



Joana Inês Queiroz Alves

Licenciada em Conservação e Restauro

Estudo comparativo entre dois inibidores de corrosão utilizados em objetos à base de cobre

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro, especialização em metais

Orientador: Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva, Professor auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadores: Professora Emanuela Sara Fragoso, Conservadora-Restauradora, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Márcia Gomes Vilarigues

Arguente: João Carlos Salvador Santos Fernandes

31 de Março, 2020



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



Joana Inês Queiroz Alves

Licenciada em Conservação e Restauro

Estudo comparativo entre dois inibidores de corrosão utilizados em objetos à base de cobre

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro, especialização em metais

Orientador: Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva, Professor auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadores: Professora Emanuela Sara Fragoso, Conservadora-Restauradora, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Márcia Gomes Vilarigues

Arguente: João Carlos Salvador Santos Fernandes

31 de Março, 2020

Estudo comparativo entre dois inibidores de corrosão utilizados em objetos à base de cobre

Copyright © Joana Inês Queiroz Alves, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Doutor Rui Silva pela paciência, disponibilidade e pelos bons conselhos que sempre me guiaram pelo caminho mais acertado, ao longo deste ano.

À minha co-orientadora, quem admiro muito como pessoa e por sempre me ter ajudado quando mais precisava.

À Ana Maria um obrigado, muito especial, por ter sido sempre tão prestável e por me ter apoiado.

Ao professor Carlos Chastre Rodrigue, por me ter cedido o equipamento do seu departamento e aos assistentes do departamento de civil, por todo o apoio prestado.

Ao professor Carlos Galhano, do departamento de ciências da terra, por ter estado sempre disponível para me ajudar,

Um obrigado à Conceição Ribeiro por ter confiado em mim e por me ter amparado nos momentos mais difíceis.

Um obrigado aos meus amigos por ainda continuarem a ser meus amigos, mesmo depois deste ano de muitos extremos! Em especial à Ana Catarina oliveira, Ana Rita Quintino e Rita Gil, por me terem ouvido e aconselhado.

À minha família, pai, irmã e padrinhos, pelo apoio e por me acompanharem nas minhas loucuras.

E um especial agradecimento à minha maior loucura, que apareceu de surpresa, sem avisar e que me deu a honra da sua companhia durante quase todo este ano.

Resumo

A corrosão é um problema que afeta com particular intensidade as ligas metálicas, reduzindo drasticamente o tempo de vida de muitos componentes ou objetos. Neste sentido, com o surgimento de novos grupos de investigação e com o desenvolvimento industrial, este problema passou a ser extensivamente estudado. Uma das soluções encontradas foi a aplicação de inibidores de corrosão. Nos anos 60 do séc. passado surgiu o inibidor por excelência para as ligas de Cu – o BTA – que rapidamente passou da indústria para a conservação e restauro (CR). Nos dias que correm, este ainda é o inibidor mais utilizado, contudo, novos inibidores foram testados e chegaram ao mercado, sendo alguns destes adotados para a CR, como parece vir a ser o caso do PMTA. Este inibidor, foi testado várias vezes, em conjunto com outros inibidores, entre os quais o BTA. Muitos desses estudos indicaram que o PMTA apresenta melhores resultados que o BTA. No entanto, estes trabalhos apenas se cingiram a alguns testes eletroquímicos, sem se importarem com análises do aspeto do objeto.

Neste sentido, o presente estudo também se fez valer dos ensaios eletroquímicos, tendo em consideração as condições mais adequadas para a sua aplicação e, paralelamente, integrando técnicas de observação, incluindo microscópicas, tal como a microscopia ótica (OM) e a microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Paralelamente a estes ensaios, também se fizeram testes em câmaras de corrosão (CC), com vista a acelerar os processos de corrosão e perceber comportamento do cobre em meios aquosos com cloretos.

Ao cruzar os vários resultados obtidos com os testes eletroquímicos, pode-se concluir que o BTA sugere uma melhor eficiência, pois foi o que conseguiu melhor conservar a superfície do cobre. Por sua vez, os testes na CC não se mostraram conclusivos, pois a, relativamente alta, solubilidade dos inibidores cedo reduziram a sua ação, assim, considerou-se que estes testes não se adequavam a experimentar os inibidores em questão.

Palavras-chave: *Benzotriazole; 1-Phenyl-1H-Tetrazole-5-Thiol*; Cobre; Eletroquímica; Câmara de corrosão

Abstract

Corrosion is a problem that particularly affects metal alloys, dramatically reducing the life span of many components or objects. In this sense, with the emergence of new research groups and industrial development, this problem has been extensively studied. One of the solutions found was the application of corrosion inhibitors. In the 1960s of the past century, the inhibitor par excellence for Cu alloys - the BTA - emerged, which quickly moved from industry to conservation and restoration (CR). Nowadays, this is still the most used inhibitor, however, new inhibitors have been tested and have reached the market, some of which have been adopted for CR, as seems to be the case with PMTA. This inhibitor was tested several times, together with other inhibitors, including BTA. Many of these studies have indicated that PMTA has better results than BTA. However, these works were limited to a few electrochemical tests, without analyzing the object's aspect.

In this sense, this study also carried out tests of electrochemical essay, considering them as the most applicable conditions for their application and, in parallel, integrating observation techniques, including microscopies, such as optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). In parallel to these tests, it was also tested in corrosion chambers (CC), in order to accelerate the corrosion processes and to understand which is the inhibitor that most guarantees copper protection. In all cases, the behavior of copper in aqueous media with chlorides was tested.

By crossing the various results obtained with electrochemical tests, it can be concluded that BTA suggests better efficiency, as it was the one that was able to better conserve the copper surface. In turn, the tests in the CC were not conclusive, since the relatively high solubility of the inhibitors soon reduced their action, thus, it was considered that these tests were not suitable for testing the inhibitors in question.

Keywords: Benzotriazole; 1-Phenyl-1H-Tetrazole-5-Thiol; Cooper; Eletrochemistry; Corrosion box

Índice

1	Introdução	1
1.1	Inibidores de corrosão	1
1.2	BTA e PMTA	2
1.3	Revestimentos.....	5
1.4	Ensaio eletroquímico	6
2	Parte experimental	9
2.1	– Eletroquímica.....	9
2.1.1	Procedimento experimental	9
2.1.2.1	preparação das amostras	9
2.1.2.2	Eletrólito	9
2.1.2.3	Equipamento	9
2.2	– Ensaio de envelhecimento.....	10
2.2.1	Preparação das amostras	10
2.2.2	Preparação e aplicação das soluções	11
3	Apresentação e discussão de resultados	13
3.1	– Experiência 1 – eletroquímica	13
3.2	– Experiência 2 - eletroquímica.....	18
3.2.1	Análise às células N04, B2 e P5	20
3.2.2	Análise às células B1 e P6.....	22
3.3	– Testes na câmara de corrosão	23
4	Conclusões.....	29
5	Referências	31
6	Anexos	35
	Anexo I – Características do BTA e PMTA.....	35
	Anexo II – Características do paraloid® B44 e B72	36
	Anexo III – Equipamento, reagentes e material usado	37
	Anexo IV – Condições de análise.....	38
	Anexo V – Amostras com Pb72	39
	Anexo VI – Tabela com as pesagens das amostras usadas para os testes na C.C.	40

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Possíveis ligações entre a molécula PMTA e Cu [12].....	3
Figura 1.2 - Esquema do método de trabalho para estudos eletroquímicos, recorrendo a um potenciostato.....	6
Figura 1.3 - Curva de polarização cíclica de Cu em solução de NaCl [39].....	7
Figura 2.1 - Equipamento usado para os ensaios eletroquímicos em que na seta 1 temos as células, na seta 2 o potenciostato e na seta 3 temos a apresentação dos dados no programa VoltaMaster4®.....	10
Figura 2.2 - Ilustração dos 5 sets de amostras usados para os ensaios de envelhecimento.	11
Figura 2.3 - Disposição das amostras na câmara de corrosão.	12
Figura 3.1 – Representação gráfica das medições do circuito de potencial aberto da experiência 1 (com início a 9 de Julho de 2019 e terminadas a 26 de Julho de 2019)...	13
Figura 3.2 – Voltametria de varrimento do ramo catódico das amostras com BTA na amostra (verde escuro), BTA na solução (verde claro), PMTA na amostra (azul escuro), PMTA na solução (azul claro) e célula sem inibidor (preto).	15
Figura 3.3 – Representação gráfica das medições de OCP da experiência 2 (com início a 7 de Novembro de 2019 e terminadas a 4 de Fevereiro de 2020).	18
Figura 3.4 - OCP da célula B2, às 2244 horas.....	19
Figura 3.5 – O gráfico da esquerda apresenta as medições de OCP da célula P5 às 240, 312 e 336 horas e o da direita mostra a medição de às 2388h na mesma célula.	19
Figura 3.6 – Imagens tiradas na lupa das amostras sem inibidor (N04), com BTA (B2) e com PMTA (P5).	20
Figura 3.7 - Fotografias OM - BF das amostras sem inibidor (N04), com BTA (B2) e com PMTA (P5) onde se pode ver, rodeado a branco, a corrosão por picada e a verde os verdetes.	20
Figura 3.8 - Fotografias OM - PL das amostras N04, B2 e P5.....	21
Figura 3.9 - fotografias lupa do antes do banho de ultra-sons (canto superior esquerdo) e do após o banho (em grande) das 3 amostras em estudo.....	21
Figura 3.10 - Fotografias OM-BF das amostras em estudo.....	21
Figura 3.11 - Imagens SEM-SE.....	22
Figura 3.12 - Voltametria linear aplicada nas células B1 e P6.....	23
Figura 3.13 - Aparecimento de verdetes nas amostras sem inibidor.....	23

