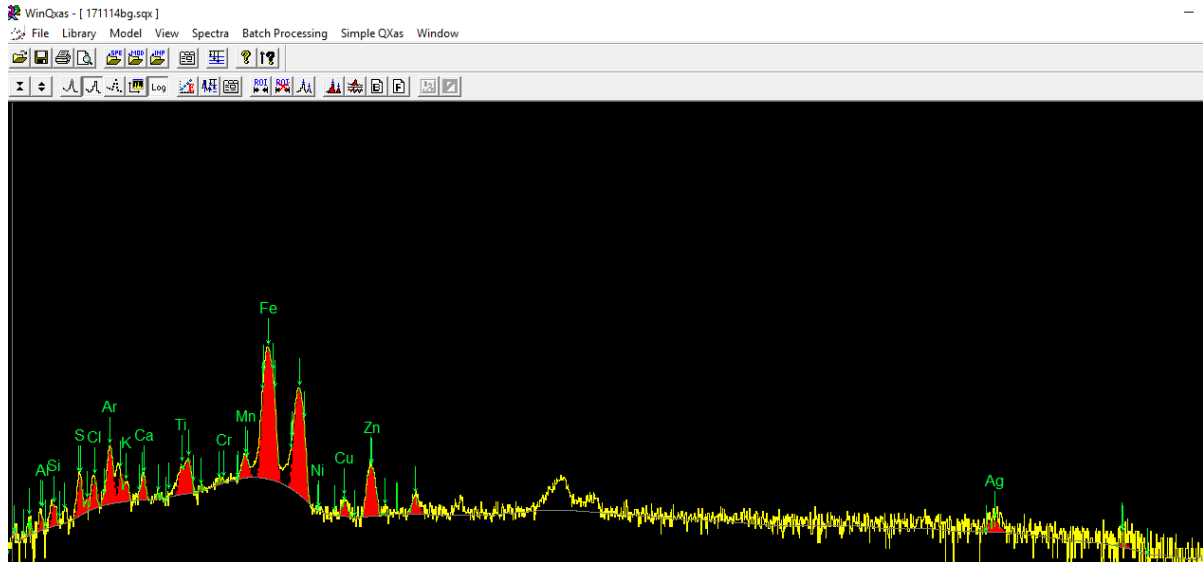


**Figura 21:** ED-XRF no ponto P3 na região da figura 15b -  $t=200\text{seg}$



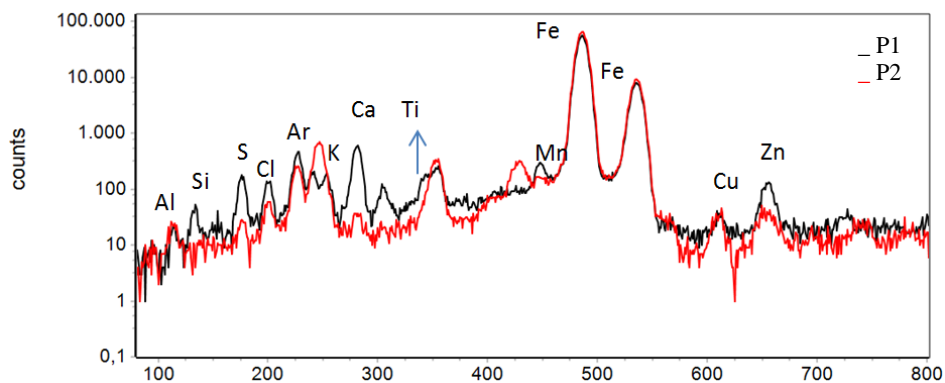


**Figura 22:** ED-XRF no ponto P4 na região acima da figura 15b -  $t=200\text{seg}$



Sobrepondo os espectros dos pontos P1 e P2, gerando a figura 24, torna-se mais enfatizada a diferença dos elementos encontrados na camada de óxidos formada na superfície da obra em relação as ligas que formam o aço.

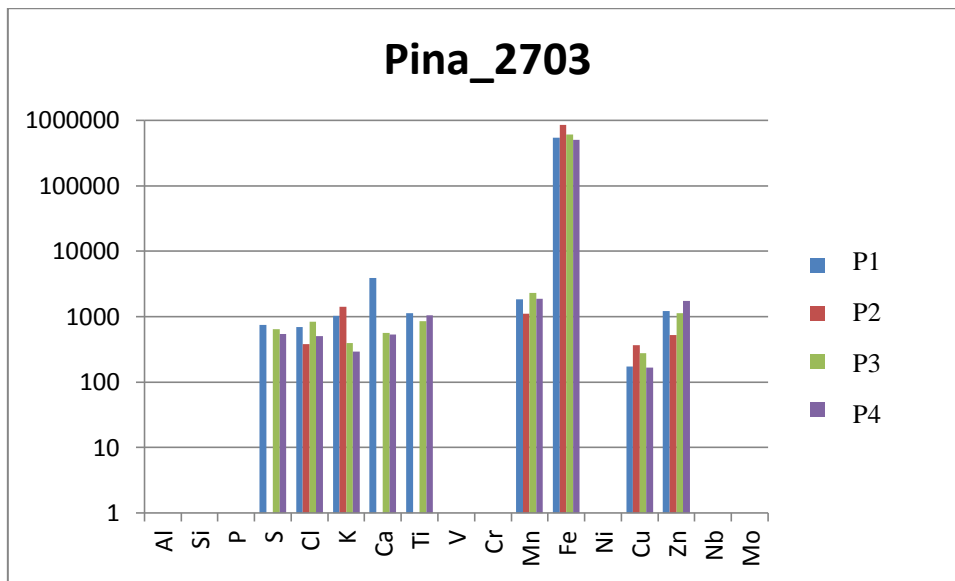
**Figura 23:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.



Através da análise quantitativa apresentada na figura 24 é possível visualizar a relação da quantidade de cada elemento por ponto analisado, onde somente foram considerados os elementos com contagens acima de 150.

Nessa figura fica claro o aumento gradativo da quantidade de cloro na superfície da obra em relação a distância do chão: quanto mais longe o ponto analisado, menor a quantidade.

**Figura 24:** Gráfico comparativo quantitativo em relação aos elementos encontrados nas análises realizadas com ED-XRF na obra PINA2703. Fonte:



A análise visual da obra PINA5647, sem título, de Amilcar de Castro, mostrou na figura 25 que sua pátina não tem aparência regular em relação a cor, porém a textura é homogênea por toda a obra.

Na figura 25a pode-se observar que a pátina não possui aparência homogênea contendo manchas mais claras, provavelmente pela perda da camada mais escura. Já a figura 25b mostra uma área com maior perda, deixando a superfície com manchas claras maiores.

Apesar da diferença de coloração, a textura da superfície da chapa se mantém homogênea com pouca porosidade.

A assinatura foi produzida por um cordão de solda e lixada, conforme observado na figura 25c.

**Figura 25:** Obra PINA 5647 e detalhes aumentados em 25x: 25a) onde a superfície é mais lisa e homogênea, 25b) onde a superfície apresenta manchas mais claras e 25c) área da assinatura. Fonte: imagem da própria autora.



A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 3, somente qualifica e quantifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

**Tabela 4:** Resultados prévios de análises com XRF –portátil .

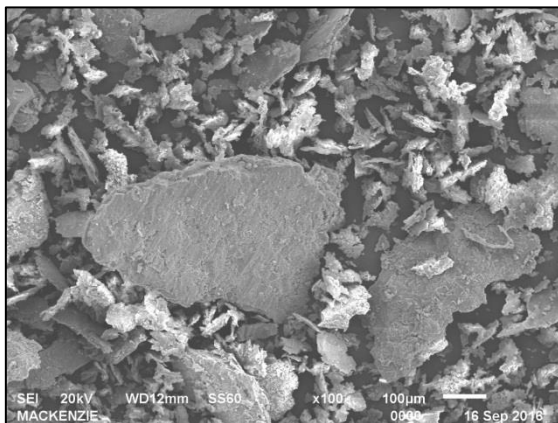
Elemento	%	+/-	O-2
Fe	97.57	0.08	[95.74-98.60]
Mn	1.24	0.06	[1.40-1.80]
Cr	0.48	0.03	[0.00-0.35]
Ni	0.36	0.04	Not Specified
Cu	0.35	0.03	[0.00-0.36][0.36]

A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e placa de vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente, de cima para baixo e o óxido, depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro plástico tampado e identificado.

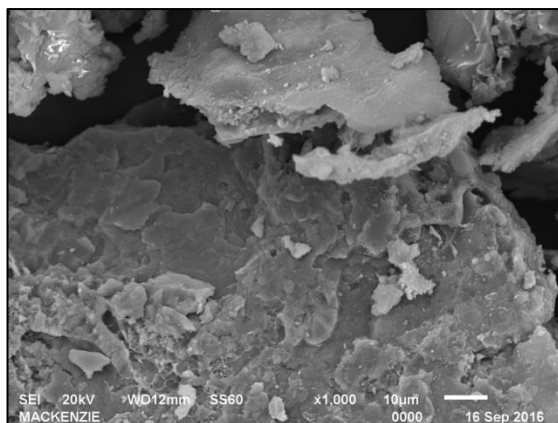
O material foi encaminhado para análise de MEV. Através dessa análise foi possível identificar a morfologia do óxido em imagem aumentada em 100x, conforme figura 26, onde os fragmentos possuem morfologia irregular laminar e em imagem aumentada em 1000x da mesma amostra, conforme figura 27, podem-se observar lâminas aparentemente mais densas e compactadas que formam essas lâminas maiores.

Essa morfologia pode ser questionada se for relevado o seu método de remoção, que pode ter causado algum dano à amostra.

**Figura 26:** MEV da amostra da obra PINA5647 com aumento de 100x.



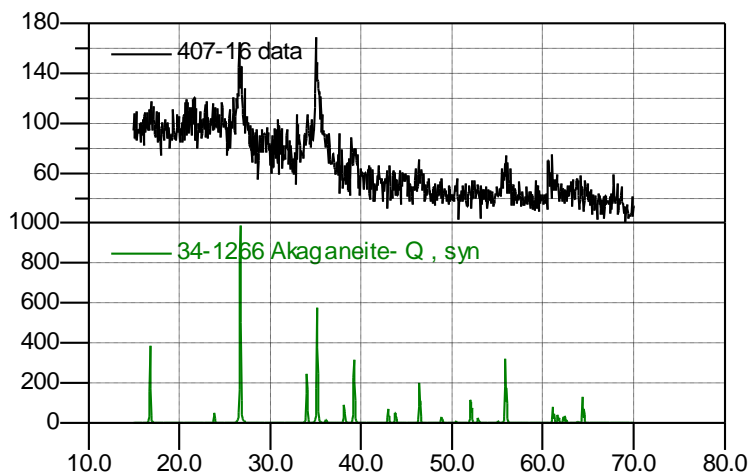
**Figura 27:** MEV da amostra da obra PINA5647 com aumento de 1000x.



A mesma amostra foi utilizada para a análise de DRX, para a identificação das fases dos óxidos removidos, onde foi possível identificar a influencia do meio na formação desses. Nesse caso, a formação cristalina apresentou akaganeita.

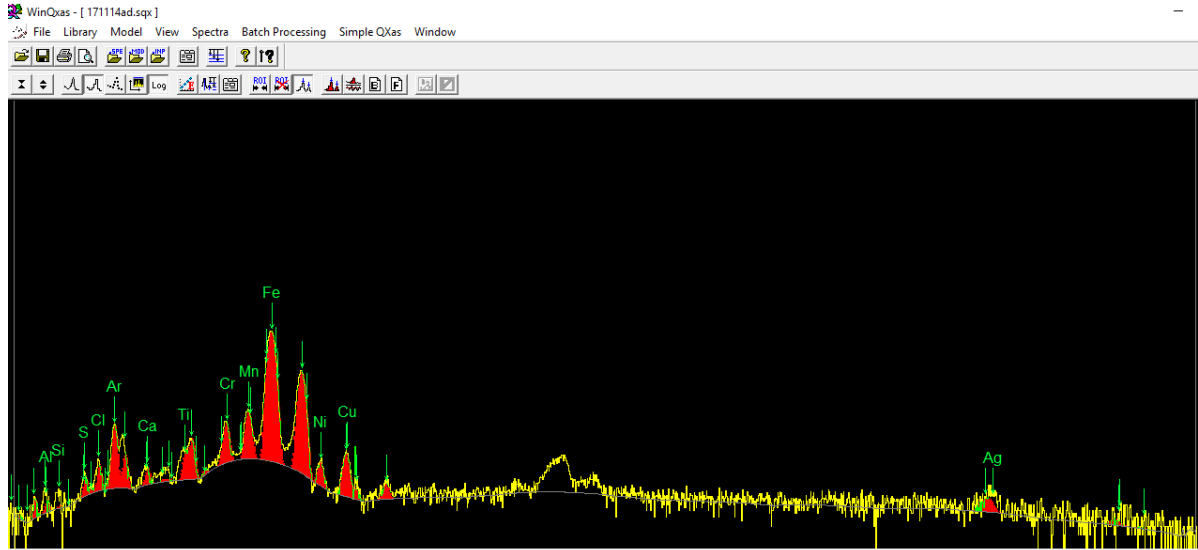
Lembrando que a akaganeita é um óxido com formação típica em áreas com teores elevados de cloro na atmosfera, como ambientes marinhos, não faz sentido o surgimento dela no interior de um museu. Porém, descobriu-se que a equipe de limpeza utiliza há anos hipoclorito de sódio na limpeza do chão e bases das esculturas.

**Figura 28:** DRx da amostra da obra PINA5647.

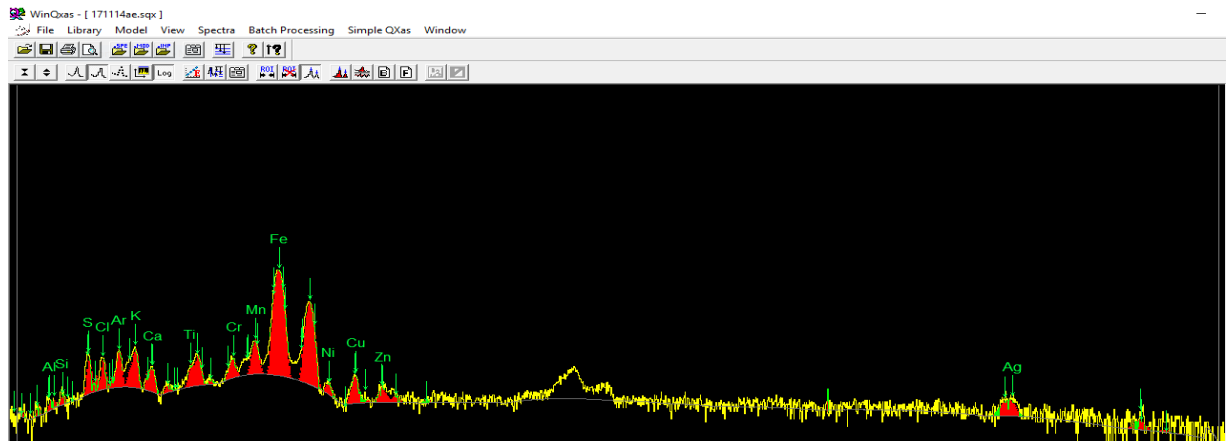


A fim de obter resultados mais contundentes em relação á composição das ligas e óxidos formados, foi realizado ED-XRF em diversos pontos das obras. Esses pontos foram escolhidos baseados na análise visual descrita anteriormente. O ponto P1, analisado conforme espectro da figura 29 corresponde à área da figura 25a. O ponto P2 demonstra no espectro da figura 30 a área correspondente a figura 25c, a assinatura. O espectro da figura 31 corresponde a análise realizada no ponto P3, em uma área limpa de óxidos. A figura 32 mostra à análise realizada no ponto P4 correspondente a área de oxidação mais acima, identificada na figura 25 e em detalhe na figura 25b.

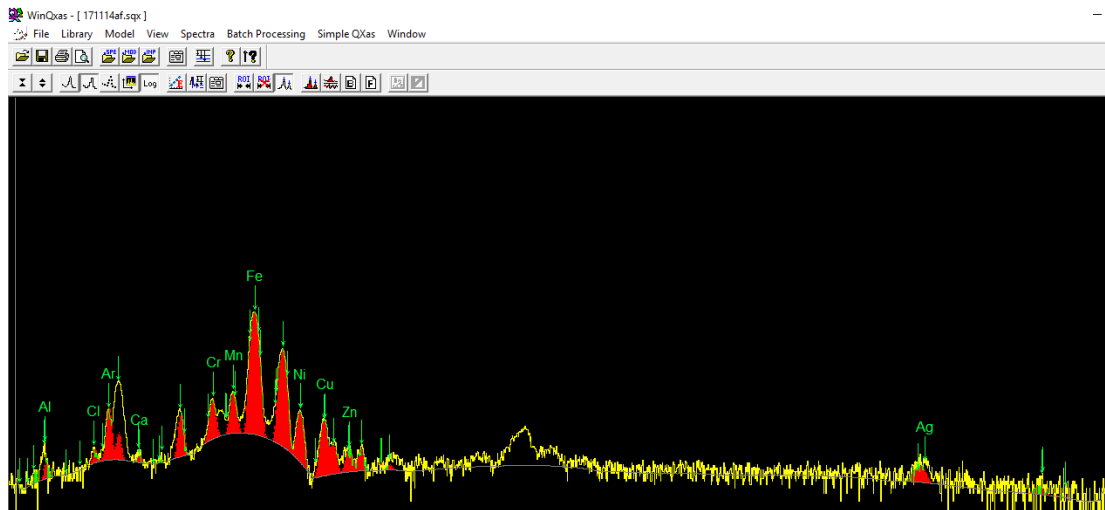
**Figura 29:** ED-XRF no ponto P1 na região da figura 25a -  $t=200\text{seg}$



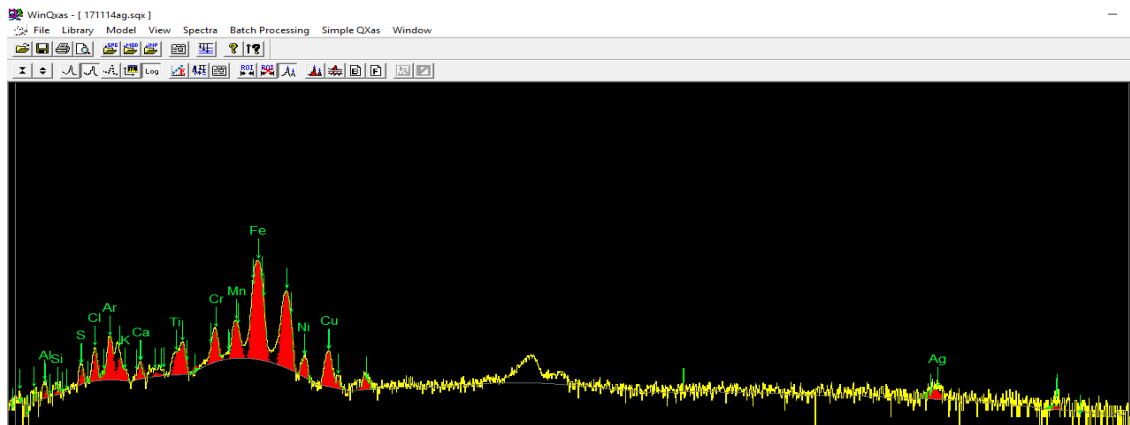
**Figura 30:** ED-XRF no ponto P2 na região da figura 25c -  $t=200\text{seg}$



**Figura 31:** ED-XRF no ponto P3 em região limpa da obra-  $t=200\text{seg}$

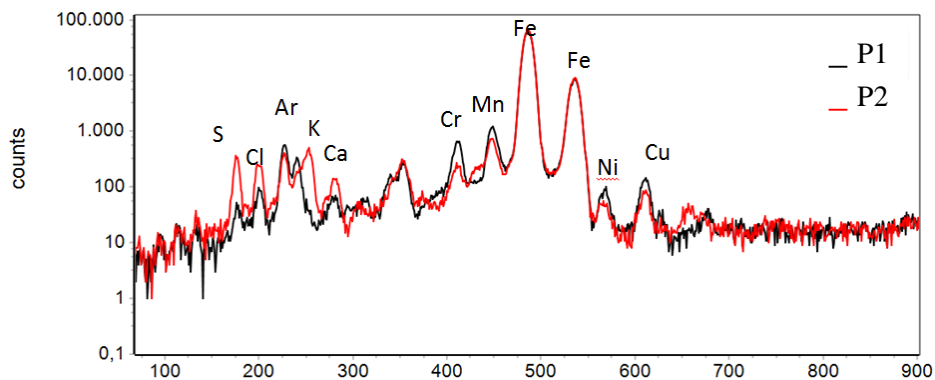


**Figura 32:** ED-XRF no ponto P4 em região da figura 25b -  $t=200\text{seg}$



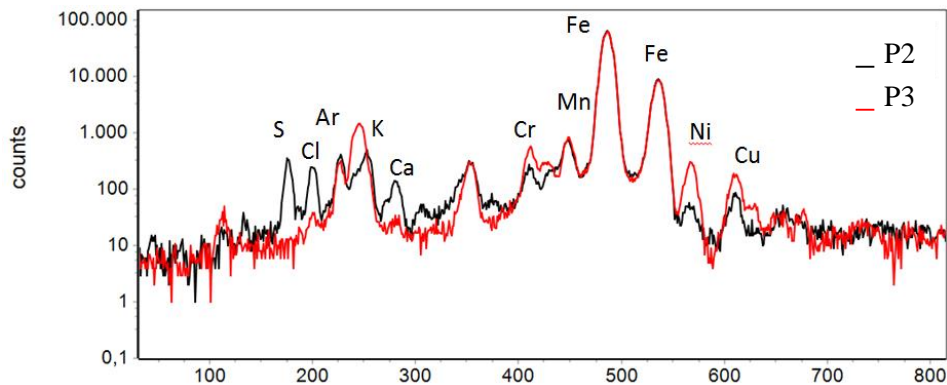
A figura 33 apresenta a sobreposição dos espectros dos pontos P1 e P2, onde é possível notar que a uma diferença relevante na quantidade de cloro e enxofre entre os pontos, mostrando que a distância da base influenciou na formação da akaganeita.

**Figura 33:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.



Na figura 34 onde a sobreposição dos espectros dos pontos P2 e P3 mostra a diferença entre os elementos encontrados na liga do metal e na camada de óxido formado.

**Figura 34:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P2 e P3.



A análise visual da obra PINA 05644, sem título, de Amilcar de Castro, mostrou na figura 35 que sua pátina não tem aparência regular.

A análise visual permitiu a escolha das áreas mais relevantes para as análises portáteis e remoção de amostras de óxidos, além de possibilitar a comparação de diferentes texturas da superfície da obra e as diferentes colorações de óxidos.

Na figura 35a pode-se observar uma área mais homogênea, provavelmente devido à limpeza das chuvas, tendo em vista a posição inclinada dessa parte da escultura em ângulo obtuso. A figura 35b, apresenta manchas escuras, praticamente pretas em uma área acima da figura 35a. Essas manchas provavelmente foram formadas carepa durante a produção da peça. Já na figura 35c, podem-se observar áreas mais porosas e com manchas mais lineares, menos circulares do que as áreas descritas anteriormente, e formação de óxidos com coloração marrom mais claro. Essa área se refere à parte traseira da obra onde não há uma lavagem constante das chuvas devido a sua geometria, por se tratar de uma área em ângulo agudo.



**Figura 35:** Obra PINA 5644 e detalhes aumentados em 25x: 35a) onde a superfície é mais lisa e homogênea, 35b) onde a superfície apresenta manchas mais escuras quase pretas e 35c) onde a superfície apresenta maior porosidade e manchas mais escuras escorridas. Fonte: imagem da própria autora.



A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 5, somente qualifica e quantifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

**Tabela 5:** Resultados prévios de análises da obra PINA5644 com XRF –portátil .

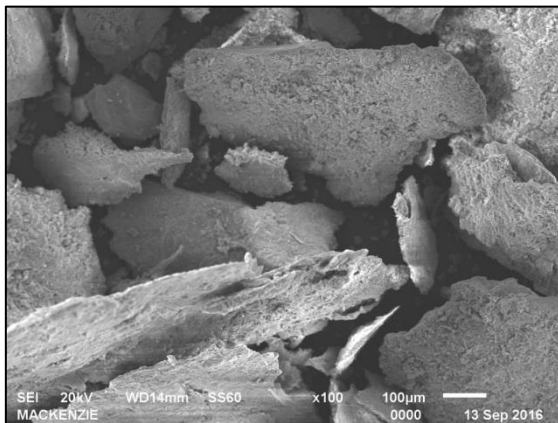
Elemento	%	+/-	1215
Fe	98.40	0.06	[98.51-99.25]
Mn	1.00	0.05	[0.75-1.05]
Cr	0.39	0.03	Not Specified
Cu	0.22	0.03	[0.00-0.36][0.36]

A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e placa de vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente, de cima para baixo e o óxido, depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro plástico tampado e identificado.

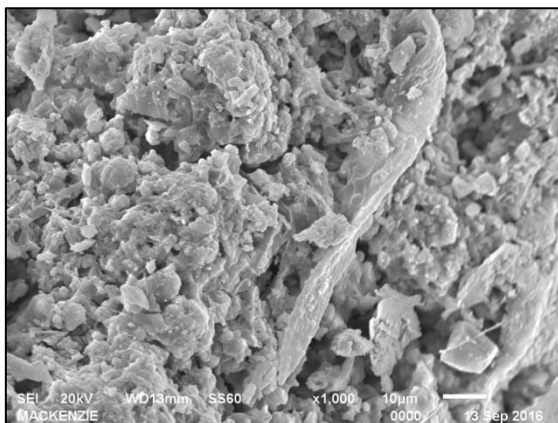
O material foi encaminhado para análise de MEV. Através dessa análise foi possível identificar a morfologia do óxido em imagem aumentada em 100x, conforme figura 36, onde os fragmentos possuem morfologia irregular laminar e em imagem aumentada em 1000x da mesma amostra, conforme figura 37, podem-se observar lâminas aparentemente mais densas, fragmentadas e compactadas que formam essas lâminas maiores.

Essa morfologia pode ser questionada se for relevado o seu método de remoção, que pode ter causado algum dano à amostra.

**Figura 36:** MEV da amostra da obra PINA5644 com aumento de 100x.



**Figura 37:** MEV da amostra da obra PINA5644 com aumento de 1000x.

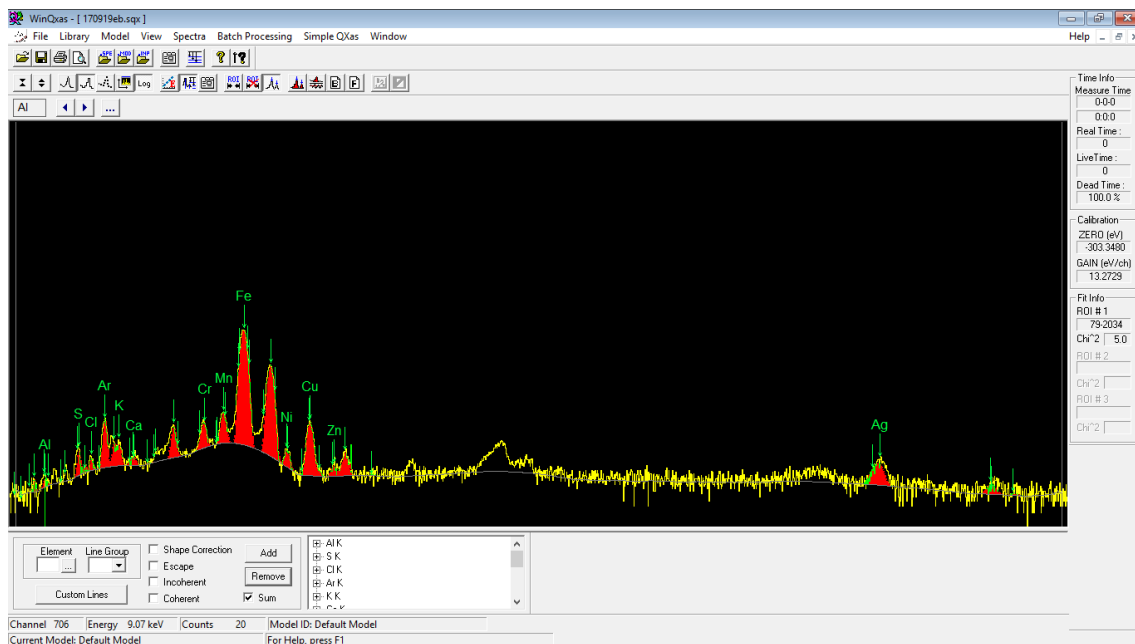


A mesma amostra foi utilizada para a análise de DRX, para a identificação das fases dos óxidos removidos, porém não houve formação cristalina nesse caso.

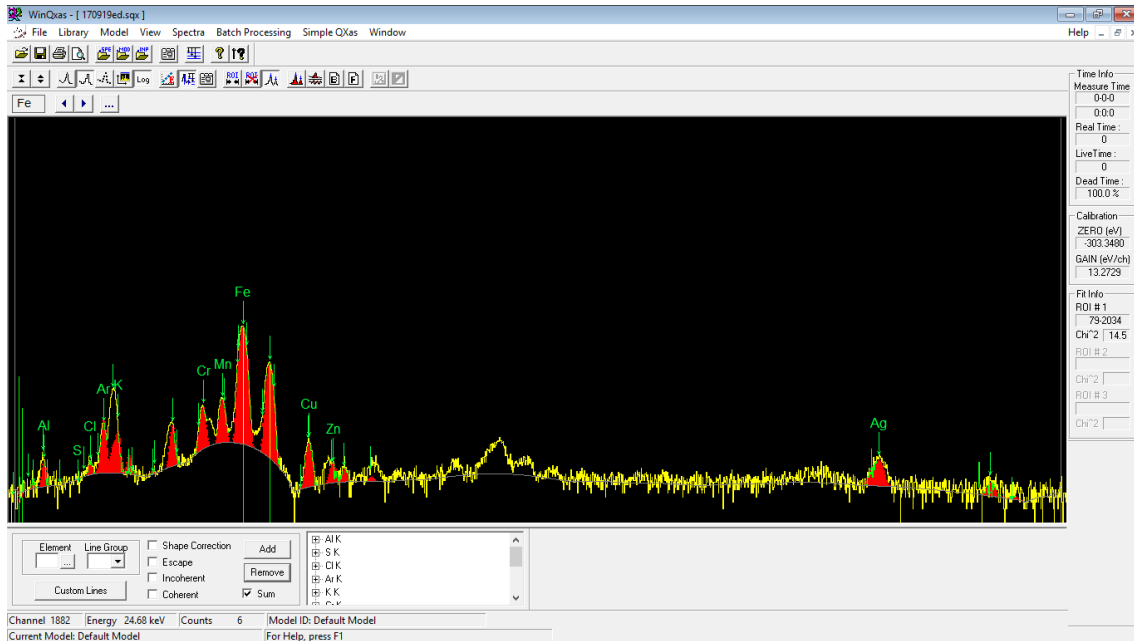
A fim de obter resultados mais contundentes em relação á composição das ligas e óxidos formados, foi realizado ED-XRF em diversos pontos das obras. Esses pontos foram escolhidos baseados na análise visual descrita anteriormente. O ponto P1, analisado conforme gráfico da figura 38 corresponde à área da figura 35a. O ponto P2 demonstra no gráfico da figura 39 uma área que foi limpa mecanicamente a fim de identificar os elementos constituintes da obra independentemente dos óxidos formados em sua superfície. Os pontos P3 e P5, representados nas análises das figuras 40 e 42, respectivamente, analisam a área demonstrada na figura 35b, onde a análise do ponto P3 corresponde a área mais clara e o ponto P5 a área mais escura. Já a figura 41, que analisa o ponto P4, corresponde a área descrita na figura 35c, a parte traseira da obra.

Os espectros gerados nas figuras abaixo mostram que nos pontos de corrosão analisados aparecem picos de Enxofre, Níquel e Cálcio, conforme as figuras 38, 40 e 41. Já a figura 42 apresenta a análise da área com mancha mais escura, onde esses elementos não são encontrados, assim como na figura 39, ponto limpo sem oxidação.