Índice de Tabelas

Tabela 3-1 - Valores da concentração de íons de Cu obtidos para a célula sem inibidor (N0), célula com inibidor BTA na solução (BS), na amostra (BA), inibidor PMTA na solução (PS), na amostra (PA) e na amostra padrão, correspondente à água salina usada como eletrólito.	14
Tabela 3-2 - Imagens retiradas às 5 amostras durante a experiência (fotografia de telemóvel), após redução (Lupa) e após limpeza de metade da amostra (Lupa).	17
Tabela 3-3 - Imagens retiradas na lupa, após aplicar o inibidor e após polimento (para a amostra sem inibidor), depois de 15 dias na câmara de corrosão e após limpeza com água milipore. As amostras selecionadas foram escolhidas por serem as mais representativas tendo em conta o conjunto total.	24
Tabela 3-4 – Imagens retiradas na Lupa das amostras após aplicar o inibidor e após polimento (para a amostra sem inibidor), depois de 1 mês na câmara de corrosão e após limpeza com água milipore. As amostras selecionadas foram escolhidas por serem as mais representativas tendo em conta o conjunto total.	25
Tabela 3-5 – Imagens, retiradas na Lupa, das amostras após aplicar o inibidor e após polimento (para a amostra sem inibidor), depois de 2 meses na câmara de corrosão e após limpeza com água milipore. As amostras selecionadas foram escolhidas por serem as mais representativas tendo em conta o conjunto total.	26
Tabela 3.6 - Resultado da média de perda de peso (em gramas) das amostras antes e após entrar na câmara de corrosão. (ver valores das pesagens no anexo VI).	27
Tabela 6-1 - Características do BTA e PMTA.	35
Tabela 6-2 -Características do paraloid® B44 e B72.	36
Tabela 6-3 - Equipamento usado	37
Tabela 6-4 – Reagentes usados.	37
Tabela 6-5 - Material usado.	37
Tabela 6-6 - Imagens, tiradas na lupa, das amostras com Pb72+BTA e Pb72+PMTA antes e após 15 dias na c.c.	39
Tabela 6-7 - Imagens, tiradas na lupa, das amostras com Pb72+BTA e Pb72+PMTA antes e após 1 mês na c.c.	39
Tabela 6-8 - Imagens, tiradas na lupa, das amostras com Pb72+BTA e Pb72+PMTA antes e após 2 meses na c.c.	39
Tabela 6.9 - Resultado da média das 3 pesagens (em gramas) nas amostras de 15 dias.	40
Tabela 6.10 - Resultado da média das 3 pesagens (em gramas) nas amostras de 1 mês.	40
Tabela 6.11 - Resultado da média das 3 pesagens (em gramas) nas amostras de 2 meses.	41

Lista de símbolos e abreviaturas

BF	<i>Bright field</i> (Campo Claro)
BSE	<i>Back Scattered Electrons</i> (elétrões retrodifundidos)
BTA	<i>Benzotriazole</i>
CC	Câmara de Corrosão
CE	<i>Auxiliar electrode</i> (elétrodo auxiliar)
CR	Conservação e Restauro
E	Potencial elétrico
Hg₂Cl₂	Calomelano
HR	Humidade Relativa
<i>i</i>	Intensidade de corrente
<i>icorr</i>	Corrente de corrosão
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Massa por plasma acoplado)
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (potencial de circuito aberto)
OM	<i>Optical Microscopy</i> (microscópio ótico)
P.A.	Para análise
<i>pH</i>	Potencial hidrogeniônico
<i>pK_a</i>	Constante de acidez
PL	<i>Polarized light</i> (luz polarizada)
PMTA	<i>1-Phenyl-1H-Tetrazole-5-Thiol</i>
P/V %	Percentagem em relação ao peso/volume
RE	<i>Reference electrode</i> (elétrodo de referência)
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> (elétrodo saturado de calomelano)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrónica de varrimento)
T_g	Temperatura de transição vítrea
WE	<i>Work electrode</i> (elétrodo de trabalho)
Wt%	Percentagem em peso
UV	Ultra-Violeta

1 Introdução

Quando se fala em inibidores de corrosão, associamos estes à presença de uma substância que, presente em baixas concentrações, reduz significativamente a corrosão e, de facto, é isso mesmo que se pretende. Um outro método usado é a proteção catódica, sendo aqui comum a aplicação de um revestimento metálico mais suscetível à corrosão que o substrato. Este revestimento será o primeiro a degradar-se, anodicamente (por oxidação preferencial), protegendo catodicamente o metal base. Por outro lado, também temos os chamados revestimentos, quimicamente inertes, que conferem uma proteção por criação de uma camada barreira (impermeabilização). Estes constituem uma ou mais camadas sobre a superfície de determinado objeto. Entre os preferidos dos conservadores, em grande parte devido à sua reversibilidade e estabilidade química, encontramos os polímeros acrílicos (como os diversos tipos de Paraloid®) e as ceras minerais, em particular as microcristalinas¹ [1]. Na realidade, na indústria consegue-se recorrer a muitas outras opções, passando pela seleção adequada do material que constitui o objeto, contudo, na conservação e restauro (CR) os critérios são outros: há que ter em conta sempre o objeto e não se deve interferir com a estética escolhida pelo artista ou artesão. Por essa razão, os principais métodos de proteção, em geral, interventivos, são, após a estabilização química e/ou mecânica do objeto: a aplicação de revestimentos e/ou de inibidores para retardar/prevenir a corrosão. Para esse fim, temos à disposição diversos produtos químicos que podem ser aplicados nas ligas metálicas e que têm como fim reduzir a corrosão ativa do material [2]. Desenvolvidos pela indústria, existem hoje uma grande variedade de inibidores eficazes e adequados para cada tipo de metal ou liga metálica [2]. O mundo da CR, não ficando alheio a estes avanços, começou cedo a testar e a aplicar alguns destes inibidores na proteção de obras de arte em metal.

1.1 Inibidores de corrosão

Se tivermos em conta que existem inibidores específicos para cada tipo de metal e meio onde se insere, rapidamente verificamos que existe uma gigantesca variedade de propostas. Uns mais comerciais e tradicionais, outros demasiado recentes para garantirem a sua eficácia a médio prazo. Em geral, todos eles se classificam de acordo com as suas principais características químicas, como orgânicos ou inorgânicos, ou com o seu modo de atuação, física ou química, assim temos: os inibidores mistos (inertes), que garantem uma proteção exclusivamente física, ou os inibidores

¹ Entre as ceras minerais, podemos encontrar as ceras microcristalinas que são extraídas de solventes e tem ponto de fusão bastante alto (54° - 95°), o que garante uma boa resistência em objetos de exterior. Dentro das “ceras” minerais também encontramos as parafinas, sendo estas extraídas da destilação do petróleo e têm um ponto de fusão mais baixo (46°-70°). In <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/agentes-de-proteccao/ceras/>; OLIVEIRA, Mário Mendonça de, Tecnologia da Conservação e da Restauração, -Materiais e Estruturas-, Um roteiro de estudos, 4.ª edição, EDUFBA-PPGAU, Salvador, 2011, pp. 149

catódicos ou anódicos². Os inibidores inorgânicos mostraram ser bastante ineficientes [3]. Por sua vez, os inibidores orgânicos têm sido muito explorados pois mostraram uma boa eficiência e, por essa razão, as suas fontes foram sendo cada vez mais diversificadas: se inicialmente tínhamos os inibidores derivados do azole, atualmente, e associado a questões mais ambientalistas, surgiram inibidores com base em produtos farmacêuticos, plantas, aminoácidos, bases schiff, e muitos mais [4]. Contudo, e apesar dos esforços de se ter apostado em inibidores mais “amigos do ambiente”, aqueles que se continuam a aplicar em CR são os derivados de azole, sendo que dentro destes, o benzotriazole (BTA) é aquele que mais se destaca para as ligas de cobre. O grande problema que se põe com o uso destes inibidores é o facto de serem bastante nocivos para o ambiente e para a saúde humana, por, aparentemente, apresentarem alguma toxicidade. No entanto, o risco que se corre ao aplicar um inibidor que ainda não tivesse sido devidamente testado em obras de arte, sujeitas a condições diversas, é enorme, por essa razão, os inibidores mais tradicionais continuam a ser os mais usados. Mas até que ponto é que estes químicos são realmente conhecidos? Existem diversos estudos eletroquímicos (e não só) que dão respostas, em especial à indústria, mas e os aspetos importantes que à CR diz respeito, serão mesmo satisfeitos com estes testes? Será que alteram a coloração? Qual a sua ação quando o metal apresenta corrosão? Comparando os inibidores, para um dado material e em idênticas condições de exposição, reagirão estes de maneiras semelhantes?

Para o presente estudo, o BTA e o 1-Phenyl-1H-Tetrazole-5-Thiol (PMTA) foram os inibidores escolhidos. Pretendendo-se aqui avaliar o comportamento destes inibidores no cobre puro em meios húmidos com cloretos. Este estudo servirá também para se desenvolver procedimentos futuros para o teste de inibidores de corrosão.

1.2 BTA e PMTA

No que respeita à proteção do cobre e das suas ligas, muitos estudos já provaram que os derivados do azole são aqueles em que mais se aposta, talvez por serem os mais acessíveis ou por terem provado ser eficientes, mas o que lhes confere um bom desempenho? A resposta poderá passar pela estrutura pois esta foi especialmente desenvolvida para tal, a começar pela sua base, o grupo azole³ e a juntar a isto, se tivermos heteroátomos⁴ como o O<N<S<P, o poder inibitório aumenta, na sequência exposta [5]. Todos os elementos mencionados, apresentam uma eletronegatividade mais elevada que o carbono e o hidrogénio, o que fará, à partida, com que a molécula seja polar

² Numa reação catódica existe uma redução, ou seja, o cátodo (M^+) vai receber eletrões (e^-) de um elétrodo ($M^+ + e^- \rightarrow M$) então, neste caso o inibidor é catódico, se retarda a semi-reação eletrolítica de redução; ou anódico se atua sobre a reação anódica ($M \rightarrow M^+ + e^-$), neste caso o inibidor é anódico, retardando diretamente a oxidação do metal.

³ Um azole é caracterizado por ser um anel heterocíclico aromático, de 5 pontas e que contém um átomo de azoto e um heteroátomo a ele associado, na posição -1,2. (in <https://pt.wikipedia.org/wiki/Azol>, citação, 19 de novembro de 2019)

⁴ Heteroátomos são átomos que se encontram entre dois átomos de carbono, na cadeia carbónica, mas que não são o carbono nem o hidrogénio.

e ao ser polar, também vai ser hidrofílica, ou seja, vai interagir com a água e todos os líquidos polares. Isto vai permitir que os inibidores (em pó) se misturem e seja mais fácil a sua penetração nas superfícies dos metais [6]. Mas será que, depois de aplicados, estes irão reagir com a água que está na envolvente da peça? E se reagirem, de que forma o farão? Quais serão os comportamentos destes dois inibidores, serão iguais ou mostrarão diferenças no comportamento? (ver anexo I).

O PMTA, é pouco referenciado em estudos de CR, no entanto, os autores que o mencionam indicam que muitos profissionais de museus aplicam-no em ligas de cobre, com zinco, estanho ou chumbo [7-8]. Zhu Hongfan [9] refere no seu artigo que o mesmo método usado para a prata é também usado para a limpeza de peças em cobre: ela refere que o PMTA (tal como o BTA) é um bom agente anti-corrosivo e inofensivo para o metal, para além de mostrar a aplicabilidade e vantagens deste inibidor, neste artigo, definiu o valor de referência, considerado para os conservadores, das proporções usadas deste inibidor (15% P/V). No entanto, segundo Golfomitsou [7], este apresenta um senão, este inibidor poderá não ser eficiente em ambientes contaminados com cloro (Cl).

Por sua vez, a indústria mostrou o porquê da sua eficiência: desde logo foi provado ser um bom inibidor contra o *tarnishing*⁵ [10], o que se deve “à camada densa, insolúvel” do PMTA formada por cima da superfície do Cu [11]. Ye [12], comparou os compostos de coordenação (filme que se forma das várias ligações entre, neste caso, o inibidor e o metal) de vários inibidores derivados do azole (entre eles o BTA e o PMTA), sendo que o PMTA foi o que obteve melhor proteção, ao quebrar com menos facilidade o seu filme (este estabelece ligações com o Cu⁺¹ através dos átomos de S e N) e impede a penetração de iões, como o Cl⁻ (figura 1.1)

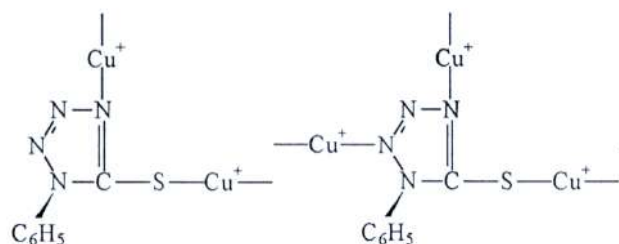


Figura 1.1 - Possíveis ligações entre a molécula PMTA e Cu [12].

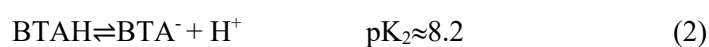
Por sua vez, Mihit et al. [13], relacionaram o aumento da temperatura e da concentração de inibidor para um maior efeito inibitório, bem como o aumento do tamanho da molécula com a presença de eletrões doadores, N e S, e a presença de anel aromático. Além disso, conseguiram comprovar que o PMTA, ao ser sujeito a testes eletroquímicos, é um inibidor misto pois consegue

⁵ Forma de corrosão, iniciada pela interação entre a superfície metálica e o ar envolvente ao metal, e que se caracteriza pelo escurecimento da cor do metal à superfície. (in: CAMPBELL, W. E., THOMAS, U. B., The electrolytic reduction method for the analysis of films on metal surfaces, paper presented at the seventy-sixth general meeting, New York city, September, 12, 1939)

diminuir a densidade de corrente de corrosão, tanto no potencial anódico como no catódico [13]. Apesar de todos estes bons resultados em trabalhos experimentais, com vista a aplicações na indústria, a CR exige outros parâmetros na escolha do inibidor: se para a indústria colocar PMTA até aparecer uma camada branca na superfície não apresenta nenhum problema, para um objeto de arte isso já não é aceitável e, por essa razão, existem alguns parâmetros já definidos, tais como, o aspeto final, e as condições de aplicação.

Já o BTA foi inúmeras vezes testado e é bastante referenciado, tanto em artigos para a indústria como em artigos de CR, como sendo o inibidor de excelência do Cu e suas ligas. Foi dos primeiros inibidores a entrar no mercado - por volta dos anos 60 do séc. passado - e nem mesmo os estudos que mostram uma maior eficiência inibitória de outros inibidores em comparação com o BTA, o puseram de parte [14-15]. Desde que entrou na CR e até aos dias de hoje, manteve sempre a preferência entre os profissionais dos museus e não só [16-17]. Isto deve-se às suas vantagens: previne a descoloração dos objetos ao impedir reações anódicas e catódicas, consistindo então num inibidor misto, todavia, atuando melhor sobre a reação anódica [18-19]; protege os objetos contra a corrosão, tanto em ambientes atmosféricos como imersos [18]; é usado para prevenir a corrosão em objetos que passaram por processos de limpeza; é usado como proteção temporária em objetos arqueológicos que estiveram submersos; e não altera a tonalidade das camadas de corrosão previamente existentes do metal [20].

Quanto ao conhecimento químico, sabe-se que a ligação que este inibidor faz com o Cu, é através dos azotos (N), podendo fazer até 3 ligações com o ião cuproso (Cu^{+1}) e com o ião cúprico (Cu^{+2}). Dependendo da solução aquosa em que o inibidor está, o seu pH pode alterar, podendo este ser neutro (BTAH), estar negativamente carregado (anião BTA^{-}) ou protonado (catião BTAH_2^{+}) [21-22]:



Assim sendo, quando temos um pK_a baixo existe uma menor dissociação do BTA com ácidos fortes, ou seja, em soluções muito ácidas ($\text{pH} < 1$) o inibidor não consegue atuar, já em soluções neutras e até pH 3, o inibidor consegue impedir a corrosão [22].

Após o inibidor começar a atuar, forma-se rapidamente uma primeira monocamada, sendo que esta camada tem a particularidade de conseguir transportar iões de Cu da matriz do metal e formar um complexo polimérico, insolúvel e invisível que pode chegar a atingir espessuras na ordem do milhar de angstrom [23-24]. Chegando a este ponto, as incertezas são muitas, e se tomarmos como verdadeiras as afirmações acima descritas, fica apenas a faltar a definição do exato mecanismo de formação da camada de Cu/BTA.

Os estudos são muitos, mas não existe concordância entre eles: se o BTA terá na estrutura desenvolvida ligações com o Cl⁻, ou se terá só ligação com ião cuproso (CuO), ou com o cuproso e o cúprico (Cu₂O), se será uma estrutura linear ou em zig-zag, se se intercalam entre o Cu puro e o Cu₂O. As propostas são variadíssimas, mas nenhuma foi ainda totalmente confirmada. Ou seja, há teorias avulso, mas que não são totalmente esclarecedoras. Deste modo, ainda não se percebeu, exatamente, qual a razão da eficácia do BTA ou a razão dos seus derivados não serem tão bons quanto o original [14].

1.3 Revestimentos

Não raras vezes, é aplicado por cima dos objetos de arte, camadas de proteção, ou seja, revestimentos, para prevenir os efeitos indesejados – das condições atmosféricas, dos contaminantes e de condições de acondicionamento inapropriadas - e assim preservá-las durante mais tempo. Mas não se pode aplicar um qualquer revestimento pois existem algumas condições básicas para um bom revestimento: reversibilidade, transparência, estabilidade e baixa toxicidade. Nos objetos metálicos de ligas de Cu são 3 os mais usados, todos à base de resinas acrílicas: o Paraloid B72® e o Paraloid B44®, bem como uma mistura comercial, o Incralac® [16]. Apesar de ser usado em objetos de interior, o Incralac® é maioritariamente aplicado em objetos de exterior, e foi com esse objetivo que este revestimento de proteção foi elaborado, pela *International Copper research Development corporation*, por volta dos anos 60 do século passado. Esta resina incorpora uma mistura de vários componentes – Paraloid B44, BTA, óleo de soja, tolueno e etanol - contudo, esta mistura, por mais eficiente que seja, em relação aos outros revestimentos mencionados, acaba por ter alguns problemas como a dificuldade em se aplicar, necessitar de solventes tóxicos para se remover e, por último, ter uma durabilidade de 2-3 anos (podendo chegar aos 5 anos se se aplicar, por cima de si, uma cera microcristalina). O que faz com que, ao fim deste período, seja necessário removê-la e reaplicar uma nova camada, o que acarreta mais custos. Por essa razão, muitas vezes, esta mistura é preterida pelo Paraloid B72 e B44 [25-26]. Por sua vez, estes dois polímeros (ver anexo 2) provaram ter um bom desempenho contra a corrosão em ligas de Cu [27]. Então a questão que se impunha era: por que razão o B72 é preferencialmente mais usado em CR do que o B44? Aparentemente o B72 é mais estável quimicamente em condições normais de exposição, já o B44 forma uma camada mais dura e mais resistente à degradação dos UV e à temperatura elevada (tem T_g mais elevada que o B72), o que acaba por ser uma mais valia em países onde as temperaturas ultrapassam a temperatura de T_g do B72 (ver anexo 2). Contudo, o inconveniente de formar uma camada mais dura é que pode ser prejudicial para os objetos mais frágeis, pois se a dureza for maior que o objeto em si ou que os seus produtos de corrosão, poderá levar à sua quebra ou à desintegração da camada em contacto com o Paraloid [28]. Já a escolha do solvente, aqueles que evaporam mais depressa (como o álcool e acetona) permitem um processo de cura, mais rápido, deixando a resina mais suscetível de

desenvolver fissuras, enquanto que os solventes que têm um tempo de evaporação mais longo (como o tolueno) não permitem um tempo de cura tão rápido (pode chegar a demorar quase 1 ano) mas permitem uma boa adesão, pois a resina consegue penetrar mais fundo o que leva a que não tenha tantas fissuras no futuro. Contudo, existe um senão, os solventes de evaporação rápida, baixam a T_g das resinas, já os de evaporação lenta, sobem, então neste caso, o ideal é misturar dois solventes que consigam equilibrar o processo [29].

1.4 Ensaios eletroquímicos

Quando se fazem ensaios de eletroquímica é porque se pretende estudar a interação de duas variáveis: o efeito da corrente ou do potencial elétrico nas reações eletroquímicas [30-31], isto é, ao aplicar uma corrente elétrica e se esta for monitorizada, conseguimos perceber quais os efeitos químicos consequentes dessa passagem controlada de eletrões, de um lado ao outro. Para que essa passagem aconteça tem de existir um eletrólito (a solução ionicamente condutora a experimentar) entre elétrodos. Os elétrodos são os condutores onde ocorrem as reações eletroquímicas, sendo que este tipo de testes implica uma célula com um total de 3 elétrodos: o nosso material (eléctrodo de trabalho, WE); um eléctrodo auxiliar (eléctrodo complementar, CE), necessário à criação de um dado potencial no eléctrodo de trabalho; e um terceiro eléctrodo (eléctrodo de referência, RE) necessário para avaliar e/ou controlar o potencial no nosso material (ver figura 1.2). Os potenciais são avaliados e/ou ajustados por um potencióstato (imagem 1.2) [32-33]:

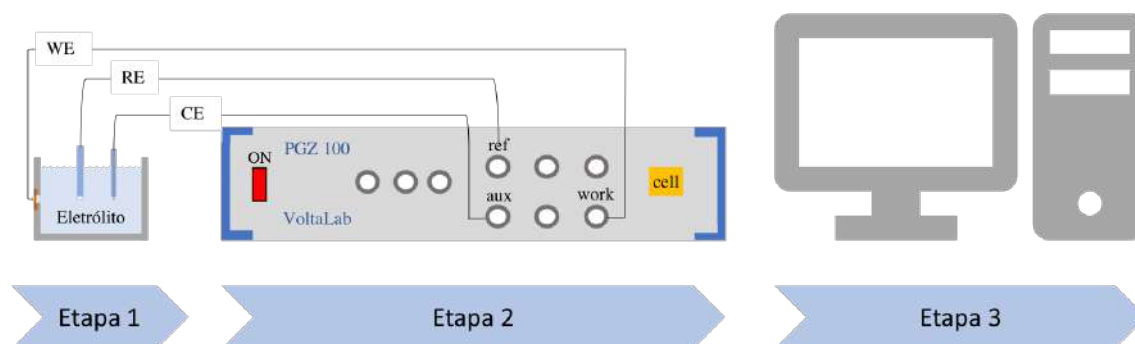


Figura 1.2 - Esquema do método de trabalho para estudos eletroquímicos, recorrendo a um potenciostato.