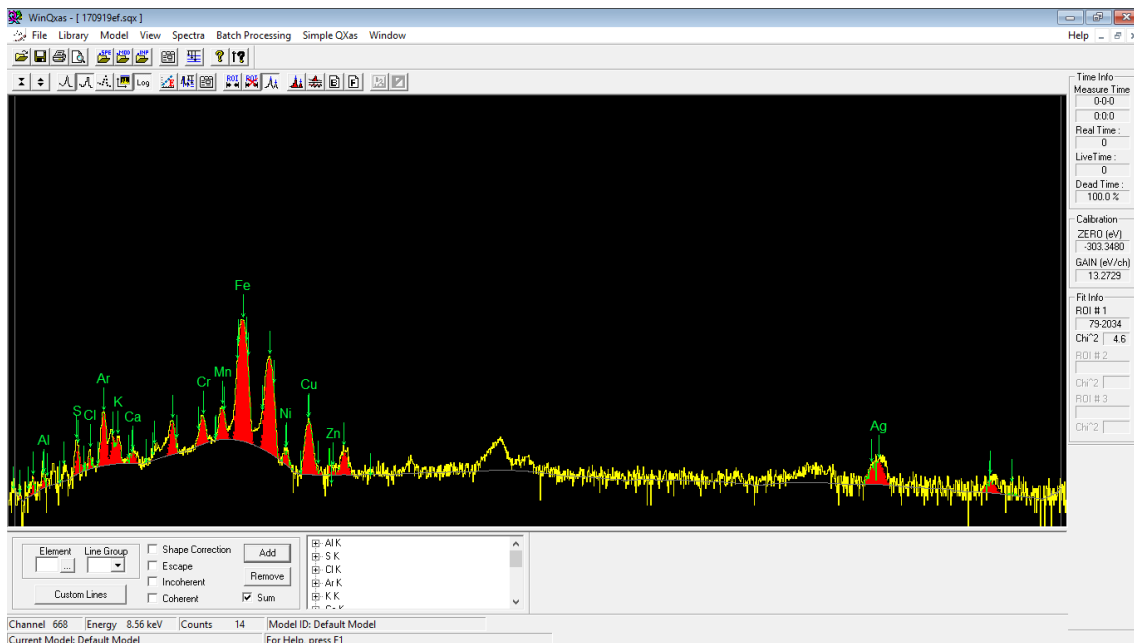
**Figura 38:** ED-XRF no ponto P1 na região da figura 15a -  $t=200\text{seg}$



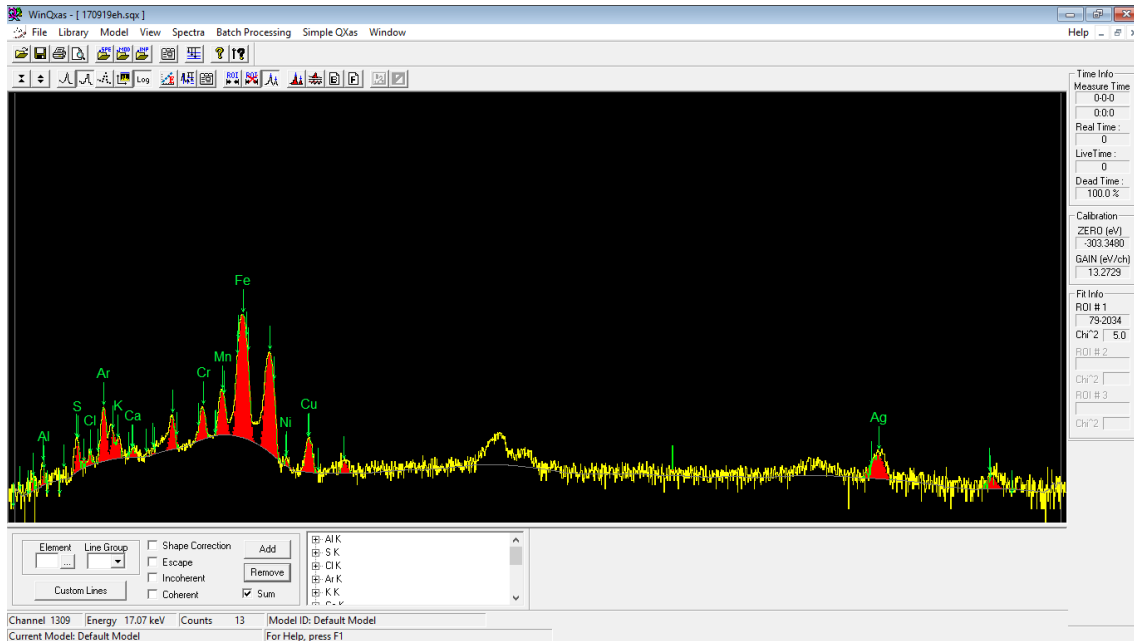
**Figura 39:** ED-XRF no ponto P2 em região limpa da obra-  $t=200\text{seg}$



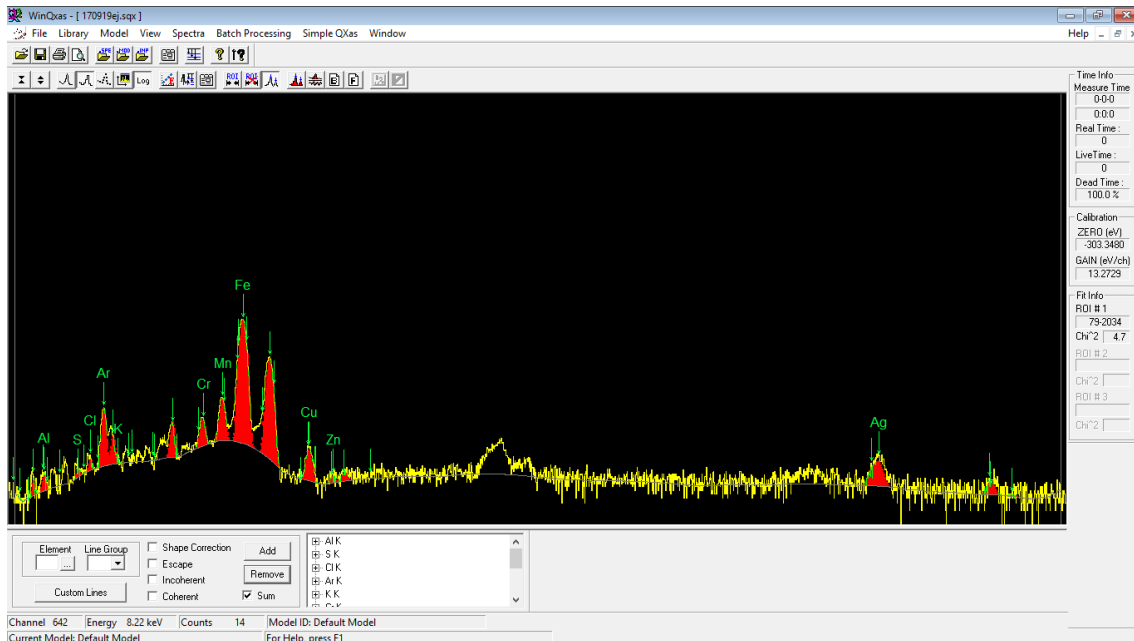
**Figura 40:** ED-XRF no ponto P3 na região de coloração mais clara da figura 15b-  $t=200\text{seg}$



**Figura 41:** ED-XRF no ponto P4 na região da figura 15c - t=200seg



**Figura 42:** ED-XRF no ponto P5 na região mais escura da figura 15b - t=200seg

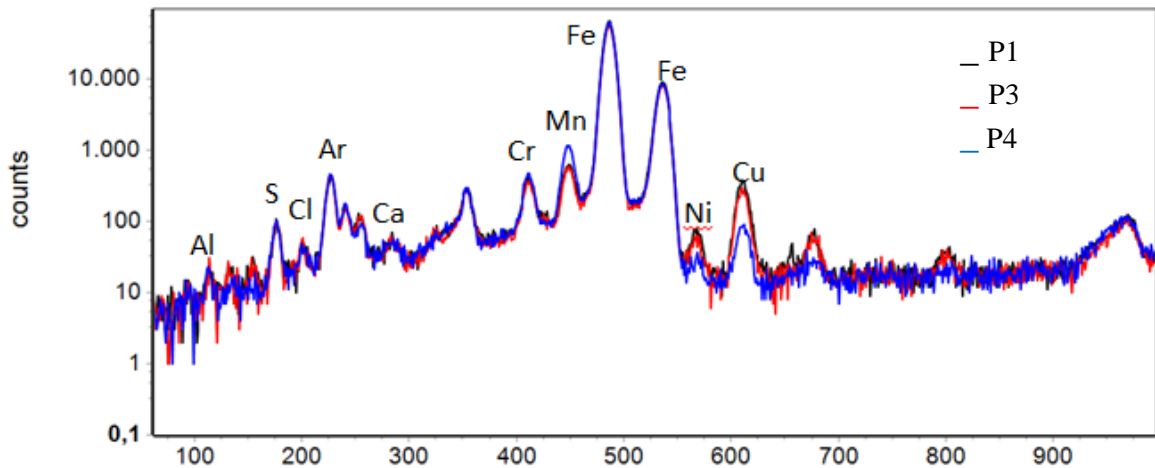


O ED-XRF ainda aponta que não houve maior alteração em relação a formações da camada de óxidos na parte traseira da obra e que os pontos analisados na parte

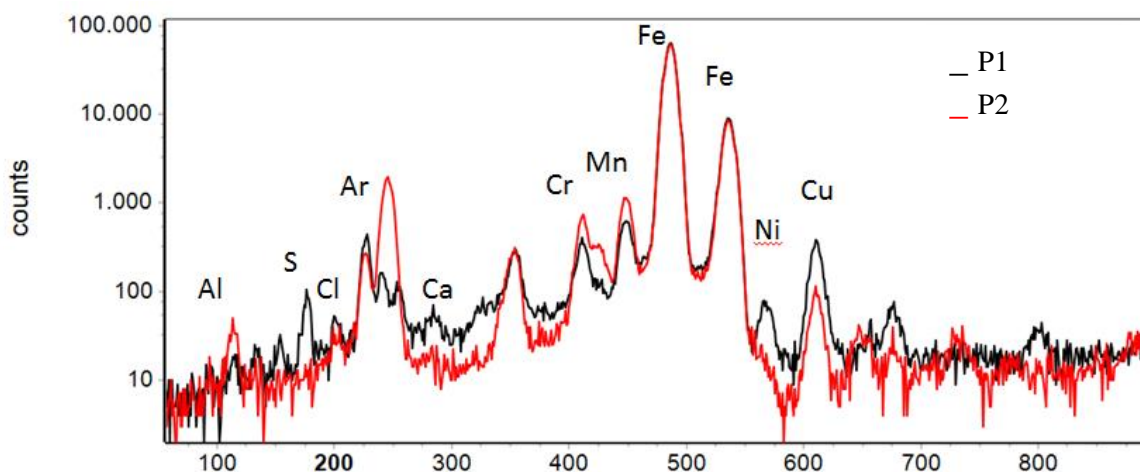
frontal não apresentam variação significativa em relação à proximidade do solo, como apresentado na sobreposição comparativa de espectros na figura 43.

Na figura 44 é possível notar que a quantidade de ferro não variou em relação à área onde apresenta corrosão com a área limpa, o aço sem camada de óxido, mostrando que não houve perda de material constituinte no processo de formação da camada de óxido. Porém a camada de óxido formou-se a partir do acréscimo de elementos presentes no meio.

**Figura 43:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1, P3 e P4.



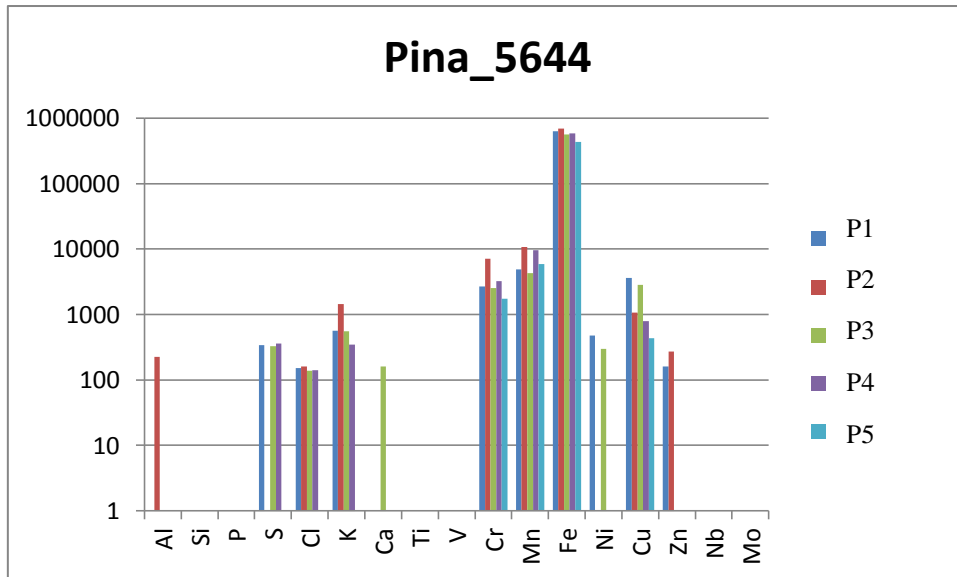
**Figura 44:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2



Através das análises observa-se que os exames de DR-X e ED-XRF confirmam a primeira avaliação com XRF portátil quanto à composição do metal predominante em ferro e manganês.

Através da análise quantitativa é possível visualizar a relação da quantidade de cada elemento por ponto analisado, como mostra a figura 45, onde somente foram considerados os elementos com contagens acima de 150.

**Figura 45:** Gráfico comparativo quantitativo em relação aos elementos encontrados nas análises realizadas com ED-XRF na obra PINA5644. Fonte:



A obra PINA 5645, sem título (USI-SAC 41), de Amilcar de Castro, não possui aparência regular em sua patina, figura 46, contendo áreas mais escuras, provavelmente por formação de carepa durante a produção e as áreas mais claras com textura mais porosa.

**Figura 46:** Obra PINA5645 e detalhe aumentado em 25x; 46a) superfície irregular. Fonte: imagem da própria autora.



A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 6, somente qualifica e quantifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

**Tabela 6:** Resultados prévios de análises da obra PINA5645 com XRF –portátil .

Elemento	%	+/-	Carbon Steel
Fe	99.30	0.05	[98.25-100]
Mn	0.44	0.04	[0.00-1.50]
Cu	0.25	0.03	[0.00-0.36][0.36]

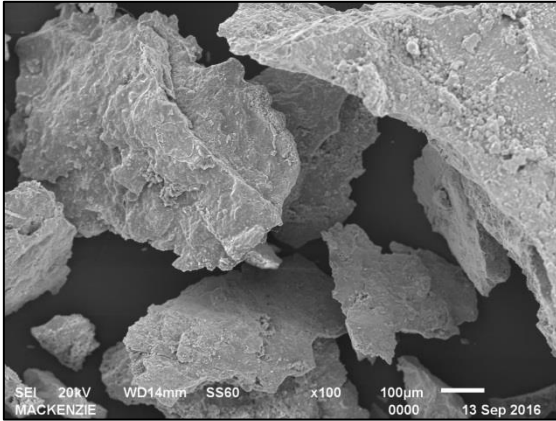
A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e placa de vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente, de cima para baixo e o óxido, depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro plástico tampado e identificado.

O material foi encaminhado para análise de MEV. Através dessa análise foi possível identificar a morfologia dos óxidos em imagem aumentada em 100x, conforme figura 47, onde os fragmentos possuem morfologia regular laminar e em imagem aumentada em 1000x da mesma amostra, conforme figura 48, podem-se observar formas ondulares, porosas e muito pouco fragmentadas, aparentemente mais densas.

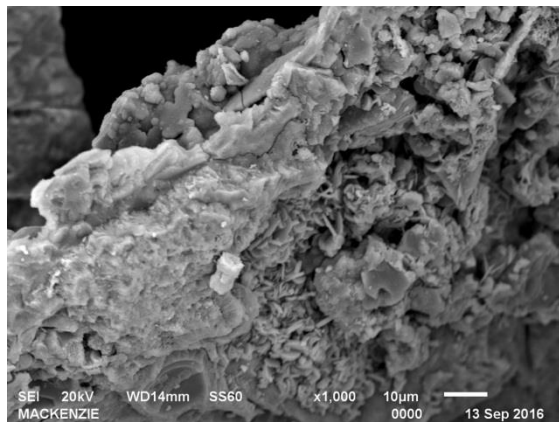
Essa morfologia pode ser questionada se for relevado o seu método de remoção, que pode ter causado algum dano à amostra.

**Figura 47:** MEV da amostra PINA5645 com aumento de 100x.



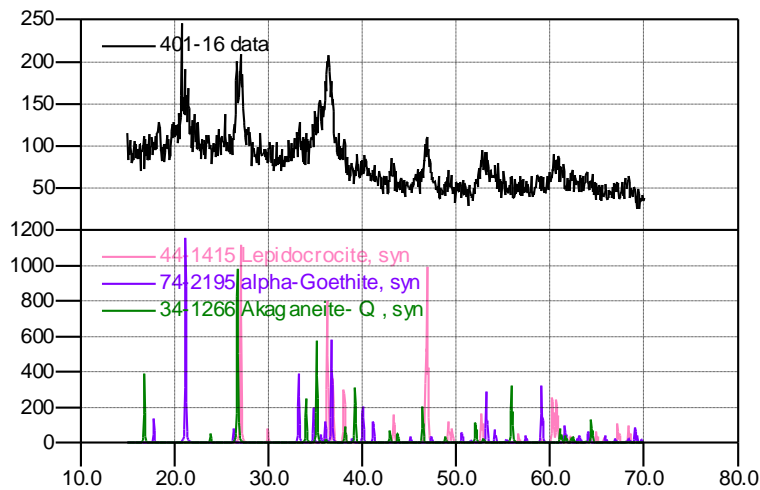


**Figura 48:** MEV da amostra PINA5645 com aumento de 1000x.



A mesma amostra foi utilizada para a análise de DRX, para a identificação das fases dos óxidos removidos. Analisando as fases dos óxidos, foi possível identificar a influência do meio na formação desses. Nesse caso, a formação cristalina apresentou Lepidocrocita,  $\alpha$ -goethita e Akaganeita.

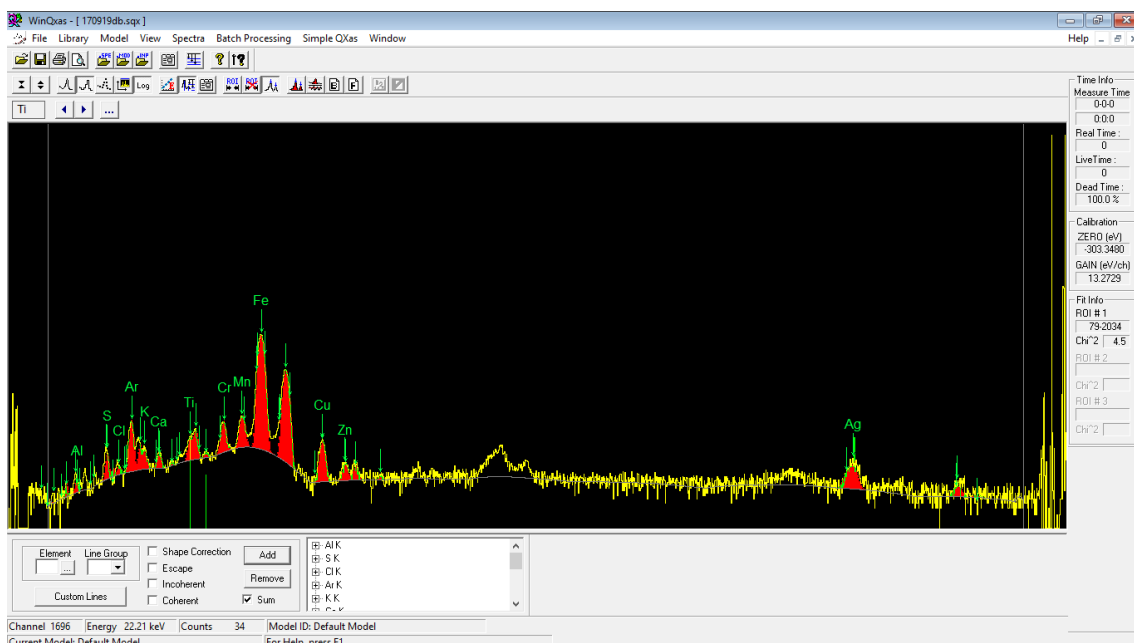
**Figura 49:** DRx da amostra da obra PINA5645.



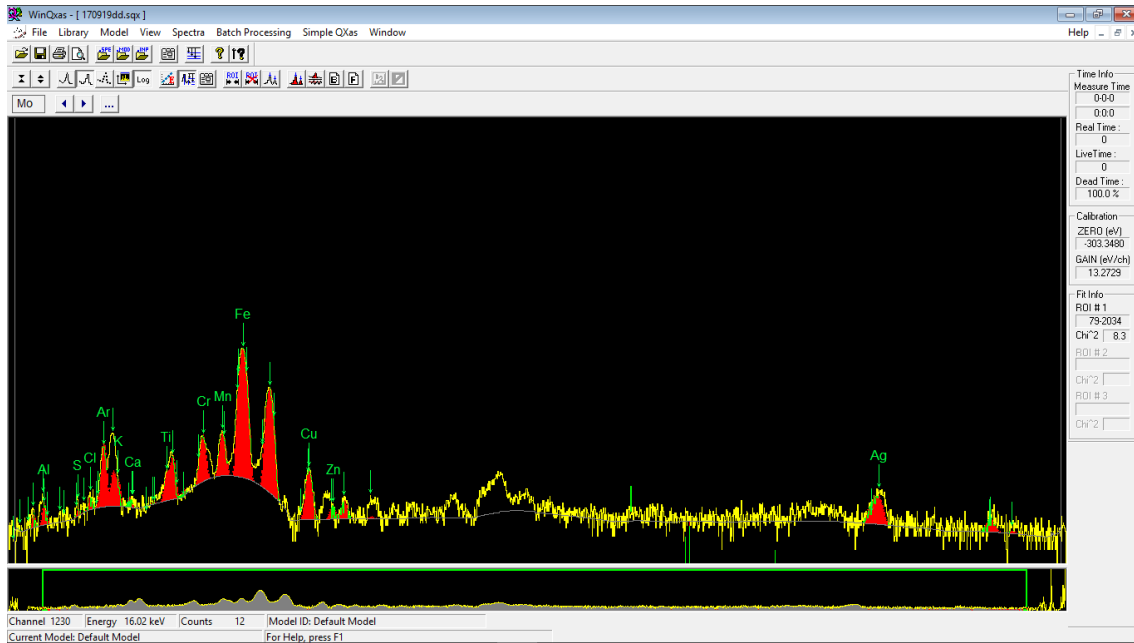
A fim de obter resultados mais contundentes em relação á composição das ligas e óxidos formados, foi realizado ED-XRF em 2 pontos da obra.

Os espectros apresentados nas figuras 50 e 51 confirmam a predominância de ferro e manganês na composição do material analisado.

**Figura 50:** ED-XRF do ponto P1 na área mais clara da figura 46 - t=200seg

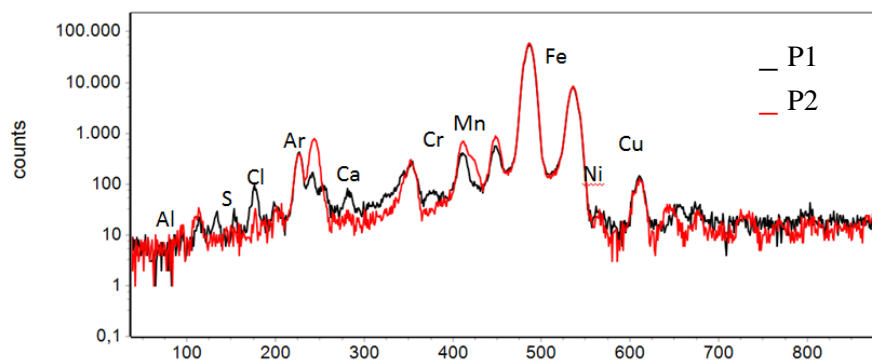


**Figura 51:** ED-XRF do ponto P2 em região limpa da obra - t=200seg



Na figura 52, com a sobreposição dos espectros apresentados nas figuras 50 e 51, nota-se que não houve variação significativa na quantidade de ferro, cobre, níquel e manganês entre o aço livre de oxidação (P1) e a oxidação da superfície da obra (P2). Porém, é possível notar que no ponto P1 há picos de cálcio, enxofre e cloro, sendo o enxofre e o cloro elementos típicos da formação de óxidos como a Akaganeita e a Lepidocrocita. Esses elementos não aparecem no ponto P2, onde a oxidação foi limpa para a análise.

**Figura 52:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.



A análise visual da obra PINA5916, sem título, de Ângelo Venosa, mostrou na figura 53 que sua pátina apresenta aparência regular em relação a cor com camada de óxido marrom claro com porosidade homogênea e óxido levemente aderente.

A análise visual permitiu a escolha das áreas mais relevantes para as análises portáteis e remoção de amostras de óxidos, além de possibilitar a comparação de diferentes texturas da superfície da obra e as diferentes colorações de óxidos.

Na figura 153a pode-se observar que a camada de óxido se apresenta mais aderente, mais escura e uniforme, já na figura 53b, esse óxido se apresenta mais claro e mais poroso. Provavelmente essa diferença ocorra pela distância do solo, onde o ponto a da obra está acima do ponto b.

**Figura 53:** Obra PINA5911 e detalhes aumentados em 25x: 53a) onde a superfície é mais lisa e homogênea, 53b) onde a superfície apresenta manchas mais escuras quase pretas. Fonte: imagem da própria autora.



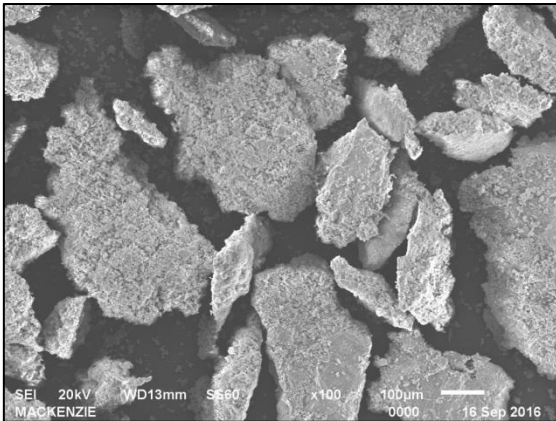
A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 3, somente qualifica e quantifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

**Tabela 7:** Resultados prévios de análises com XRF –portátil .

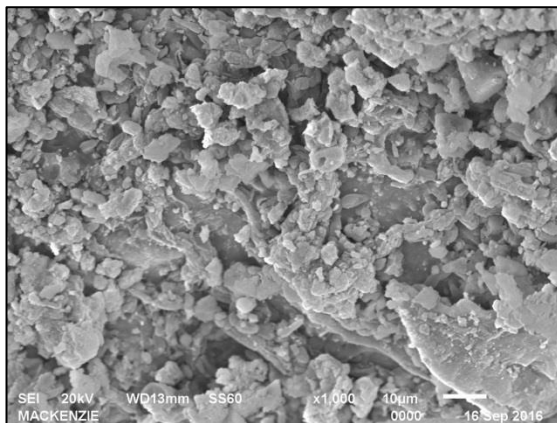
Elemento	%	+/-	Carbon Steel
Fe	98.97	0.05	[98.25-100]
Cr	0.42	0.03	[0.00-0.10]
Mn	0.38	0.04	[0.00-1.50]
Cu	0.22	0.03	[0.00-0.36][0.36]

A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente com um bisturi, de cima para baixo e o óxido foi depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro tampado e identificado. O material foi encaminhado para análise de MEV.

**Figura 54:** MEV da amostra PINA5916 com aumento de 100x.



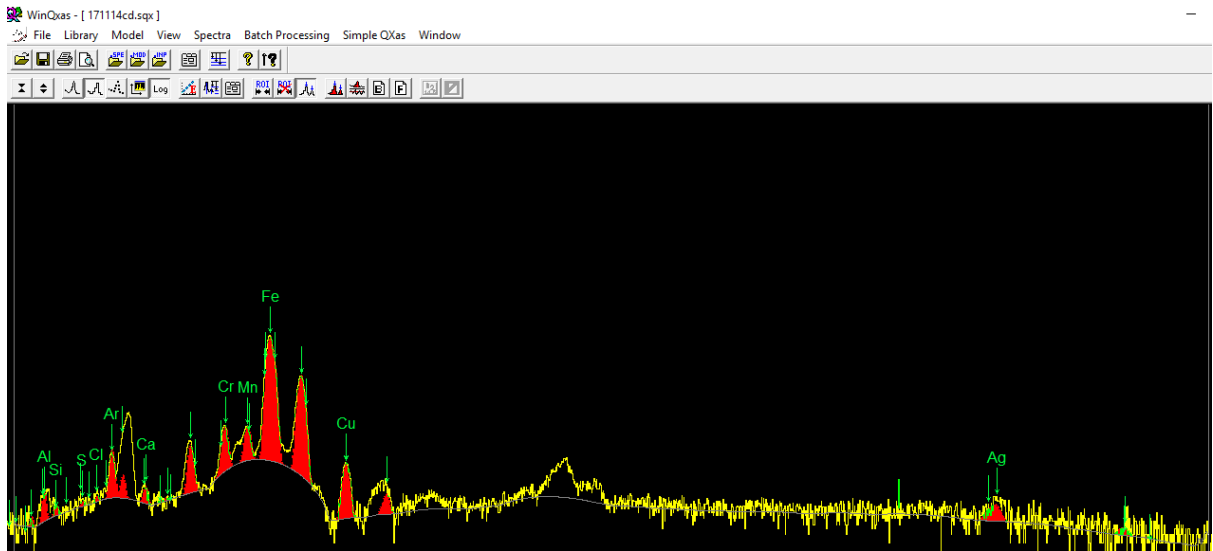
**Figura 55:** MEV da amostra PINA5916 com aumento de 1000x.



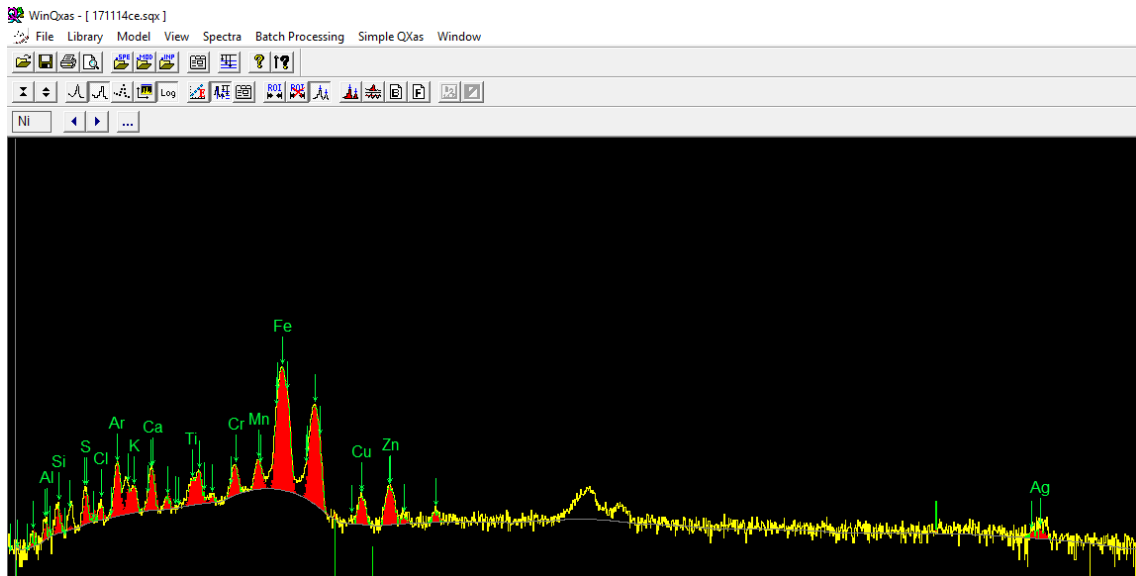
A fim de obter resultados mais contundentes em relação à composição das ligas e óxidos formados, foi realizado ED-XRF em 3 pontos da obra.

Os espectros apresentados nas figuras 56, 57 e 58 confirmam a predominância de ferro e manganês na composição do material analisado, tanto da liga do metal quanto na superfície oxidada.

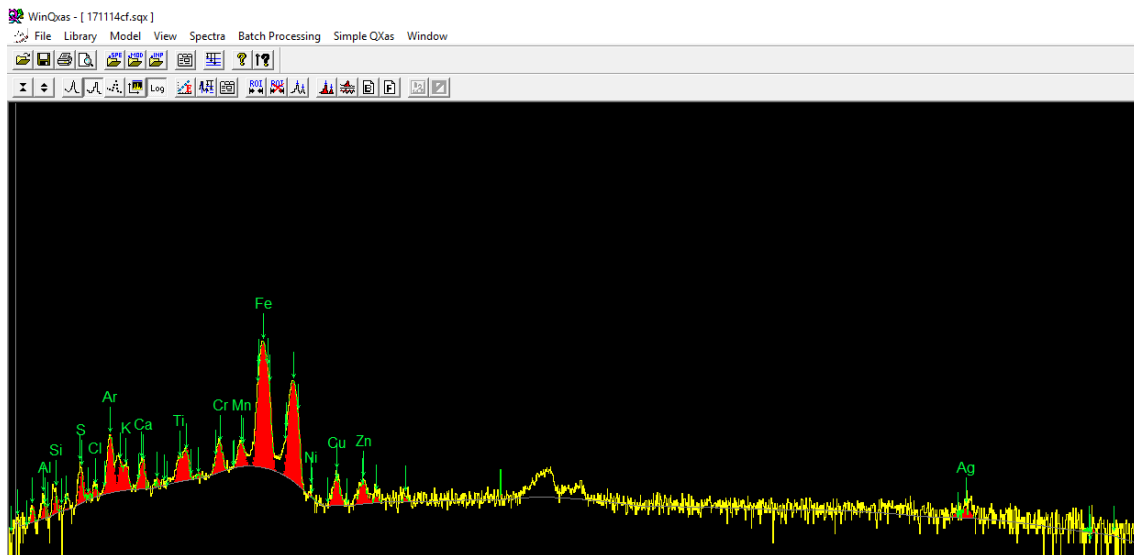
**Figura 56:** ED-XRF do ponto P1, área limpa no inferior da obra - t=200seg



**Figura 57:** ED-XRF do ponto P2, ponto na área 53b - t=200seg



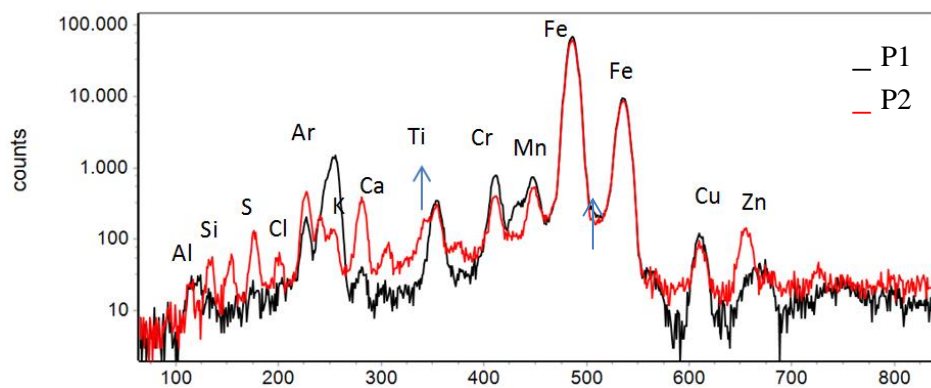
**Figura 58:** ED-XRF do ponto P3, ponto na área 53a -  $t=200\text{seg}$



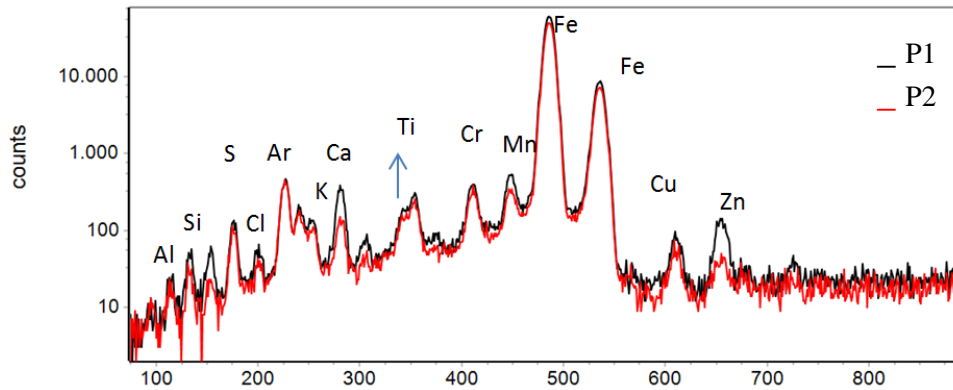
Analisando as sobreposições comparativas nas figuras 59 e 60 observam-se picos de zinco, cálcio, cloro, enxofre e silício nas áreas de formação do óxido.