Este foi o tipo de equipamento usado para avaliar a cinética das reações eletroquímicas. Para os casos em estudo, o WE consistia nas chapas de Cu a avaliar; o RE foi um eléctrodo de calomelanos (Hg / Hg_2Cl_2 em solução aquosa saturada em KCl), que lhe confere um potencial de referência estável; e o CE, constituído por material inerte e condutor (fio de Pt). O potencióstato usado foi da marca VoltaLab®, modelo PGZ100. Os dados e as condições de ensaio impostas são controlados informaticamente por um programa apropriado, no presente caso, o VoltaMaster4® [32-33].

Estes equipamentos permitem uma grande variedade de testes, mas à partida, os que mais faziam sentido aplicar eram o potencial de circuito aberto (*open circuite potential*, OCP), a voltametria cíclica e impedância eletroquímica (*Electrochemical impedance spectroscopy*-EIS) [34]. Cedo,

verificou-se que os EIS, dado o elevado ruído eletroquímico observado nas amostras, não era adequado às condições de ensaio disponíveis.

Nos testes de medição de OCP, os seus resultados (valores do potencial no eletrodo de trabalho) traduzem a interação entre a interface do WE e as cargas iônicas no eletrólito, que podem ser avaliadas ao longo do tempo. Esta interação vai resultar numa variação de potencial, medida através do RE; ou seja, não se aplica aqui nenhuma corrente ou potencial (o circuito permanece aberto), não havendo qualquer perturbação externa [35]. Trata-se assim de um método não evasivo que reflete a evolução da condição corrosão/passivação no WE. Por esta razão, é fundamental iniciar qualquer estudo eletroquímico por este método, antes de avançar para outros testes que impliquem interferências, químicas ou físicas, no processo [36].

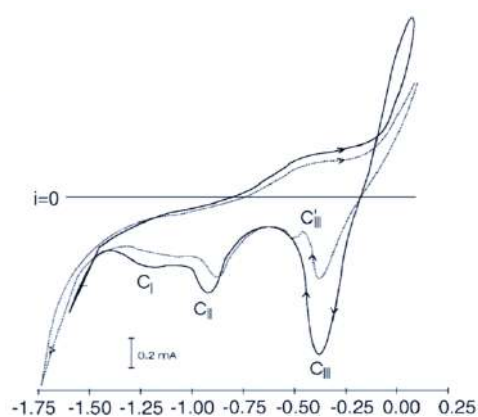


Figura 1.3 - Curva de polarização cíclica de Cu em solução de NaCl [39].

Os testes de voltametria cíclica envolvem reações RedOx (redução-oxidação) e nestes testes o que se faz é simplesmente variar o potencial entre dois valores e, frequentemente, de forma cíclica. Para valores mais positivos (superiores ao OCP), favorece-se a oxidação da mostra (ramo anódico), por outro lado, valores mais negativos (ramo catódico), obtemos a eventual redução dos produtos oxidados. Portanto, o analito, ao ser alvo de redução, vai transferir massa (carga negativa) para o eletrodo e, quando este oxida, há transferência de carga do eletrodo para o analito [37-38]. As curvas são apresentadas pela densidade de corrente (i , mA/cm²) versus potencial registado (E , V_{sce}). Em casos em que o analito é uma dada substância com vários estados de oxidação, este tipo de análise permite identificar as diferentes espécies formadas durante os ciclos de polarização. (figura 1.3) [39-40].

2 Parte experimental

2.1 Eletroquímica

2.1.1. Procedimento experimental

2.1.2.1. preparação das amostras

Uma chapa de Cu (electroliticamente pura, 99,9% wt. Cu) com espessura de 3 mm e largura de 2 cm foi cortada com uma serra elétrica para se obter diversas amostras com $2 \times 2 \times 0,3 \text{ cm}^3$. Após o corte, cada amostra foi polida, para eliminação de rebarbas numa polidora rotativa, com uma lixa de 80 mesh. O polimento foi finalizado na mesa de lixas, com uma lixa de 500 mesh, tendo aqui o cuidado de deixar todos os riscos de polimento com a mesma direção. Por fim, passou-se a amostra por água da torneira para eliminar os resíduos e seguidamente por etanol para diluição dos restos de água. A secagem final foi feita com o recurso a uma pistola de ar comprimido. Após essas operações, preparam-se as soluções com os inibidores. De acordo com o planeamento, algumas das células estavam destinadas a ter o inibidor dissolvido no eletrólito (solução aquosa salina) e outras em que este era aplicado na superfície das amostras. Por essa razão, foram necessárias diferentes preparações. Para as amostras impregnadas com o inibidor foi necessário dissolver os inibidores, e para que ambos tivessem condições iguais, usou-se etanol como solvente, preparando-se soluções com 1,5% de PMTA e 3% de BTA. Após os inibidores se dissolverem por completo, estes foram aplicados nas amostras de Cu, para tal, colocaram-se 8 ml (quantidade suficiente para cobrir as amostras) de cada solução em diferentes vidros de relógio, sendo as amostras imersas por 1 h, seguidamente, estas foram secas com a pistola de ar comprimido e colocadas em diferentes células. Para as células cujos inibidores se pretendiam dissolvidos no eletrólito, misturou-se o inibidor (pó) na solução salina com esta no interior das células, de modo a perfazer as concentrações indicadas 3% de BTA e 1,5% PMTA.

2.1.2.2. Eletrólito

Quanto ao eletrólito, este foi colocado dentro das células até uma altura definida que pudesse molhar toda a área em estudo do WE (175ml). Em todas as situações, a solução consistia em 2,5% (p/v) de NaCl dissolvido em água milipore. Periodicamente, o nível de solução era ajustado por adição de água milipore.

2.1.2.3. Equipamento

Para os ensaios de eletroquímica usaram-se células (recipientes) em acrílico, desenhadas especialmente para equipamentos que necessitem de até 3 elétrodos. Esta célula tem a vantagem de não implicar a montagem do WE em resina: expõe-se a amostra numa das paredes laterais da célula, uma região circular ($1,245 \text{ cm}^2$), selada por meio de um vedante anelar (*O-ring*). O sistema usado para todos os ensaios foi o de 3 elétrodos, sendo o WE as amostras em Cu, o CE de fio de

platina e o RE o elétrodo de calomelanos. Os ensaios foram controlados e analisados pelo potencióstato AutoLab PGZ100 da empresa Radiometer, e os dados foram analisados e apresentados através do programa VoltaMaster4®. (figura 2.1)

Ver em detalhe os materiais, reagentes, equipamento e condições de análise no anexo 3.

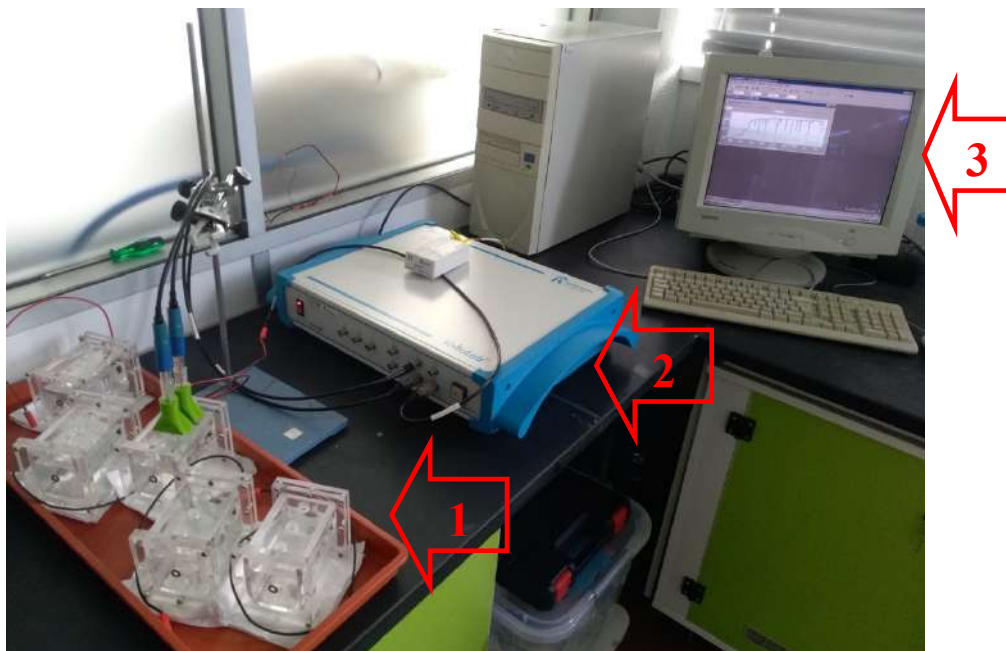


Figura 2.1 - Equipamento usado para os ensaios eletroquímicos em que na seta 1 temos as células, na seta 2 o potencióstato e na seta 3 temos a apresentação dos dados no programa VoltaMaster4®.