A quantidade de ferro e manganês presentes na composição do metal não sofre variação significativa em relação à camada de óxido da superfície com a liga do metal.

**Figura 59:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P2.



**Figura 60:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P2 e P3.



A análise visual da obra PINA 05461, sem título, de Arthur Lescher, mostrou na figura 61 que sua camada de óxidos possui a parte inferior, figura 61 a, mais clara e rugosa do que a área superior da obra, figura 61b. Essa mudança é gradativa de baixo para cima.

**Figura 61:** Obra PINA 5461 e detalhes aumentados em 25x: 61a) onde a superfície é mais clara e rugosa ; 61 b) onde a superfície é mais escura e lisa. Fonte: imagem da própria autora.



A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 3, somente qualifica e



quantifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

**Tabela 8:** Resultados prévios de análises da obra PINA5461 com XRF –portátil .

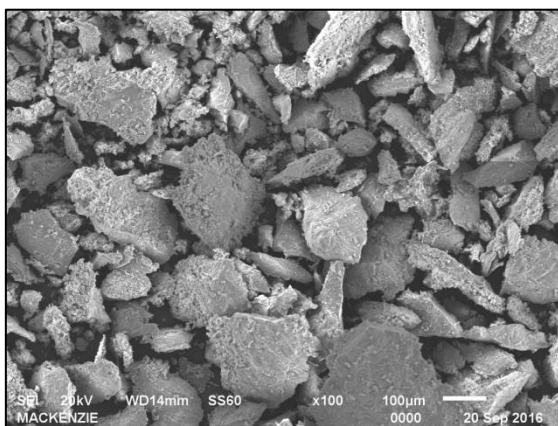
Elemento	%	+/-	Carbon Steel
Fe	99.47	0.04	[98.25-100]
Mn	0.53	0.04	[0.00-1.50]

A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e placa de vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente, de cima para baixo e o óxido, depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro plástico tampado e identificado.

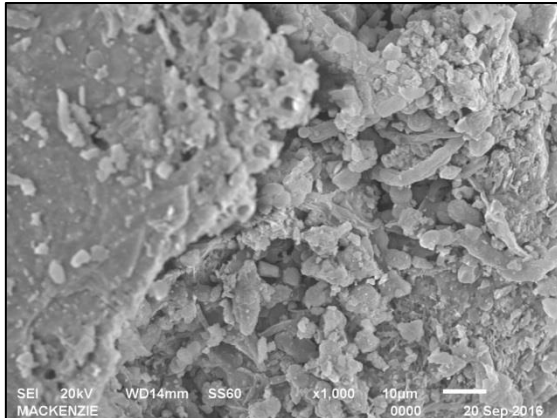
O material foi encaminhado para análise de MEV. Através dessa análise foi possível identificar a morfologia do óxido em imagem aumentada em 100x, conforme figura 62, onde os fragmentos possuem morfologia irregular laminar e em imagem aumentada em 1000x da mesma amostra, conforme figura 63, podem-se observar lâminas aparentemente fragmentadas e compactadas que formam essas lâminas maiores.

Essa morfologia pode ser questionada se for relevado o seu método de remoção, que pode ter causado algum dano à amostra.

**Figura 62:** MEV da amostra da obra PINA5461 com aumento de 100x.



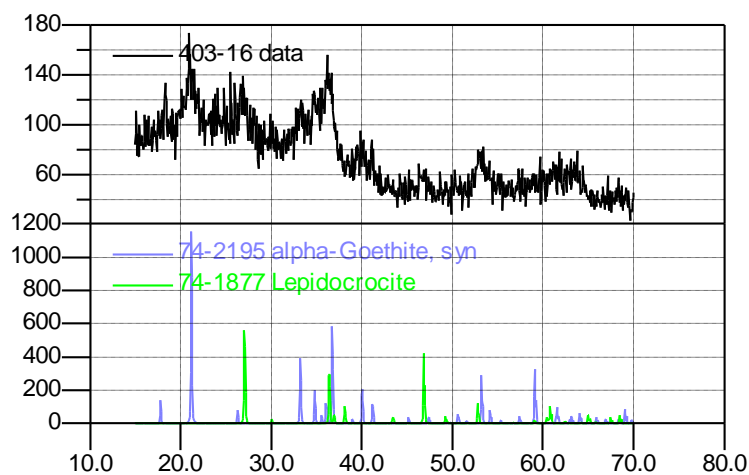
**Figura 63:** MEV da amostra da obra PINA5461 com aumento de 1000x.



A mesma amostra foi utilizada para a análise de DRX, para a identificação das fases dos óxidos removidos.

Analisando as fases dos óxidos, foi possível identificar a influencia do meio na formação desses. Conforme gráfico na figura 64, a formação cristalina apresentou  $\alpha$ -Goethita e Lepidocrocita.

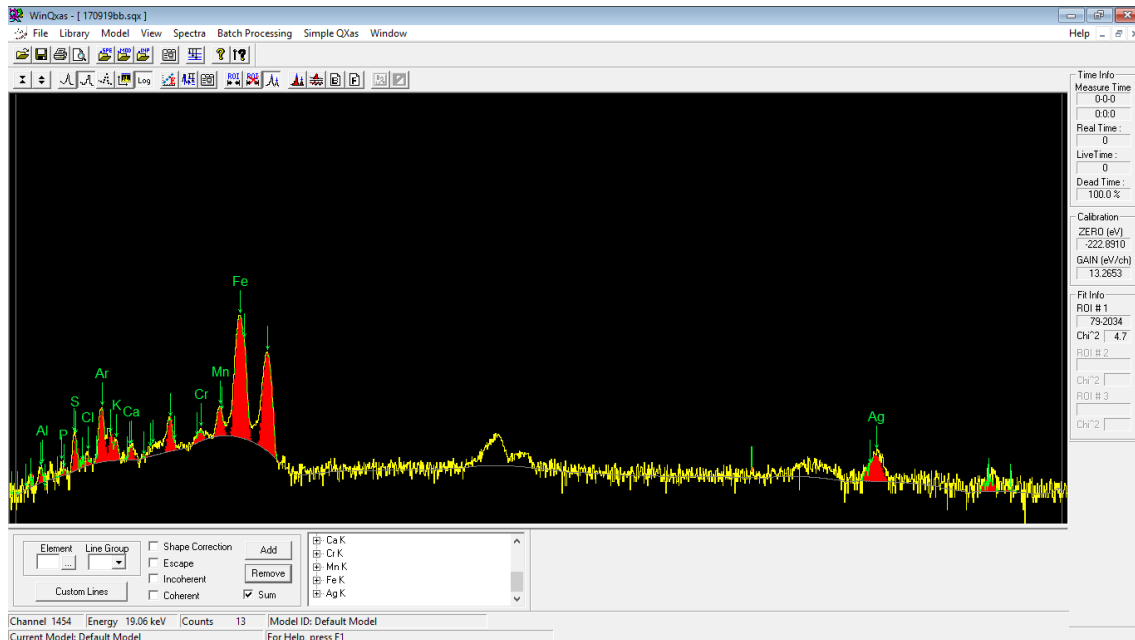
**Figura 64:** DRx amostra PINA5461.



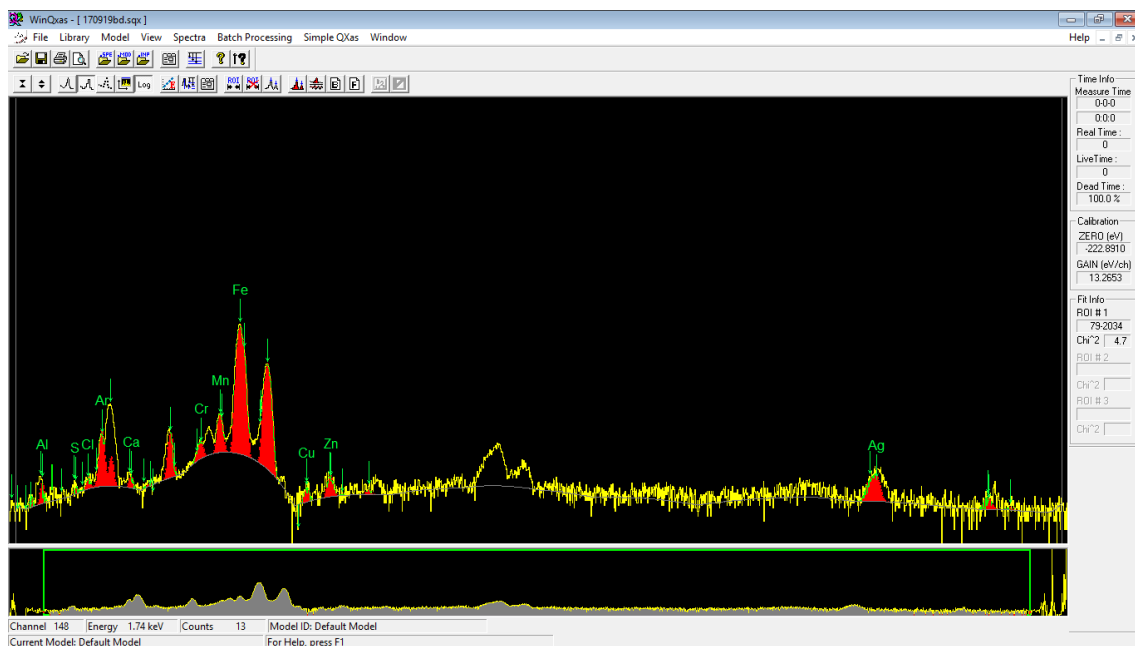
Foram realizadas medidas em 3 pontos. A figura 65 corresponde ao ponto P1 analisado na área inferior da obra, figura 61a. O ponto P2 apresentado na figura 66, refere-se a

análise da liga metálica que compõe a obra sem a presença de óxidos. A figura 67 corresponde ao ponto P3 analisado na área superior da obra, figura 61b.

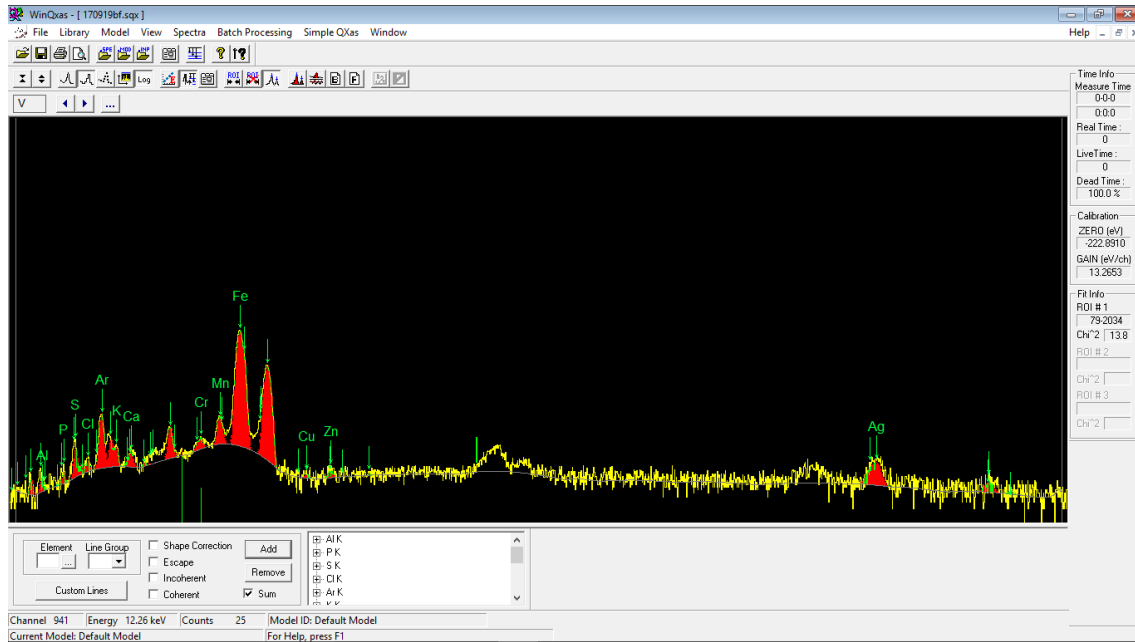
**Figura 65:** ED-XRF do ponto P1 analisado na área inferior da obra, figura 61a t=200seg



**Figura 66:** ED-XRF do ponto P2 analisado na área sem óxidos - t=200seg

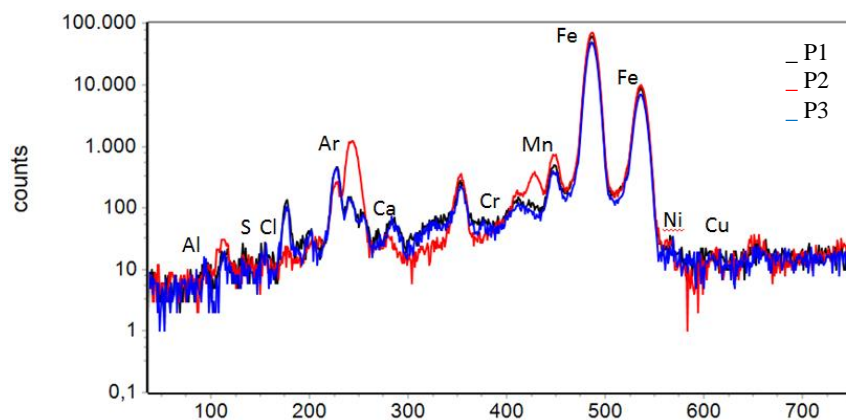


**Figura 67:** ED-XRF do ponto P3 analisado na área superior da obra, figura 61b - t=200seg



Na sobreposição comparativa dos espectros, apresentada na figura 68, observa-se que nas áreas com presença de óxido há aumento de níquel, cálcio, cloro e enxofre.

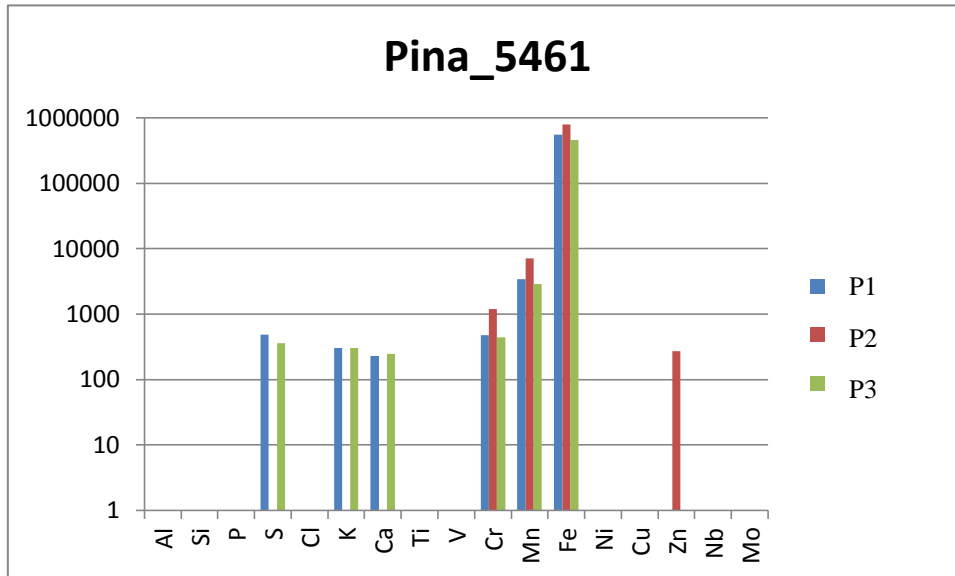
**Figura 68:** Sobreposição dos espectros de EDXRF dos pontos P1, P2 e P3.



Através da análise quantitativa é possível visualizar a relação da quantidade de cada elemento por ponto analisado, como mostra a figura 69, onde somente foram considerados os elementos com contagens acima de 150.

Fica claro que a formação dos óxidos ocorre por acréscimo de elementos presentes no meio.