2.2 – Ensaio de envelhecimento

2.2.1. Preparação das amostras

Para os ensaios na câmara de corrosão cíclica, foram cortadas, com o auxílio de uma serra elétrica, 45 amostras de Cu, com dimensões $\sim 1,5 \times 2 \times 0,3 \text{ cm}^3$. Estas amostras foram posteriormente polidas com lixas de 500 mesh, sempre na mesma direção e em todas as suas faces, até serem completamente limpas de produtos de corrosão visíveis e de outros riscos. Posteriormente, estas foram identificadas por gravação, com uma ponta traçadora, passadas por água milipore, seguidamente por etanol e depois secas com uma pistola de ar comprimido. Preparadas as amostras, estas foram pesadas numa balança analítica:

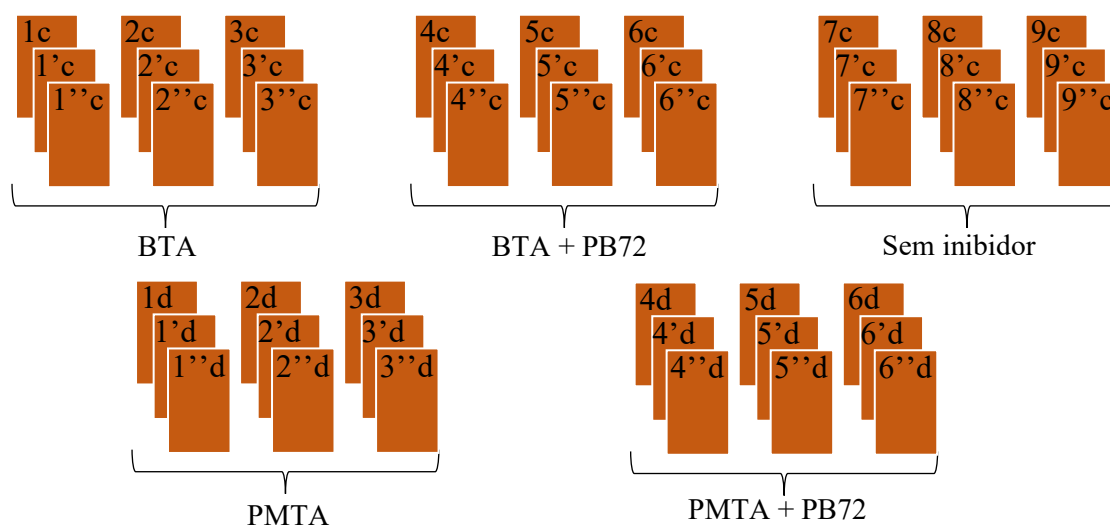


Figura 2.2 - Ilustração dos 5 sets de amostras usados para os ensaios de envelhecimento.

2.2.2. Preparação e aplicação das soluções

Previamente, a esta experiência, foram preparadas 3 soluções. Começando pela preparação das duas soluções com os inibidores (BTA e PMTA): colocou-se 100 ml de etanol em 2 frascos de vidro, num deles acrescentou-se 3 g de BTA e no outro 1,5 g de PMTA. Para a preparação dos revestimentos, foram dissolvidas 5 g de resina Paraloid B72 em 95 ml numa mistura de tolueno e acetona (1:1). Para a dissolução da resina, esta foi colocada numa meia de vidro suspensa num frasco de vidro, para receber os vapores da mistura de solventes, até à sua completa dissolução.

Antes da aplicação das soluções nas amostras, as 45 amostras foram fotografadas numa lupa binocular. Depois, dessas 45 amostras (veja-se a Figura 2.2), 18 foram imersas na solução preparada de BTA, durante 1 h, passado esse tempo, retirou-se os excessos de BTA com um cotonete embebido em etanol, sendo depois secas com a pistola de ar comprimido. Seguindo o mesmo procedimento e cuidados, 18 amostras foram revestidas com PMTA. Após isso, estas foram novamente fotografadas à lupa. Dentro das 2x18 amostras com BTA ou PMTA, em 9 de cada grupo, aplicou-se sobre a superfície já com o inibidor, 4 gotas da resina com o auxílio de uma pipeta, esperou-se 1 h, virou-se a amostra e fez-se o mesmo sobre a outra superfície, repetiu-se este processo 2 vezes para cada superfície. Deixou-se a secar durante 24 h e fotografou-se na lupa da marca leica. Para suportar as amostras na câmara, usaram-se 2 placas de vidro, desbastadas de modo a obter sulcos profundos que permitissem o posicionamento quase vertical das amostras (Figura 2.3).

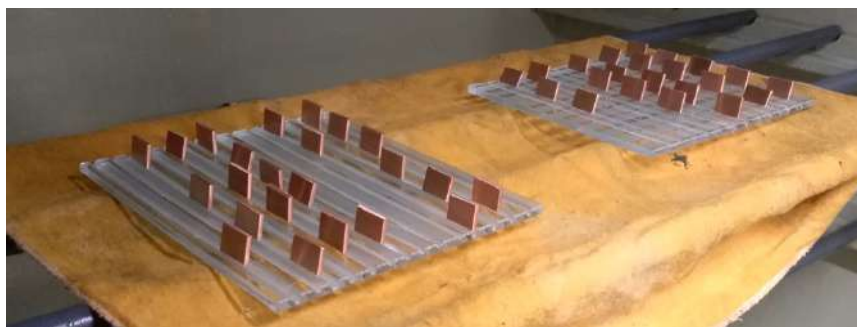


Figura 2.3 - Disposição das amostras na câmara de corrosão.

A vontade de testar inibidores e revestimentos para objetos de arte já vem de há alguns anos. Essa vontade, levou a que se criasse um projeto europeu, o qual envolveu alguns museus da Europa. Esse projeto – chamado de PROMET – tem como um dos seus objetivos testar inibidores “amigos do ambiente”, em placas de Cu, e um dos métodos de estudo propostos foram os ensaios em câmaras de corrosão. Desta feita, paralelamente aos testes eletroquímicos, também para esta dissertação foram realizados ensaios numa câmara de corrosão.

Uma das mais valias destes equipamentos é a de se puder fazer ciclos que aceleram a corrosão em que tanto se pode ter um ambiente húmido seguido de seco e ainda acrescentar um sal corrosivo, acelerando o processo de corrosão, assim, o projeto propunha uma série de condições⁶ que, em conjunto iriam dar respostas quanto ao inibidor mais eficiente para ligas de Cu.

Para o presente estudo, o objetivo seria colocar as amostras de Cu nas mesmas condições que o projeto indicava, contudo, a câmara de corrosão que nos foi cedida não conseguia controlar a temperatura nem a humidade relativa. Deste modo, tivemos de ajustar os ciclos de acordo com as especificidades do equipamento. Assim sendo, as condições possíveis foram: durante 18h as amostras ficaram a receber um nevoeiro salino (2,5% NaCl), equivalente a ~100% de HR e uma temperatura ambiente, que rondava os $25^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$, e nas 6 h seguintes, o aspersor do nevoeiro salino ficava desligado, assim gradualmente a câmara ia baixando a HR no ar - as amostras nunca ficavam totalmente secas – e a temperatura atingia $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

⁶ Cada ciclo é de 24h, em que as primeiras 16 horas teriam 90% de HR a 35°C e as últimas 8 horas teriam as condições de $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$ e 50-60% HR. As amostras teriam de ficar, pelo menos, expostas a 30 ciclos. A estas condições, os museus também poderiam optar por acrescentar uma solução com poluentes, tais como NaCl ou SO_2 .

3 Apresentação e discussão de resultados

3.1. Experiência 1 – eletroquímica

As publicações consultadas mostram que alguns autores, para realizar os testes eletroquímicos em inibidores, preferiram colocar o inibidor na solução e outros colocá-lo previamente sobre a amostra. Assim, e em primeiro lugar, decidiu-se experimentar os dois procedimentos, de modo a perceber qual o mais adequado. Para este efeito, foram usadas, para os testes, 5 células: sem inibidor (**N0**); com o inibidor BTA na amostra (**BA**); com o BTA na solução (**BS**); PMTA na amostra (**PA**); e PMTA na solução (**PS**). Com as células preparadas, fizeram-se testes de OCP durante 1 mês. Os resultados gráficos são apresentados na figura 3.1. Recorde-se, como já atrás referido que as soluções de base são salinas, com 2,5% (p/v) de NaCl.

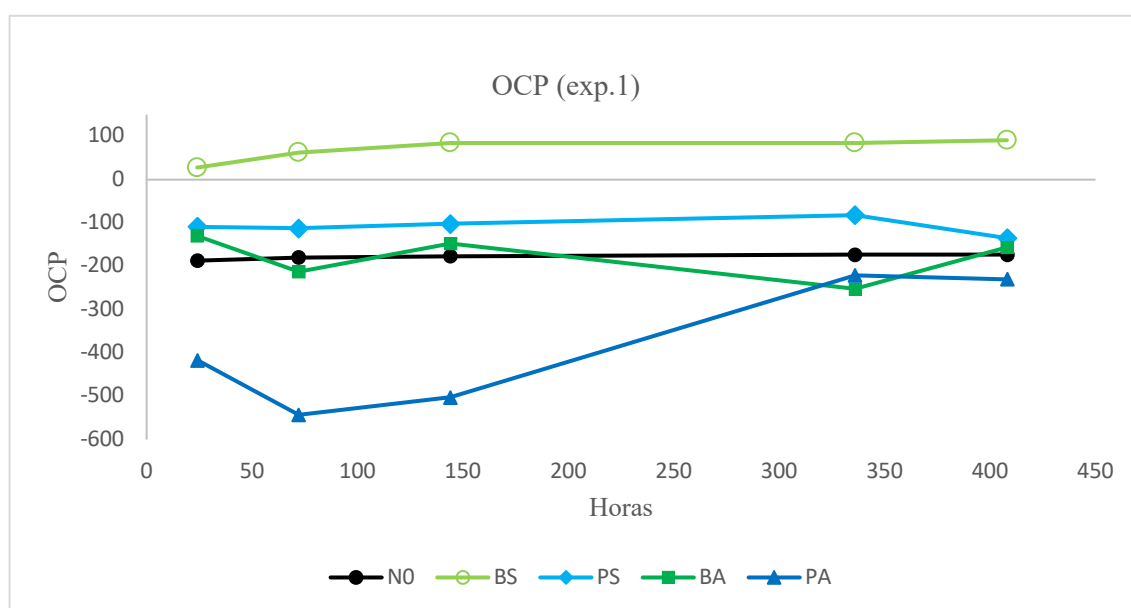


Figura 3.1 – Representação gráfica das medições do circuito de potencial aberto da experiência 1 (com início a 9 de Julho de 2019 e terminadas a 26 de Julho de 2019).

De facto, o que se observa é que quase todas as células têm tendência, ao longo do tempo, a se aproximar dos valores registados para a célula sem inibidor (**N0**). Contudo, há uma exceção, a célula BS não seguiu esta tendência: inicia-se com valores mais positivos, aumenta gradualmente o potencial e estabiliza ao longo do tempo, sem nunca baixar o potencial. Já o PMTA, tanto com o inibidor na amostra (**PA**), como na solução (**PS**), a tendência é para convergir para valores relativamente próximos dos da célula de referência (**N0**) e de todas, a célula PA é a que apresenta um comportamento mais irregular.

Algumas interpretações quanto à ação dos inibidores podem já ser avançadas. A amostra BS sugere uma ação de passivação (valores de OCP relativamente estáveis e mais positivos, ou seja, com um comportamento típico de um inibidor anódico). Nas restantes amostras, o comportamento tende a aproximar-se da amostra sem inibidor (**N0**): o que sugere que o inibidor apresenta um comportamento misto ou que deixou de atuar. Comparativamente com o BS, o comportamento

do BA pode ser explicado pela rápida dissolução deste na solução, reduzindo, por diluição o seu efeito. Comparativamente com o PS, o comportamento do PA pode ser explicado por uma eventual degradação deste sobre o metal num meio com cloretos, reduzindo a sua ação protetora.

Comparando a ação dos inibidores em solução (BS e PS), com os previamente aplicados nas amostras (BA e PA), observa-se que a ação dos inibidores em solução é a mais eficaz: nos inibidores aplicados sobre a amostra, as evidências sugerem que estes, rapidamente, se esgotam por diluição ou se degradam, não permitindo avaliar a sua ação a curto ou médio prazo. Assim, conclui-se que, para futuros testes eletroquímicos, é preferível a aplicação, por diluição, do inibidor na solução a testar.

Após os resultados obtidos, tentou-se perceber qual das 4 células contendo inibidores, estariam a ter maior ou menor dissolução do metal. Para isso, recorreu-se à técnica de espectroscopia de massa por plasma acoplado (ICP-MS), a qual poderia dar uma resposta quanto à concentração de cobre transferido para a solução (eletrólito) em cada uma das células, após terminados os ensaios. Os resultados estão apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Valores da concentração de iões de Cu obtidos para a célula sem inibidor (N0), célula com inibidor BTA na solução (BS), na amostra (BA), inibidor PMTA na solução (PS), na amostra (PA) e na amostra padrão, correspondente à água salina usada como eletrólito.

ICP-MS	Conc. (mg/L) Cu
N0	0,188
H ₂ O	0,010
BS	0,009
BA	0,014
PS	0,014
PA	0,005

Como era esperado, a célula sem inibidor apresenta uma maior dissolução do metal, ou seja, maior oxidação com lixiviação de iões Cu para o eletrólito. Por sua vez, as células com inibidores bloqueiam, pelo menos parcialmente, a lixiviação do metal (valores mais baixos de concentração de iões Cu). Quanto à diferenciação entre os inibidores, observa-se que o PA é o que está a impedir mais a “dissolução” do cobre, reforçando a teoria de que este inibidor poderá ser um inibidor que atua mais na ação física do que um inibidor químico, ou seja, está a manter uma barreira entre o metal e o eletrólito. Por sua vez, o BA, mostrou-se menos eficiente, a par com PS, pois ambos foram os que menos protegeram a amostra. Os resultados do BA estão em consonância com a interpretação feita nos resultados de OCP. Quanto ao PA, assinala-se que o PMTA, apresenta uma

não tão baixa solubilidade em água, e talvez seja essa a razão para justificar os resultados obtidos, contudo, a quantidade de inibidor aplicada acabará por dissolver-se significativamente no eletrólito da célula, o que deverá reduzir o seu efeito protetor a médio prazo.

Para dar como concluído este primeiro conjunto de testes eletroquímicos, fizeram-se ensaios de voltametria por varrimento linear para valores abaixo dos respectivos OCPs (ramos catódicos) nas amostras experimentadas. Estes ensaios (ver figura 3.2) permitem ver quais destas amostras passavam (por oxidação). Em primeiro lugar, todos os ensaios destas células mostram que as curvas se desenvolveram para densidades de corrente negativas (presença de iões na solução em redução), sendo a da célula sem inibidores (N0), tal como esperado, a que apresenta valores de corrente mais negativos. Para os iões em solução, a cinética de redução é sobretudo controlada por um processo de ativação, aumentando, por valores negativos, a densidade de corrente com o potencial e o tempo. A interpretação destes resultados é complexa, pois envolve fatores de polarização diferenciados, dado as amostras superficialmente estarem alteradas de modo distinto. Contudo, o único caso em que é clara uma redução de uma camada oxidada (finita) é na célula com BTA na solução (BS). Aqui, a curva de polarização catódica mostra um ligeiro pico catódico (negativo) associado a essa redução. Ou seja, a quantidade de BTA foi suficiente para conseguir reduzir os produtos de corrosão do cobre existentes na amostra que antes tornavam a superfície mais passiva: tal informação é dada pela curva traçada que baixa mais rapidamente a corrente ao se reduzir o potencial, mas que a certa altura esta volta a subir, por esgotamento do óxido, desenhando um pico invertido. Daqui, conclui-se que houve redução de espécies de cobre, Cu[II] ou Cu[I], de um produto de oxidação (não solúvel) para Cu metálico. Em resumo, os resultados desta experiência mostram que, em todos os casos, a presença dos inibidores foi benéfica, mas sobretudo que a ação protetora do BTA poderá dever-se a um efeito de passivação por oxidação (inibidor com forte efeito anódico).

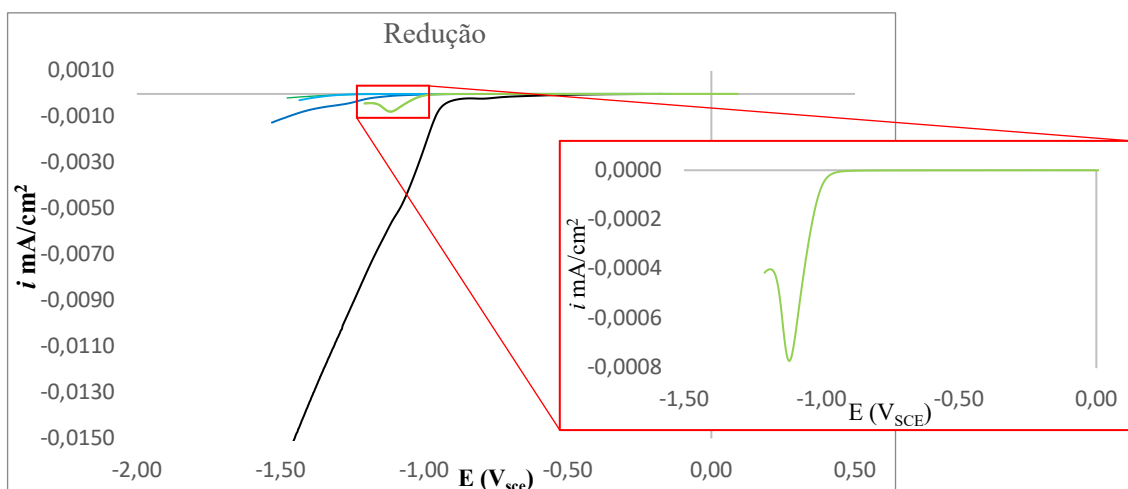







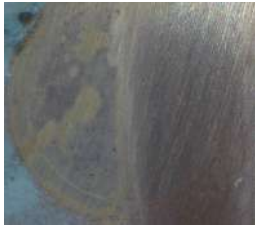




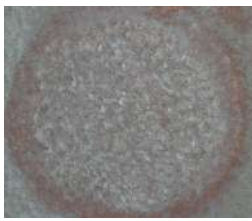




Figura 3.2 – Voltametria de varrimento do ramo catódico das amostras com BTA na amostra (verde escuro), BTA na solução (verde claro), PMTA na amostra (azul escuro), PMTA na solução (azul claro) e célula sem inibidor (preto).

Terminadas estas experiências, as amostras foram limpas com água milipore e secas com uma pistola de ar comprimido para assim serem fotografadas, macroscopicamente, e à lupa.

Em primeiro lugar, pela observação dessas imagens (ver tabela 3.2), percebe-se que, com exceção das amostras revestidas com um inibidor (BA e PA), todas apresentam corrosão na região de contacto com o vedante (O-ring), mostrando que os inibidores em solução não conseguiram impedir a ação dos cloretos por concentração na interface metal/vedante: houve aqui corrosão intersticial. A corrosão intersticial, também designada por corrosão em fendas ou sob depósitos, desenvolve-se em regiões em que a solução permanece relativamente estagnada, levando a um incremento em iões Cl^- e à redução local do pH (região mais ácida), condições que incrementam uma corrosão localizada.

Ignorando a corrosão intersticial, a amostra sem inibidor (**N0**), como era de esperar, é que aparenta uma corrosão mais intensa (superfície mais escurecida), e mesmo após limpeza de metade da área exposta (com um cotonete embebido em etanol), o aspeto escurecido permanece (associado a uma degradação mais acentuada). Quanto à amostra **BS**, esta é a que apresenta um melhor aspeto, pois a superfície original (riscos criados com o polimento prévio) ainda se conserva, além disso, a tonalidade da superfície exposta à solução é muito semelhante à original (comparar com as regiões vizinhas não expostas), mostrando que o inibidor foi relativamente eficiente. Acrescente-se, que para esta amostra não há diferenças significativas entre a área limpa e a não limpa. Já a amostra **PS**, antes da limpeza apresentava sobre si uma camada uniforme esbranquiçada, que se atribuíram a restos de PMTA, mas que se removem facilmente por limpeza; no entanto, esta evidenciou sob essa camada uma superfície menos brilhante (provavelmente devido a uma maior dissolução do metal, que se traduz numa perda de brilho por aumento de microrugosidades). Já a amostra **BA** apresenta manchas mais claras, que aqui também se atribuíram a restos de inibidor, mas que se eliminam após limpeza; no entanto, permanece nesta, tal como na amostra PS, um tom menos brilhante (associado aqui também a uma maior dissolução do metal). Por outro lado, a amostra **PA**, que também apresenta restos de inibidor é, após limpeza, de entre todas as amostras com inibidores, aquela que aparentou uma maior perda de brilho. É também importante salientar aqui que o PMTA, mesmo quando em solução, precipita sobre o cobre, alterando o seu aspeto (material fica esbranquiçado).

Tabela 3.2 - Imagens retiradas às 5 amostras durante a experiência (fotografia de telemóvel), após redução (Lupa) e após limpeza de metade da amostra (Lupa).