**Figura 69:** Gráfico comparativo quantitativo em relação aos elementos encontrados nas análises realizadas com ED-XRF na obra PINA5461.

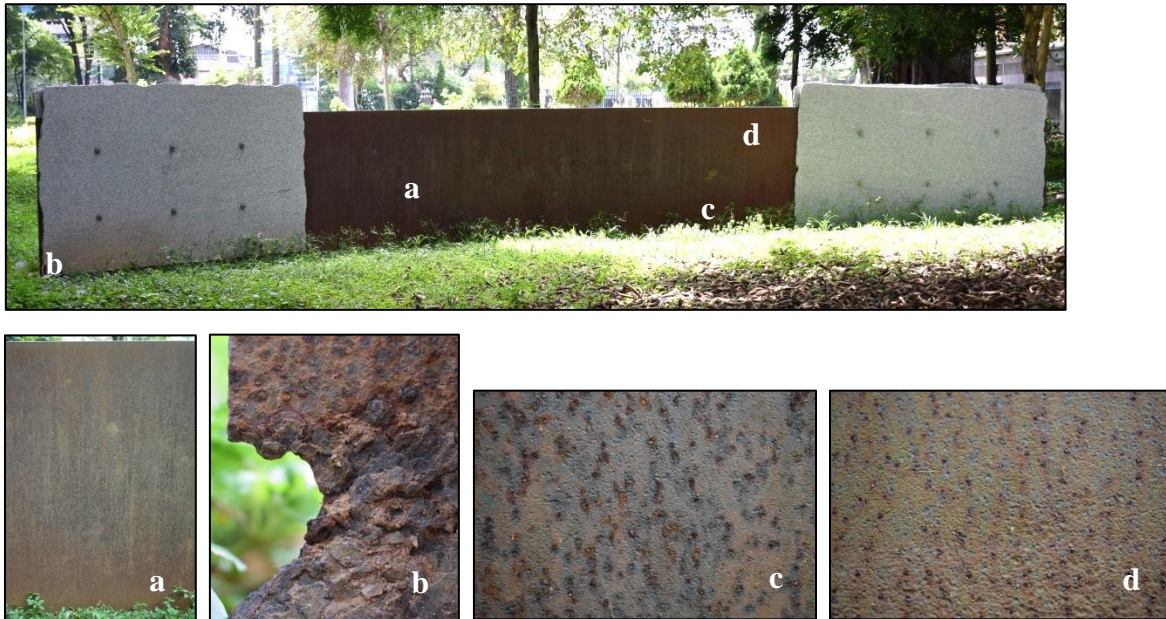


A análise visual da obra PINA 05482, sem título, de José Resende, mostrou na figura 70 que sua camada de óxidos possui a parte inferior, figura 70c, mais clara e rugosa do que a área superior da obra, figura 70d. Essa mudança é gradativa de baixo para cima.

Sua pátina não possui aparência homogênea com variações do marrom mais claro, em toda a parte inferior, para o marrom mais escuro na área superior da obra, além da rugosidade maior na parte inferior. Essa alteração ocorre de forma gradativa de baixo para cima, conforme imagem 70 a.

Nos cantos inferiores próximos às placas de granito a oxidação causou corrosão, figura 70b, a ponto de haver perda do material. Esse processo provavelmente ocorre pelo excesso de umidade concentrada na região.

**Figura 70:** Obra PINA 565482, detalhe aproximado em 5x: 70a); e detalhes aproximados em 25 x: 70b), 70c) e 70d). Fonte: imagem da própria autora.



A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 9, somente qualifica e quantifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

**Tabela 9:** Resultados prévios de análises com XRF –portátil .

Elemento	%	+/-	1215
Fe	98.86	0.05	[98.51-99.25]
Mn	1.05	0.05	[0.75-1.05]
Nb	0.091	0.007	Not Specified

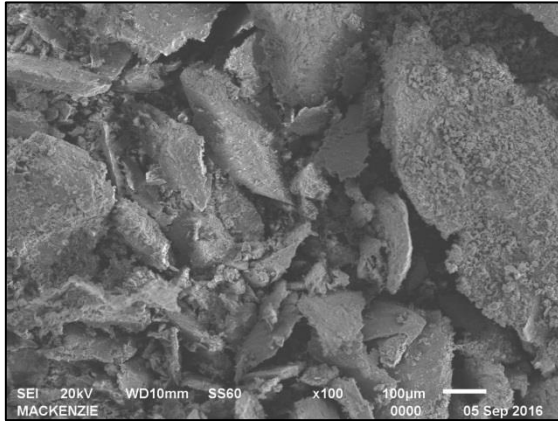
A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e placa de vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente, de cima para baixo e o óxido, depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro plástico tampado e identificado.

O material foi encaminhado para análise de MEV. Através dessa análise foi possível identificar a morfologia do óxido em imagem aumentada em 100x, conforme figura 71, onde os fragmentos possuem morfologia irregular laminar e em imagem aumentada em

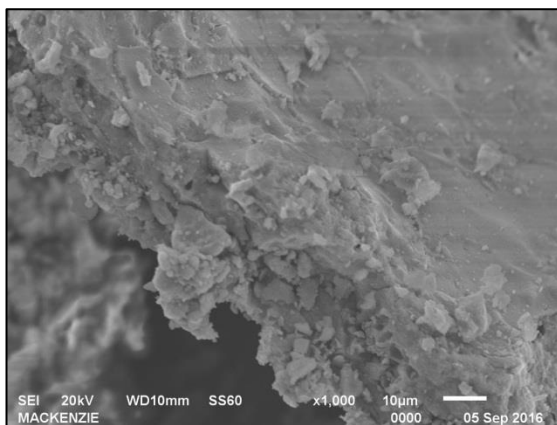
1000x da mesma amostra, conforme figura 72, podem-se observar lâminas aparentemente mais densas, e compactadas que formam essas lâminas maiores.

Essa morfologia pode ser questionada se for relevado o seu método de remoção, que pode ter causado algum dano à amostra.

**Figura 71:** MEV da amostra PINA5482 com aumento de 100x.



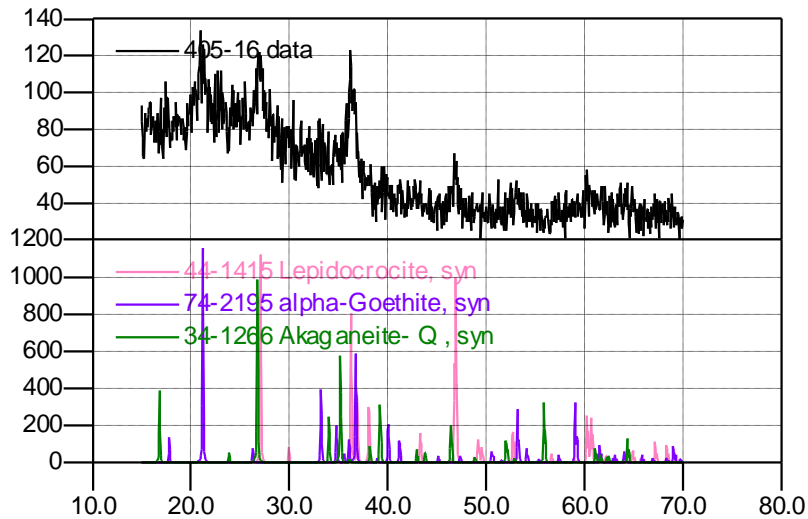
**Figura 72:** MEV da amostra PINA5482 com aumento de 1000x.



A mesma amostra foi utilizada para a análise de DRX, para a identificação das fases dos óxidos removidos.

Analisando as fases dos óxidos, foi possível identificar a influência do meio na formação desses. Nesse caso, apresentado na figura 73, a formação cristalina apresentou  $\alpha$ - Goethita, Lepidocrocita e Akaganeita.

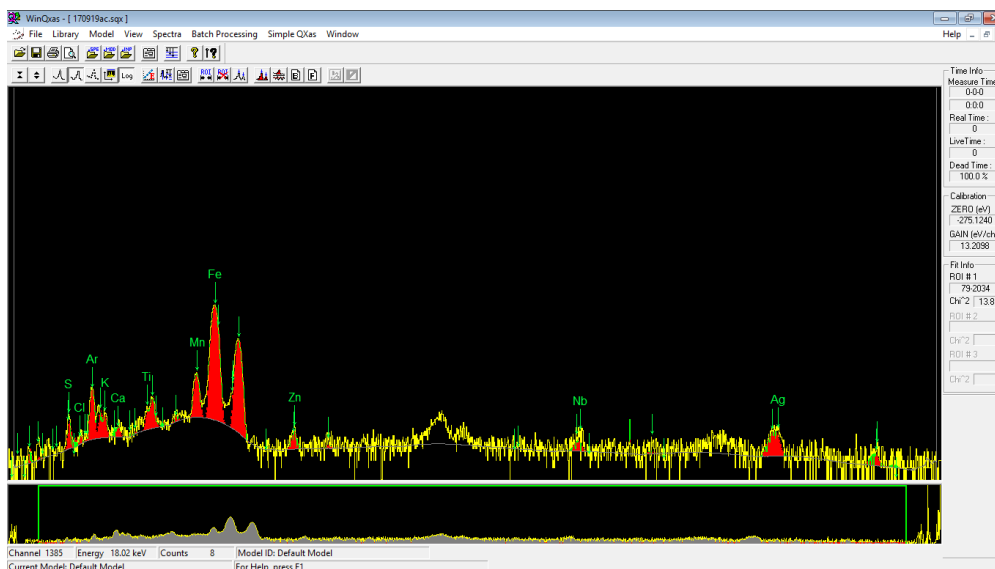
**Figura 73:** DRx da amostra PINA5482.



Foram analisados 4 pontos da obra onde os espectros gerados estão apresentados nas figuras 74, 75, 76 e 77. As figuras 74, 76 e 77 correspondem a áreas com formação de óxidos.

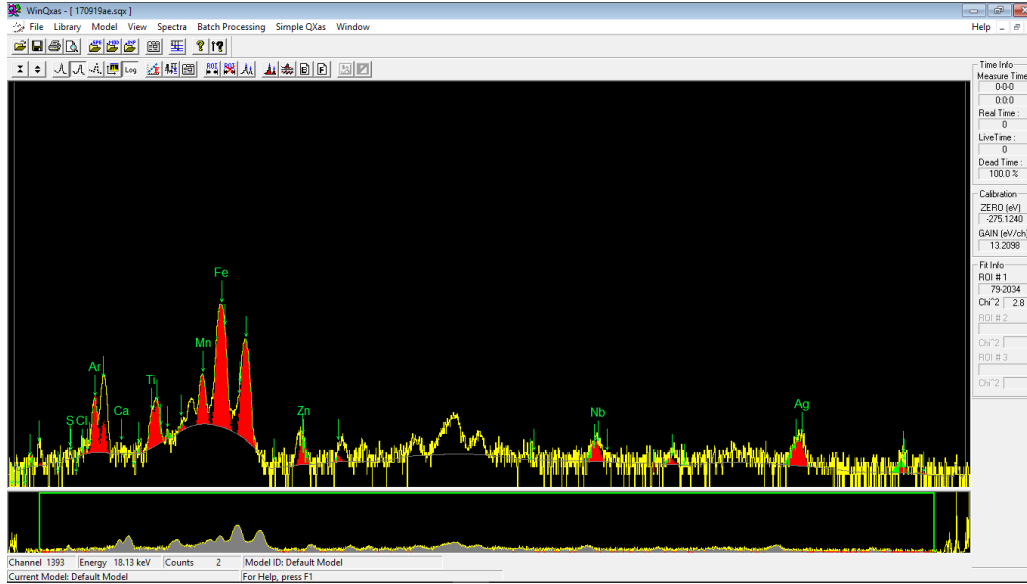
A figura 75 corresponde a área livre de formação de óxidos para análise da composição da liga do metal.

**Figura 74:** ED-XRF do ponto P1 - Região de corrosão t=200seg

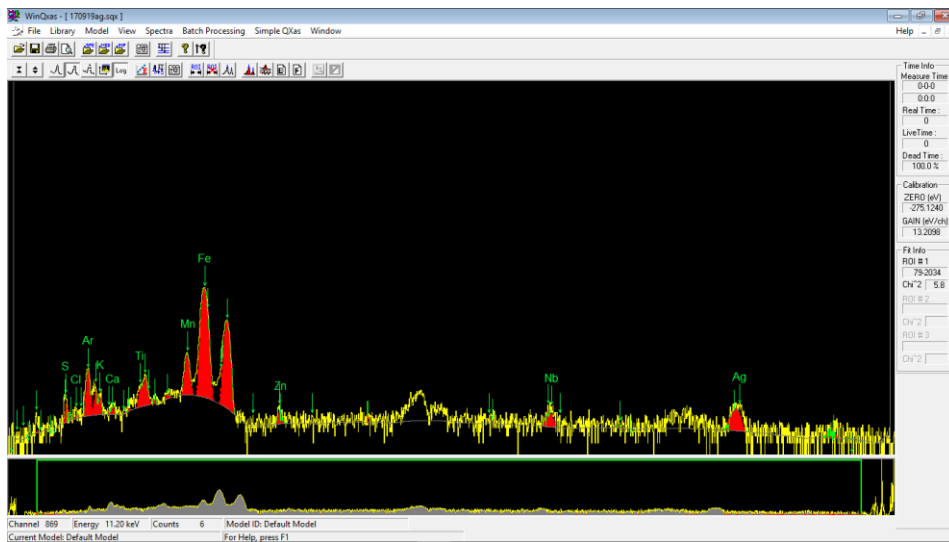




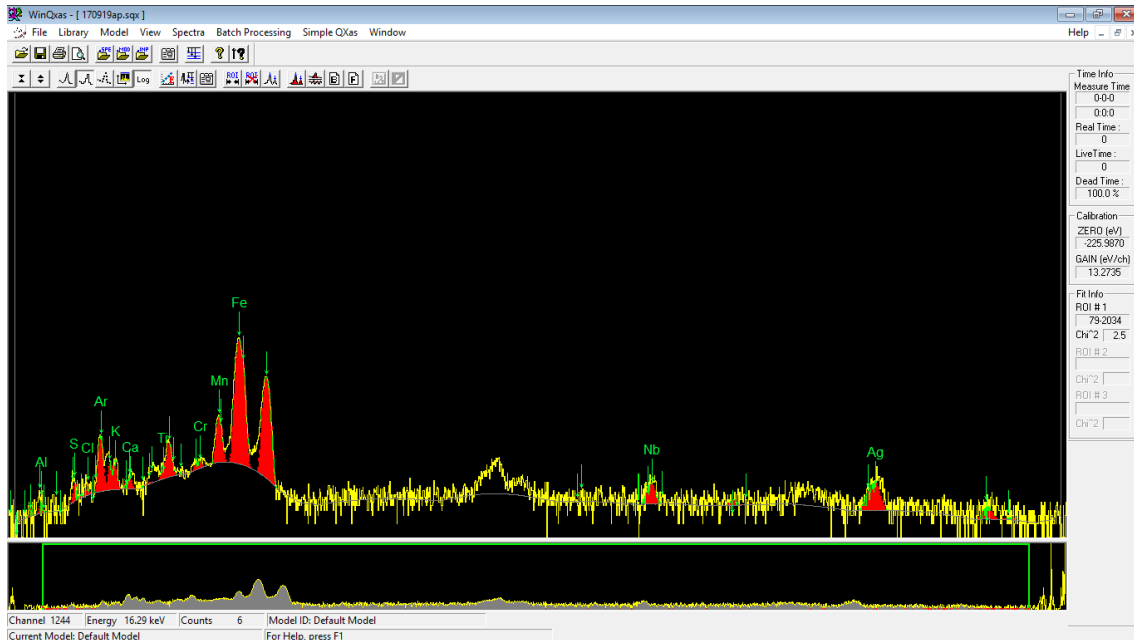
**Figura 75:** ED-XRF do ponto P2 - Região limpa -  $t=200\text{seg}$



**Figura 76:** ED-XRF do ponto P3 - Região de corrosão  $t=200\text{seg}$

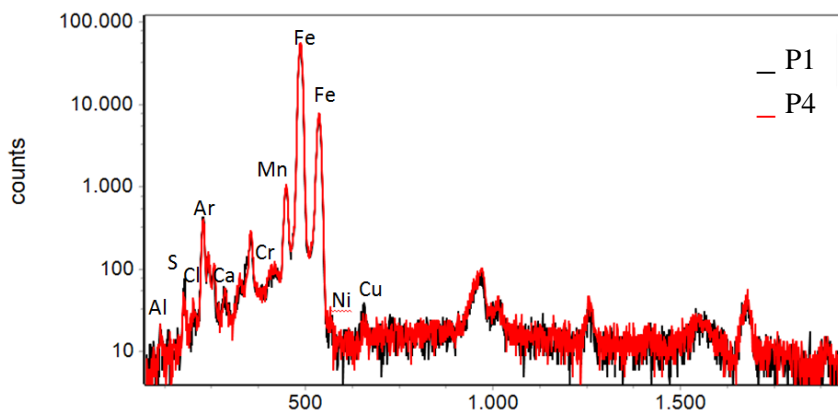


**Figura 77:** ED-XRF do ponto P4- Região de corrosão t=200seg



A figura 78 apresenta a sobreposição dos espectros gerados pelas análises dos pontos P1 e P4, mostrando que a diferença dos elementos encontrados não é relevante.