	Durante experiência	Após redução	Após limpeza de Metade da amostra
No			
BA			
BS			
PA			
PS			

3.2. Experiência 2 - eletroquímica

Com a experiência 1, mostrou-se que aplicar os inibidores sobre as amostras, em testes eletroquímicos, não era o procedimento mais indicado, assim, decidiu-se aqui fazer mais um conjunto desses testes, aplicando os inibidores apenas na solução (eletrólito) e para tempos de imersão mais longos (100 dias). Para esse efeito, usaram-se 5 células: uma sem inibidor (N04); 2 com 1,5% (p/v) de PMTA na solução (P5, P6); e duas com 3% (p/v) de BTA na solução (B1, B2). Como antes, acompanhou-se esta evolução com medições periódicas dos OCPs (Figura 3.3):

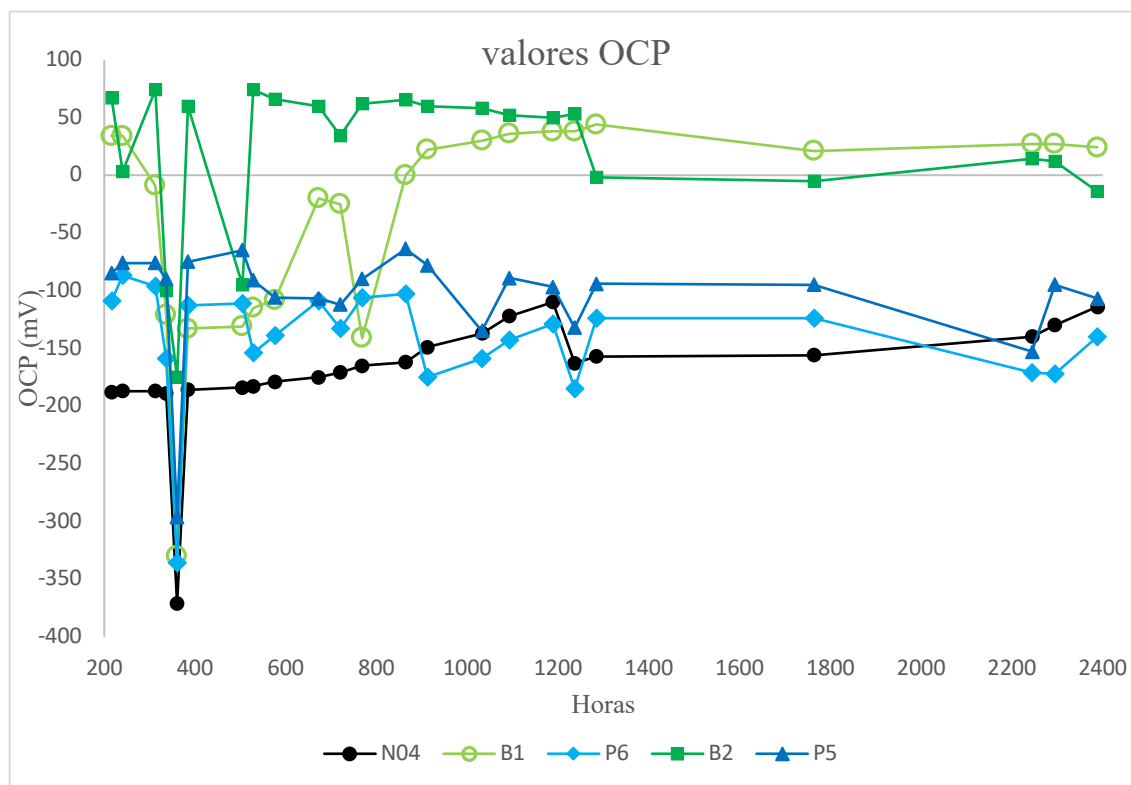


Figura 3.3 – Representação gráfica das medições de OCP da experiência 2 (com início a 7 de Novembro de 2019 e terminadas a 4 de Fevereiro de 2020).

Seguindo a mesma tendência da experiência 1, as amostras sujeitas à solução com BTA apresentam valores mais positivos (comportamento mais nobre), relativamente às de PMTA. No entanto, uma característica interessante destes gráficos, a possibilidade de ver dois momentos distintos: no primeiro momento (por exemplo, < 1000h para a célula B1), os valores de OCP (valores médios para um período de aquisição médio de 1 h) oscilaram bastante. Este comportamento irregular, dado não ter sido observado na experiência 1, não era espectável (todo o procedimento e químicos usados foram os mesmos), a única diferença significativa que pode ser atribuída é nas condições ambientais em que as células permaneceram. Não havendo registos das variações diárias de temperatura e humidade relativa (HR), podemos, no entanto, assinalar que, entre experiências, os valores médios destes parâmetros variaram: $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (HR=40%) para $16^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ (HR=70%±20%). Esta diferença de temperaturas poderá ter retardado a cinética da ação dos inibidores no 2º conjunto de experiências. Para o segundo momento (> 12 84h) vemos

que os valores de OCP tenderam a estabilizar, sendo já mais lineares, o que significa que as amostras já desenvolveram uma camada de passivação (proteção) mais eficaz.

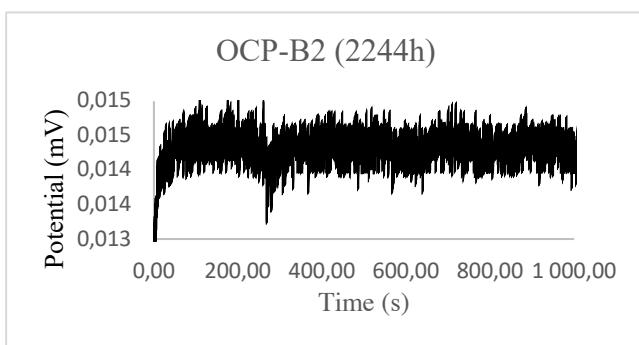


Figura 3.4 - OCP da célula B2, às 2244 horas.

Por outro lado, e de uma forma geral, durante o período de aquisição, - conseguem-se valores de OCP com evoluções regulares para as células com BTA, estabilizando estes rapidamente (ver figura 3.4) e sem grandes perturbações ($<0,001$ mV). Já nas células com PMTA, a tendência durante o período de aquisição é de maiores

irregularidades no potencial. Na figura 3.5. é bem visível esse comportamento, se inicialmente obtemos uma medição linear e sem perturbações, à medida que as medições avançam, tornam-se cada vez mais frequentes as oscilações abruptas (quedas) de potencial, sendo estas também mais significativas. Este comportamento, apenas foi observado nas células com PMTA, e poderá ser explicado pelo desenvolvimento de corrosões mais localizadas. Estes saltos nas medições de potencial, foram estudados por diversos investigadores que os associaram a desenvolvimentos particulares de corrosão por picadas [41].

Quando se dá início a uma picada, há uma queda rápida de potencial, tal como observamos na figura 3.5 às 312 h e 336 h e quando esta estabiliza (por exemplo, por ação do inibidor) os valores voltam a ficar regulares [41]. Ora a corrosão intersticial (já observada nas amostras da experiência 1) atua segundo os mesmos mecanismos da corrosão por picadas.

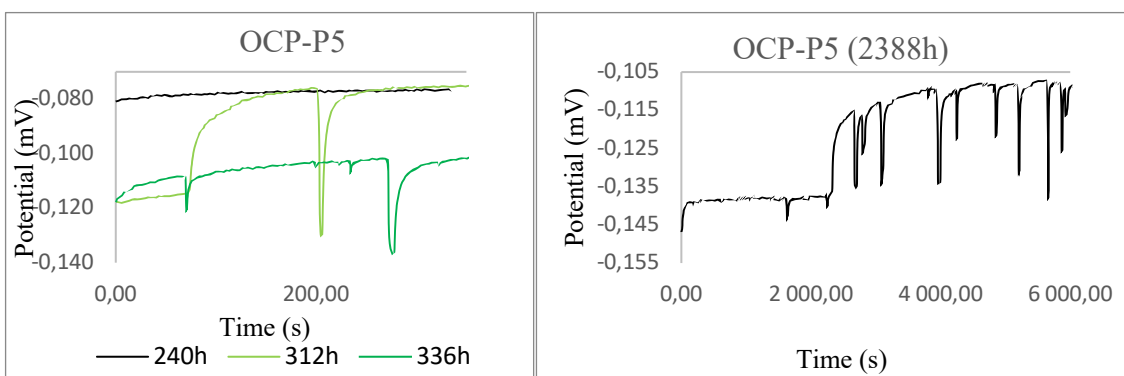


Figura 3.5 – O gráfico da esquerda apresenta as medições de OCP da célula P5 às 240, 312 e 336 horas e o da direita mostra a medição de às 2388h na mesma célula.

3.2.1. Análise às células N04, B2 e P5

Finalizados os ensaios eletroquímicos, as amostras das células N04, B2 e P5, foram lavadas com esguicho de água milipore e secas com ar comprimido. As imagens então obtidas, aparentemente, mostram três amostras com aspeto global muito parecido, com mais ou menos produtos de corrosão(?), mas não havendo nenhuma que se demarque das demais. Um aspeto interessante e transversal a todas as amostras é o facto da corrosão ser mais evidente na zona que esteve em contacto com o vedante do que na área que apenas esteve em contacto fácil com o eletrólito, incluindo na amostra que não tinha inibidor (figura 3.6), bem como o surgimento de pontos de corrosão(?) que parecem começar junto da fronteira com o vedante.

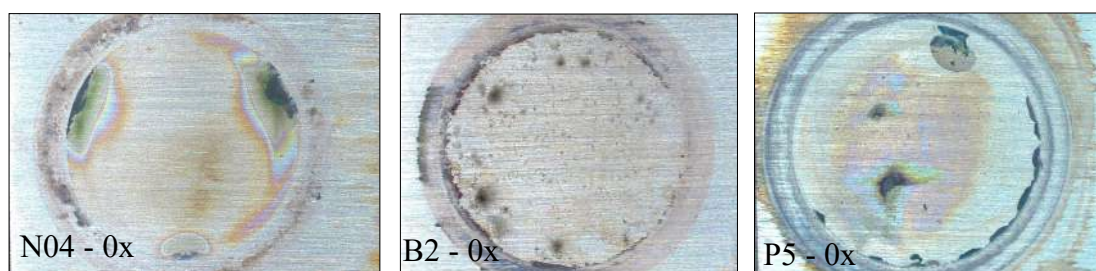


Figura 3.6 – Imagens tiradas na lupa das amostras sem inibidor (N04), com BTA (B2) e com PMTA (P5).

Não tendo chegado a uma melhor diferenciação por observação à lupa, passou-se a observações por microscopia ótica. Aqui conseguiu-se ver, em observações sob campo claro (BF), que as 3 amostras apresentam pequenos pontos escuros, inicialmente atribuídos a picadas de corrosão, estando na amostra P5 estes em maior número que na amostra B2. Já a amostra N04, para além desses pontos escuros, também apresentou regiões com verdetes tal como se pode ver na imagem 3.7.