**Figura 78:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1 e P4.



A camada de óxidos da obra PINA5560, Pietá, de Nair Kremer, não possui aparência homogênea, como mostra a figura 79. A figura 79a mostra detalhe da

superfície do cilindro de metal, onde se observa manchas escuras, quase pretas e pouca rugosidade. A figura 79b apresenta a superfície da parte da obra que está em ângulo agudo, onde é lavada pelas chuvas. Já a figura 79c mostra o lado oposto do 79b, onde o ângulo obtuso não favorece a lavagem da obra com as chuvas, causando mais manchas com formato escorrido e maior porosidade.

Inicialmente, a obra possuía uma lâmpada de neon na área interna ao tubo central que era acesa causando efeito de luz pelos orifícios dessa tubulação. Ao longo dos anos, essa lâmpada foi quebrada e ainda há pedaços de vidro e fiação elétrica internamente ao tubo.

**Figura 79:** Obra PINA 5560 e detalhes aumentados em 25x: 79a) superfície do cilindro de metal; 79b) superfície da parte da obra que está em ângulo obtuso; 79c) superfície da parte da obra que está em ângulo agudo. Fonte: imagem da própria autora.



A princípio uma área de 1x 1 cm foi limpa mecanicamente para realizar a análise com XRF – portátil, afim de obter uma primeira ideia dos elementos a serem estudados. O banco de dados dessa análise, demonstrado na tabela 10, somente qualifica e quantifica o material baseado nos elementos majoritários presentes na composição da liga analisada.

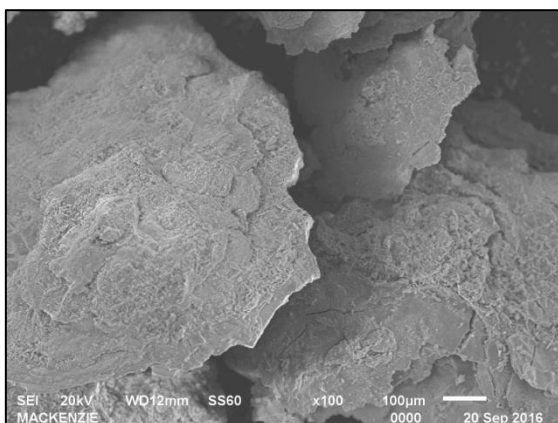
**Tabela 10:** Resultados prévios de análises com XRF –portátil .

Elemento	%	+/-	Carbon Steel
Fe	98.48	0.13	[98.25-100]
Co	0.89	0.12	Not Specified
Mn	0.63	0.04	[0.00-1.50]

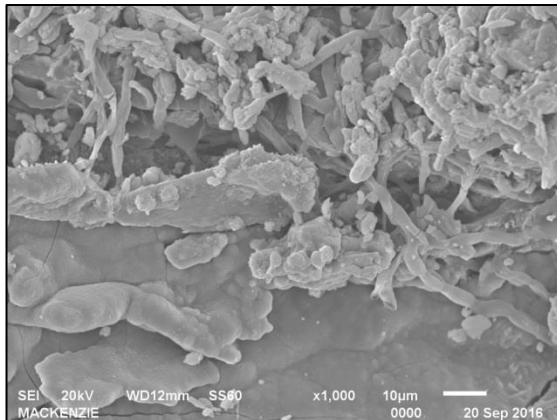
A fim de identificar os óxidos formados na superfície da obra foram coletadas amostras com o auxílio de um bisturi e placa de vidro. A área escolhida foi raspada cuidadosamente, de cima para baixo e o óxido, depositado sobre vidro. Na sequência, o material depositado foi armazenado em invólucro plástico tampado e identificado.

O material foi encaminhado para análise de MEV. Através dessa análise foi possível identificar a morfologia do óxido em imagem aumentada em 100x, conforme figura 80, onde os fragmentos possuem morfologia irregular, laminar com relevos e em imagem aumentada em 1000x da mesma amostra, conforme figura 81, podem-se observar fragmentos de morfologia mais circular e outras laminares que formam essas lâminas maiores.

Essa morfologia pode ser questionada se for relevado o seu método de remoção, que pode ter causado algum dano à amostra.

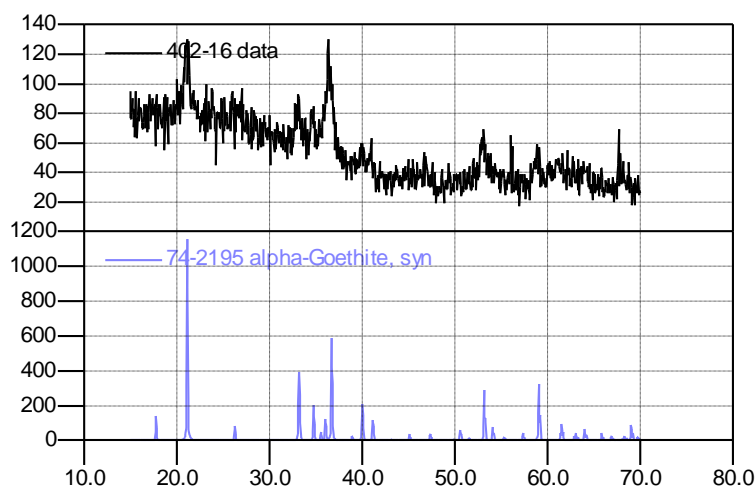
**Figura 80:** MEV da amostra PINA5560 com aumento de 100x.

**Figura 81:** MEV da amostra PINA5560 com aumento de 1000x.



A mesma amostra foi utilizada para a análise de DRX, para a identificação das fases dos óxidos removidos. Analisando as fases dos óxidos, foi possível identificar a influencia do meio na formação desses. Nesse caso, a formação cristalina apresentou a  $\alpha$ -goethita, conforme espectro da figura 82.

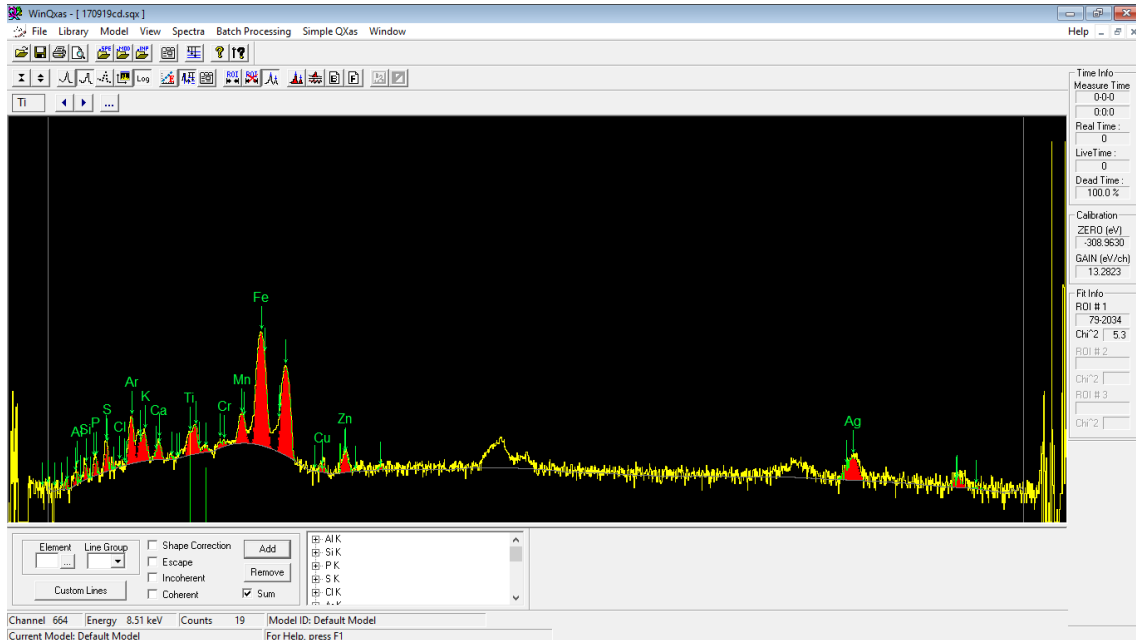
**Figura 82:** DRx amostra PINA5560.



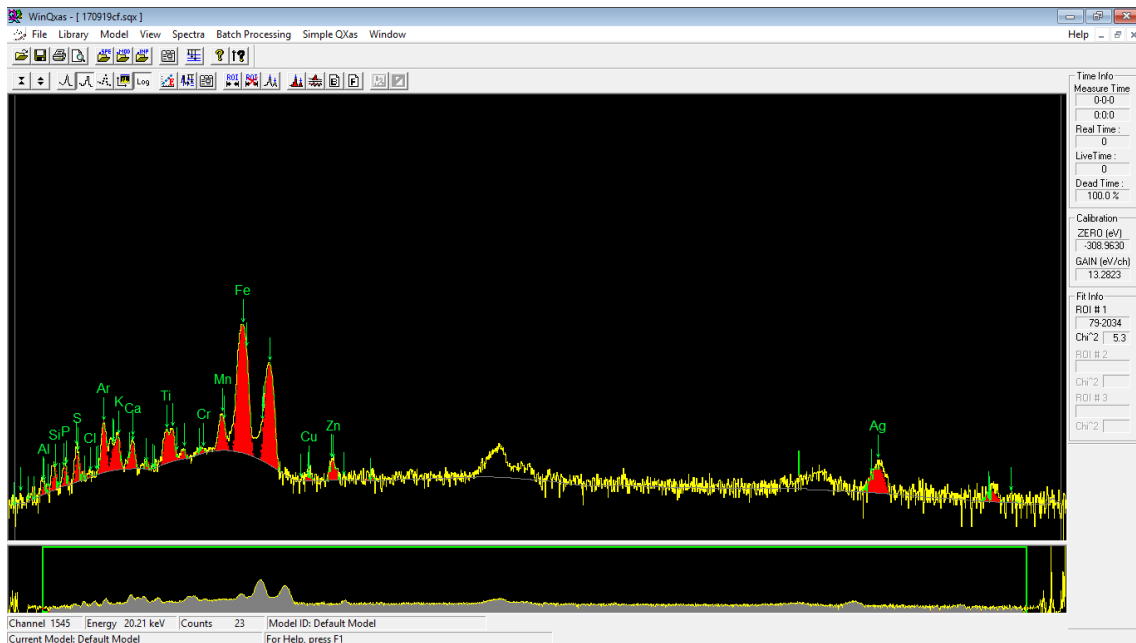
Foram analisados 4 pontos da obra: a análise apresentada na figura 83 corresponde ao ponto P1 localizado na área com oxidação da figura 79 a. A figura 84

apresenta a análise do ponto 2 localizado na área da figura 79b e a figura 86 mostra a análise realizada no ponto P4 localizado na área 79c. A figura 85 apresenta análise da área limpa livre de formação de óxidos.

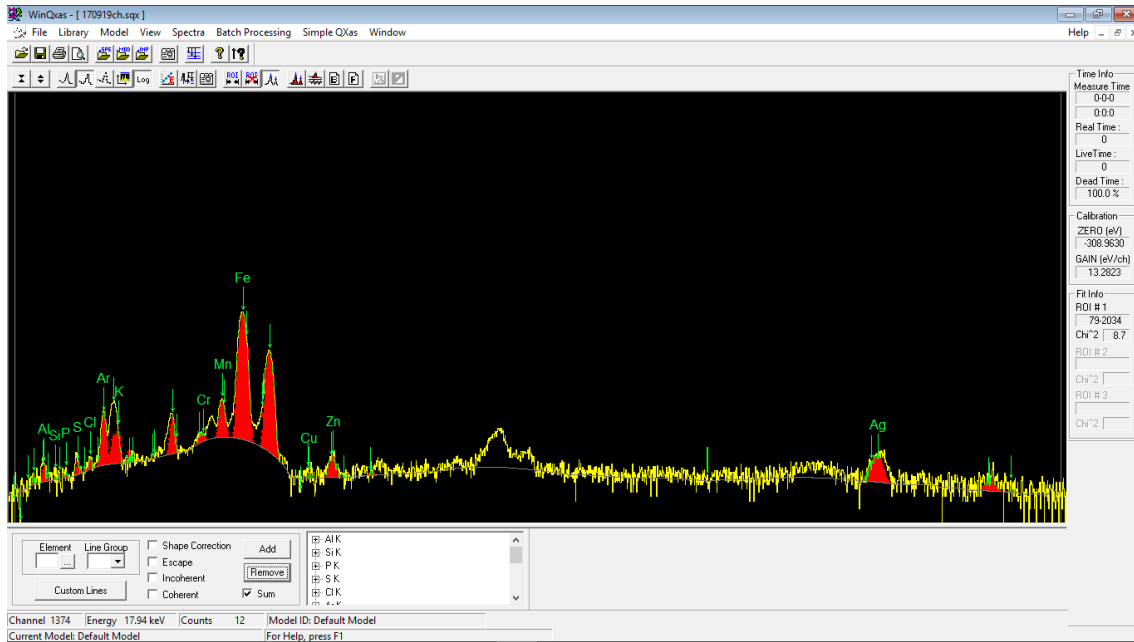
**Figura 83:** ED-XRF do ponto P1 – Região de corrosão na tubulação - t=200seg



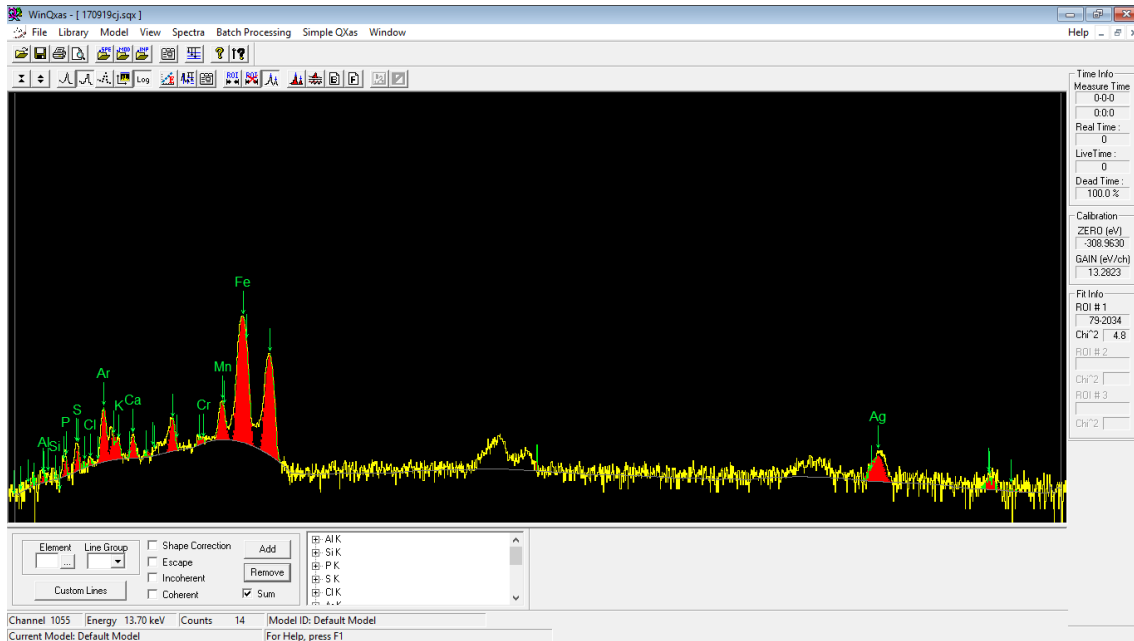
**Figura 84:** ED-XRF do ponto P2 – Região de corrosão em ângulo obtuso - t=200seg



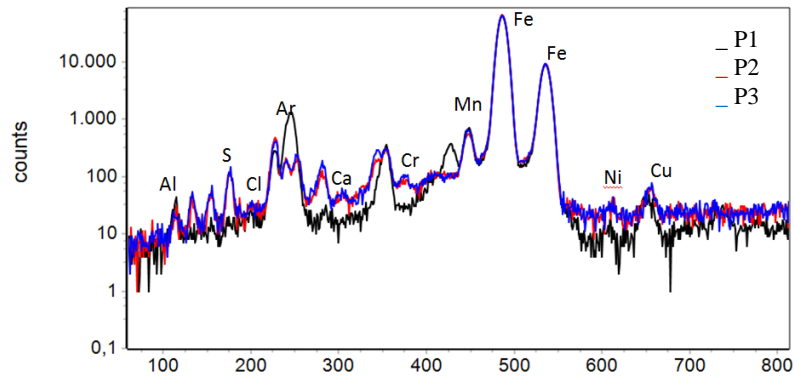
**Figura 85:** ED-XRF do ponto P3 – Região sem formação de óxidos -  $t=200\text{seg}$



**Figura 86:** ED-XRF do ponto P4 – Região de corrosão em ângulo agudo -  $t=200\text{seg}$



Através da sobreposição comparativa, figura 87, observa-se a presença de cromo, cálcio, cloro, enxofre e níquel na camada de óxido.

**Figura 87:** Sobreposição dos espectros de ED-XRF dos pontos P1, P2 e P3.

Para entender melhor as condições ambientais em que as obras estavam expostas, foram analisados relatórios fornecidos pela CETESB e IAG-USP de agosto de 200 a julho de 2001, tendo em vista que os 5 primeiros anos de exposição são decisivos na formação da camada de óxido.

**Tabela 11:** Temperatura do ar (°C)

	Média anual	Maior temperatura média do ano	Menor temperatura média do ano
Agosto/2000 a Julho/2001	20,10	Fevereiro 23,6	Agosto 16,2
Agosto/2001 a Julho/2002	20,0	Março 23,6	Julho 15,7
Agosto/2002 a Julho/2003	20,2	Fevereiro 24,2	Setembro 17,1
Agosto/2003 a Julho/2004	18,7	Dezembro 21,9	Agosto 15,1
Agosto/2004 a Julho/2005	19,6	Janeiro 22,0	Julho 16,0



**Tabela 12:** Umidade relativa do ar (UR - %)

	Média anual	Maior UR média do ano	Menor UR média do ano
Agosto/2000 a Julho/2001	79,5	Setembro e Maio 82,1	Julho 76,6
Agosto/2001 a Julho/2002	79,8	Fevereiro 82,7	Agosto 76,4
Agosto/2002 a Julho/2003	78,2	Janeiro 83,4	Agosto 74,1
Agosto/2003 a Julho/2004	81,1	Janeiro 84,0	Agosto 77,6
Agosto/2004 a Julho/2005	80,1	Janeiro 84,6	Setembro 73,6

**Tabela 13:** Precipitações (mm)

	mm			dias		
	Total ano	maior índice - mês	Menor índice - mês	Total ano	Maior nº de dias - mês	Menor nº de dias - mês
Agosto/2000 a Julho/2001	1486,7	Dezembro 266,4	Junho 26,4	182	Março 26	Junho 7
Agosto/2001 a Julho/2002	1478,8	Janeiro 349,7	Maio 5,8	208	Janeiro 23	Maio 9
Agosto/2002 a Julho/2003	1289,2	Janeiro 265,3	Julho 15,0	179	Novembro 23	Julho 7
Agosto/2003 a Julho/2004	1481,5	Fevereiro 269,8	Agosto 26,1	192	Fevereiro 24	Setembro 9
Agosto/2004 a Julho/2005	1506,7	Janeiro 385,8	Agosto 2,8	155	Janeiro 21	Agosto 4

Nas superfícies das esculturas PINA2703 os óxidos formavam camadas extremamente finas e aderentes, o que dificultou a coleta de amostras. Nas superfícies das obras PINA5482 os óxidos presentes eram mais espessos e soltos, facilitando a coleta de amostras suficientes para as análises em laboratório.

Em exposições internas (tais como aquelas existentes no interior de uma edificação), nenhuma diferença sistemática tem sido observada entre os aços patináveis e os aços carbono estruturais comuns. As baixas velocidades de corrosão observadas em ensaios comparativos entre aços patináveis e aços estruturais comuns são devidas primordialmente à baixa corrosividade do meio e não devido à composição química diferenciada do aço. Em áreas rurais a velocidade de corrosão também é normalmente pequena tanto para os aços carbono estruturais quanto para os aços patináveis e o período de tempo necessário para o desenvolvimento de uma pátina protetora e de boa aparência pode ser muito longo.

Basicamente, a ferrugem é constituída por 4 diferentes compostos de ferro:  $\alpha$  - FeOOH ( $\alpha$  - goethita), FeOOH (akaganeíta), FeOOH (lepidocrocita), FeOOH e (magnetita). Os óxidos predominantes costumam ser FeOOH, e suas quantidades relativas dependem do tipo de atmosfera e do tempo de exposição do espécime. Nas ferrugens formadas recentemente sobre aços expostos a atmosferas que contêm dióxido de enxofre, o óxido predominante é a lepidocrocita. À medida que a exposição se prolonga, a razão g/a decresce. Em atmosferas marinhas, em que o eletrólito contém cloretos, está presente a akaganeíta, que pode conter na sua constituição mais de 5% em peso de íons cloreto. Além destes, outros produtos de corrosão tem sido encontrados na ferrugem, como géis solúveis e insolúveis, sulfatos e outros.

A ferrugem que se produz sobre a superfície dos aços comuns compõe-se, de modo geral, de duas regiões distintas: uma interna, próxima à interface aço/ferrugem, constituída principalmente de FeOOH denso, e outra externa, que apresenta cristais pouco agregados de lepidocrocita, de  $\alpha$  - goethita ou de ambas.

## 5 CONCLUSÕES

Conhecer um material, seu ambiente de guarda e exibição e sua produção geram informações primordiais para a ação da conservação de objetos museológicos.

Apesar de os ambientes não serem naturalmente propícios para a formação da akaganeita, a utilização de hipoclorito de sódio por um longo tempo na limpeza dos ambientes proporcionou a sua formação em algumas obras.

Diante das análises e observações das obras, conclui-se que a melhor forma de conserva-las é manter a limpeza com água, para evitar o acúmulo de sais e poluentes que contenham elementos que possam proporcionar corrosão, como cloro e enxofre.

Em casos pontuais, como nos cantos inferiores da obra de José Resende, uma aplicação de cobertura pontual próxima ao solo, onde a limpeza se torna praticamente inviável, torna-se necessária a fim de evitar a perda de material por corrosão.

A formação de óxidos nas superfícies das obras é predominantemente a lepidocrocita,  $\alpha$ -goetita e akaganeita. Entender a formação desses óxidos auxilia no controle do processo de corrosão que possa ser prejudicial à obra.

A morfologia dos óxidos analisados é em forma de plaquetas.

Em relação à conservação e restauro das obras, tanto as expostas em ambiente interno do museu quanto às obras expostas em ambiente externo, quanto menos ações intervencionistas houver, melhor: as camadas de óxidos são auto regenerativas e a aplicação de uma cobertura total nessas obras, além de causar alterações estáticas como cor e brilho, pode auxiliar na própria corrosão do material, prejudicando as obras.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir desse trabalho podem-se continuar pesquisas sobre aços, não somente patináveis, utilizando ensaios de envelhecimento para conhecer o comportamento desses materiais em longo prazo, pesquisas sobre coberturas, incluindo produtos a base de nanotecnologia que possam proteger o material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals*, Aug. 27, 1976. (ASTM G50-76). In: Annual Book of ASTM Standards. pp. 206-210, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Methods of Salt Spray (Fog) Testing*, March 29, 1973, (ASTM B-117). In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, pp. 1-12, 1973.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Practice for Operating Light and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of non-metallic Materials*, July 29, 1988. (ASTM G-53-88). In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.03, pp. 1088-1092, 1988.
- ARAMENDIA, J.; GOMEZ-NUBLA, L.; ARRIZABALAGA, I.; PRIETO-TABOADA, N.; CASTRO, K.; MADARIAGA, J.M. *Multianalytical approach to study the dissolution process of weathering steel: the role of urban pollution*. *Corrosion Science*, v. 76, pp.154-162, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 8501: *Proteção anticorrosiva de estruturas de aço por pintura*, SIS SS 055900, Edition 3, 1989.
- BRANDI, C. *Teoria da Restauração*. Ateliê Editorial. São Paulo, 1963.
- BUCK, D.M.; *Copper in Steel – The Influence on Corrosion*. Annual Meeting of the American Chemical Society, Milwaukee, 1913.
- CARVALHO, H. F. *Uma metodologia para Conservação e Restauro de Arte Contemporânea*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2000.
- CAVICCHIOLI, A.; MORRONE, E. P.; FORNARO, A. *Particulate matter in the indoor environment of museums in the megacity of São Paulo*. *Química Nova*, vol. 37, no.9, 1427-1435, 2014.

CETESB. *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2001*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2002).

CHIAVARI, C.; BERNARDI, E.; MARTINI, C.; PASSARINI, F.; MOTORI, A.; BIGNOZZI, M. C.: *Atmospheric corrosion of Cor-Ten steel with different surface finish: accelerated ageing and metal release*. *Materials chemistry and physics*, v. 136, pp. 477–486, 2012.

CONSIDINE, B.; Wolfe, J.; Polsner, K.; Bouchard, M. *Conserving outdoor sculpture*, J. Paul Getty trust, Los Angeles, 2010.

CORUS Construction Centre. *Weathering Steel Bridges*. Publicação Corus, 2001.

COSTA, V.; URBAN, F.. *Lead and its alloys : metallurgy, deterioration and conservation*. *Reviews in Conservation*, International Institute of Conservation, London, 2005.

DIAZ, I.; CANO H.; FUENTE D.; CHICO, B.; VEGA, J.M.; MORCILLO, M. *Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity*. *Corrosion Science*, v. 76, pp. 348–360, 2013.

DUMPSEY, A. *Estilos escolas & movimentos*. Martins Fontes, São Paulo, 2000.

FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T.; *Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides*, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 28, pp. 873- 878, 1997. (16)

GENTIL, V. *Corrosão 6*. ED. RIO DE JANEIRO: LTC - LIVROS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS, 2014.

GNECCO, C. *A Pintura do Aço Patinável*. Publicação da Sherwin-Williams do Brasil – Divisão Sumaré, 2001.

GOMBRICH, E.H. *História da Arte*. LTC. Rio de Janeiro, 1999.

GULLMAN, J. *et al. Corrosion Resistance of Weathering Steels – Typical Cases of Damage in Building Context and Their Prevention*, Bull. 94, Swedish Corrosion Institute, Stockholm, 1985.

- HAO, L.; ZHANG, S.; DONG, J.; KE, W. *Evolution of atmospheric corrosion of MnCuP weathering steels in a simulated a coastal-industrial zone atmosphere*. *Corrosion Science*, v. 59, pp. 270-276, 2012.
- MARCO, J. F.; GARCIA, M.; GANCEDO, J. R.; MARTIN-LUENGO, M. A.; JOSEPH, G. *Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island*, *Corr. Sci.* Vol. 42, 2000, pp. 753-771.
- MI, F.; WANG, X.; LIU, Z.; WANG, B.; PENG, Y.; TAO, D. *Industrial atmospheric corrosion resistance of P-RE weathering steel*. *Journa, of Iron and Steel research, International*. v. 18(6), pp. 67–73, 2011.
- MIRANDA, L.R.. *Rapp. Tech.* CEBELCOR, RT 221, v.125, 1974.
- MISAWA, T.; HASHIMOTO, K. ; SHIMODAIRA, S.; *The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature*, *Corr. Sci.*, 14, pp. 131-149, 1974.
- MISAWA, T.; YAMASHITA, M.; MIYUKI, H.; NAGANO, H.; *Protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion for a quarter of a century*, *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 79, No. 1, pp. 69-75, 1993.
- MORCILLO, M.; ALMEIDA, E.; ROSALES, B.; URUCHURTU, J.; MARROCOS, M. *Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica- Parte I – Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)*, Madrid, 1998.
- MORCILLO, M.; CHICO, B.; DÍAZ, I.; CANO, H.; FUENTE, D. *Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review*. *Corrosion Science*, v. 77, pp. 6-24, 2013.
- OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E., *Study of the protective layer formed on steels*; *Hyperfine Interactions C3*, pp.84-87, 1998.
- OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E., *Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel*, *Hyperfine Interactions*, 112, pp. 59-65, 1998.

OH, S. J.; COOK, D. C.; CARPPIO, J. J., *Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel in a Marine Environment*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 36, No. 2, pp. 106-110, 2000.

OHTSUKA, T.; KUBO, K.; SATO, N., *Raman Spectroscopy of Thin Corrosion Films on Iron at 100 to 150C in Air*, *Corrosion*, Vol. 42, No. 8, pp. 476-481, 1986.

PANNONI, F.D.; MARCONDES, L. *COS-AR-COR – Aços de Alta Resistência Mecânica Resistentes à Corrosão Atmosférica*. Relatório interno de número RT/17 da Coordenadoria de Pesquisa Tecnológica da COSIPA, 1987.

PANNONI, F. D.; WOLYNEC, S. *A Ferrugem que Protege*. Ciência Hoje (Revista de divulgação científica da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – SBPC), vol.10, no.57 p.54-59, 1989.

PANNONI, F. D.; WOLYNEC, S. *Ellipsometric Investigation of Room Temperature Oxide Films Formed on a Carbon and a Weathering Steel*. Proceedings 11th International Corrosion Congress, Florence, Italy, vol. 5, p.5.67, 1990.

PANNONI, F.D.; MARCONDES, L. *Efeito da composição química da liga sobre o comportamento frente à corrosão atmosférica de aços determinado pela análise estatística dos dados Publicados*. Anais do 16º Congresso Brasileiro de Corrosão da ABRACO, pp.67-83, 1991.

PANNONI, F.D. *Investigação da corrosão de um aço carbono e de um aço patinável submetidos à diferentes condições ambientais*. Anais do 48º Congresso Anual da ABM, pp.135-154, 1993.

PANNONI, F.D. *São Francisco Citrus/Adutora Principal/Projeto de Irrigação do Platô de Neópolis: Avaliação das atuais condições da tubulação*. Relatório enviado à Alvenius Equipamentos Tubulares, 2001.

PANNONI, F.D. *Efeito do Cobre, do Fósforo, do Níquel e do Molibdênio Sobre a Resistência à Corrosão Atmosférica de Aços Carbono*. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.



- PANNONI, F.D. *História, comportamento e usos dos aços patináveis na engenharia estrutural brasileira*. In: 59o Congresso Anual da ABM - Internacional, 2004, São Paulo. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. p. 678-689, 2004.
- PANNONI, F.D. *Aços Patináveis - Passado, Presente e Futuro*. In: IV Congresso Brasileiro de Pontes e Estruturas, 2011, São Paulo. Anais do IV Congresso Brasileiro de Pontes e Estruturas, v. 1. p. 72-81, 2011.
- PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; SEIXAS, F. J., *Corrosão Atmosférica de Metais no Estado de São Paulo*, Boletim 57 – IPT, São Paulo, 1991.
- PULLEN, D.; HEUMAN, J.; *Modern and contemporary outdoor sculpture conservation: challenges and advances*, Getty conservation Institute newsletter, Los Angeles, 2007.
- QIAN, Y.; MAB, C.; NIU D. , XU J; LI M. *Influence of alloyed chromium on the atmospheric corrosion resistance*. *Corrosion Science*, v.74, pp. 424–429, 2013.
- RAMAN, A.; RAZVAN, A.; KUBAN, B.; CLEMENT, K. A.; GRAVES, E., *Characteristics of the Rust From Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans*, *Corrosion*, Vol. 42, No. 8, pp.447-455, 1986.
- RONDA, M.; GÓMEZ, J.; LEIVA, P.; RUIZ, D.; BALMAYOR, M.; NAVARRO, A.; LAZA, M.; IBARRA, E. *Caracterización de los Productos de Corrosión del Acero Dulce Expuesto en un Ambiente Industrial-Costero Durante un Año*, *Corrosão e Proteção de Materiais*, Vol. 16, No. 3, pp. 30-34, 1997.
- ROSENDAAAL, S. J. *Passivation Mechanisms in the Initial Oxidation of Iron by Oxygen and Water Vapour*. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade de Utrecht, 1999.
- SONG, L.; MA, X.; CHEN, W.; HOU, *The role of UV illumination on the initial atmospheric corrosion of 09CuPCrNi weathering steel in the presence of NaCl particle*. *Corrosion Science*, v. 87, pp. 427-437, 2014.

TANAKA, H.; INOUE, M.; ISHIKAWA, T.; NAKAYAMA, T. *Simulating study of atmospheric corrosion of steels in a coastal industrial zone: effect of  $SO_3^{2-}$  on the formation of  $\beta$ -FeOOH rust particles synthesized from  $FeCl_3$  solutions*. *Corrosion Science*, v. 112, pp. 241-245, 2016.

THEE, C. H.; HAO, L.; DONG, J.; WEI, X.; LI, X.; KE, W. *Atmospheric corrosion monitoring of a weathering steel under an electrolyte film in cyclic wet-dry conditions*. *Corrosion Science*, v. 78, pp. 130-137, 2014

THIBEAU, R. J.; BROWN, C. W.; HEIDERSBACH, R. H. *Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron*, *Applied Spectroscopy*, Vol. 32, No. 6, pp. 532-535, 1978.

THIERRY, D.; PERSON, D.; LEYGRAF, C.; BOUCHERIT, N.; HUGOT-LE GOFF, A., *Raman Spectroscopy of Anodic Corrosion Films Formed on Fe-Mo Alloys in Alkaline Solutions*, *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 3, pp. 273-284, 1991.

THIERRY, D.; PERSON, D.; LEYGRAF, C. *In-Situ Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals*, *J. Electrochem. Society*, Vol. 135, No. 2, pp. 305-310, 1988.

URBAN, V.; KRIVY, V.; KREISLOVA, K. *The development of corrosion processes on weathering steel bridges*. *Procedia Engineering*, v. 114, pp. 546-554, 2015.

WANG, Z.; LIU, J.; WU, L.; HAN, R.; SUN, Y. *Study of the corrosion of weathering steels in atmospheric environments*. *Corrosion Science*, v. 67, pp. 1-10, 2013.

ZHANG, Q. C.; WU, J. S.; WANG, J. J.; ZHENG, W. L. ; CHEN, J.G.; LI, A. B. *Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere*. *Materials chemistry and physics*, v. 77, pp. 603-608, 2002.