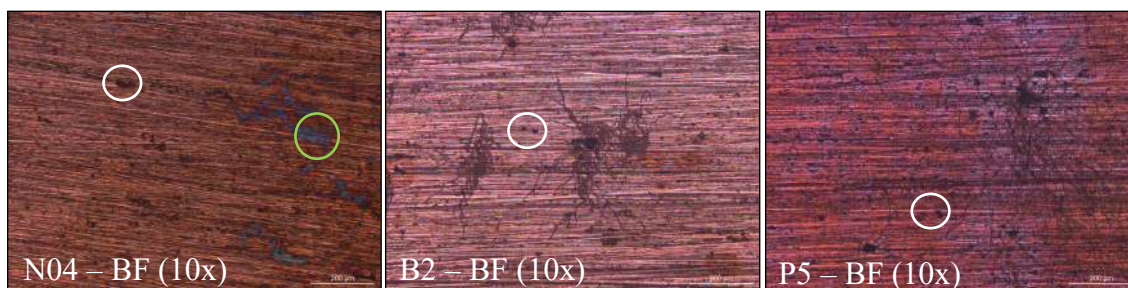


Figura 3.7 - Fotografias OM - BF das amostras sem inibidor (N04), com BTA (B2) e com PMTA (P5) onde se pode ver, rodeado a branco, a corrosão por picada e a verde os verdetes.

Já em microscopia sob luz polarizada (PL), tentou-se perceber se existiam locais vermelhos brilhantes, estes estão, normalmente, associados à presença de cuprite e, tal como se pode ver na imagem 3.8, todas as amostras apresentam pequenas regiões avermelhadas, ou seja, todas formaram localmente alguma cuprite, com especial incidência na amostra N04. Já a amostra B2 é a que aparentemente tem menos cuprite. Na P5 consegue-se ver um grande número de pontos vermelhos, mais pequenos que na amostra B2, mas em muito maior número, inclusivamente, também ao longo de alguns riscos de polimento. Outro facto curioso, que se pode visualizar nestas

imagens, é a presença de uns conjuntos de filamentos, observáveis apenas nas amostras imersas nas soluções com inibidores, o que sugere tratar-se de vestígios de BTA ou PMTA. Assim sendo, qualquer hipótese deixada em aberto sobre um possível esgotamento dos inibidores nos ensaios de OCP, ficou aqui excluída.

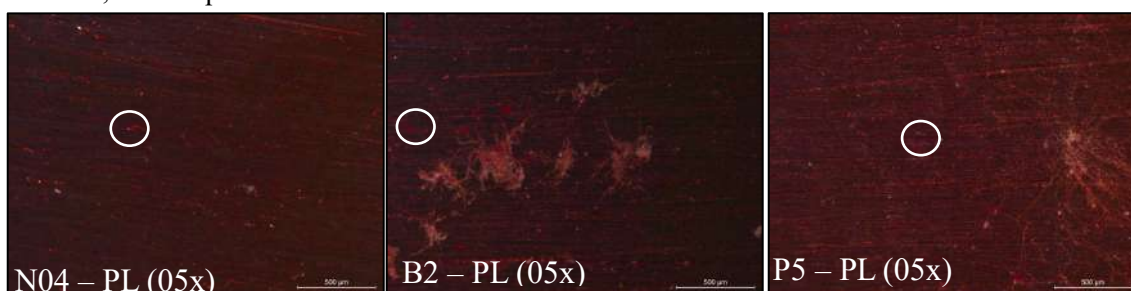


Figura 3.8 - Fotografias OM - PL das amostras N04, B2 e P5.

Dada a presença dessas substâncias e dos tais pontos escuros, decidiu-se fazer uma limpeza dessas superfícies com um cotonete embebido em álcool, seguida de um banho de acetona em ultra-sons para remover os produtos mais aderentes, incluindo impurezas e sais precipitados. Na figura 3.9 (imagens à lupa), vemos que o aspeto das amostras sujeitas a inibidores foram as que mais melhoraram com a limpeza: na B2, as manchas negras foram removidas, podendo indicar que se tratava de restos de inibidor, já na amostra P5 foi removida a iridescência anteriormente observada. Mas microscopicamente, qual será o resultado na superfície?

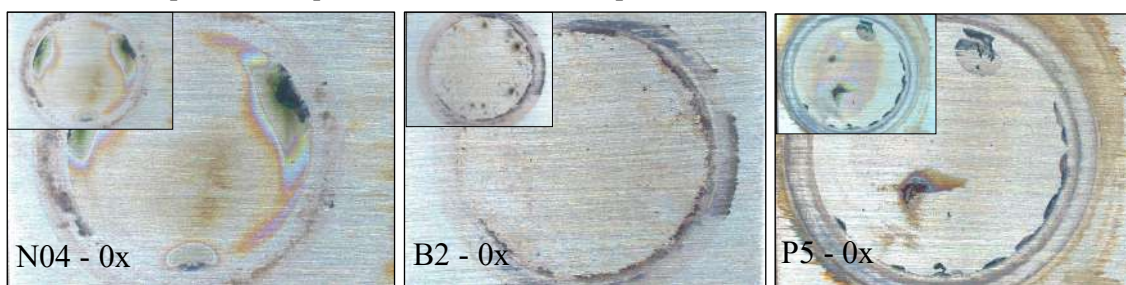


Figura 3.9 - fotografias lupa do antes do banho de ultra-sons (canto superior esquerdo) e do após o banho (em grande) das 3 amostras em estudo.

Por microscopia ótica (figura 3.10), verifica-se que os riscos do polimento ainda se observam, mais ou menos continuamente, em todas as amostras. Numa observação mais cuidada, vê-se que os riscos de polimento na amostra N04 estão mais irregulares e claramente mais atacados; e que, comparativamente, a amostra P5 apresenta mais irregularidades a acompanhar os riscos que a amostra B2. Sendo assim a amostra sujeita ao BTA é a mais “limpa” (superfície menos perturbada).

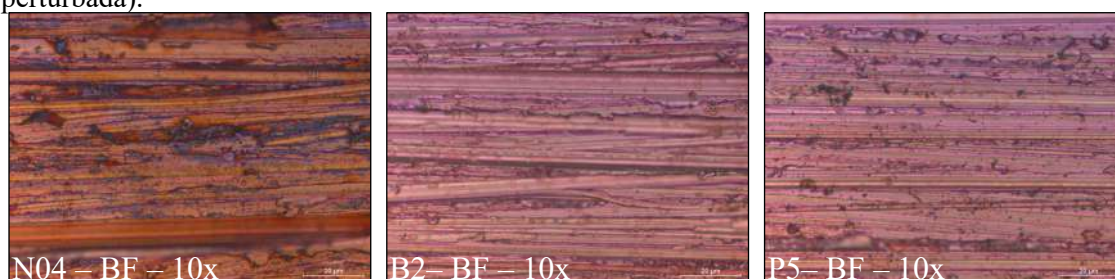


Figura 3.10 - Fotografias OM-BF das amostras em estudo.

Por outro lado, em microscopia eletrônica de varrimento (SEM) por elétrons secundários (SE) (imagem 3.11), conclui-se por uma melhor continuidade dos riscos nas amostras sobre a ação dos inibidores. Comparando, agora, as imagens para as amostras B2 e P5, observa-se que a amostra que conservou os bordos dos riscos mais regulares é a amostra B2 (sujeita à inibição por BTA), ou seja, a menos atacada (microscopicamente menos rugosa).

Sendo assim, a célula com o BTA é a que apresentou melhores resultados, no entanto, convém não esquecer que em todas as amostras houve uma especial incidência de corrosão intersticial na interface metal/vedante. As observações realizadas (veja-se, por exemplo, a figura 3.9) permitem inferir que a amostra B2 é a que apresenta uma corrosão intersticial menos significativa: menos profunda.

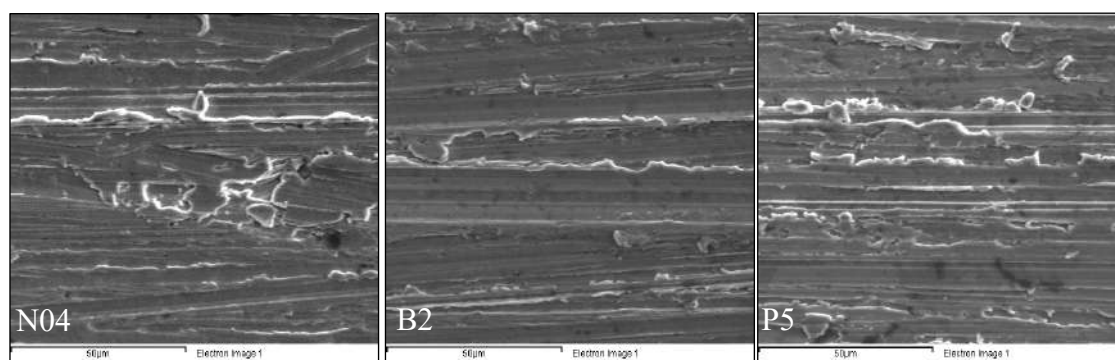


Figura 3.11 - Imagens SEM-SE

3.2.2. Análise às células B1 e P6

Desta experiência (5 amostras iniciais), sobraram ainda duas amostras destinadas a testes complementares de voltametria em redor do OCP. Sendo assim, à célula B1 (com BTA) e à célula P6 (com PMTA) foi acrescentado mais 10% de inibidor, para melhor estabilizar os valores de OCP em cada célula, e deixou-se a atuar durante mais 1 semana. Passado esse tempo, e após os valores de OCP's voltarem a estabilizar, tentou-se fazer testes de voltametria cíclica. Estes tinham o intuito de determinar os valores de i_{corr} (valor particular para avaliar as velocidades de corrosão no meio) em cada uma das condições. Contudo, as duas amostras, devido ao seu elevado nível de passivação, conduziam a valores de correntes muito baixos e também irregulares (provavelmente associados à corrosão intersticial desenvolvida), inviabilizando esses ensaios, sendo essa intenção abandonada.

Em alternativa, optou-se por uma voltametria linear no ramo catódico. Assim sendo, e observando os resultados (figura 3.12), verificou-se que a amostra da célula P6 é a que apresentou uma maior quantidade de material reduzido (pico mais largo e pronunciado). Isto significa que a amostra da célula P6 oxidou mais que a da célula B1. Portanto, segundo estes testes eletroquímicos, o inibidor BTA foi mais eficiente que o PMTA, mesmo para os tempos mais longos de exposição aos cloretos, conseguindo proteger melhor as amostras (amostras com melhor aspeto superficial), e

com uma passivação mais reduzida (suficientemente capaz e com menor impacto na superfície). Ou seja, o BTA foi, pelo menos para as condições testadas, o inibidor mais eficaz.

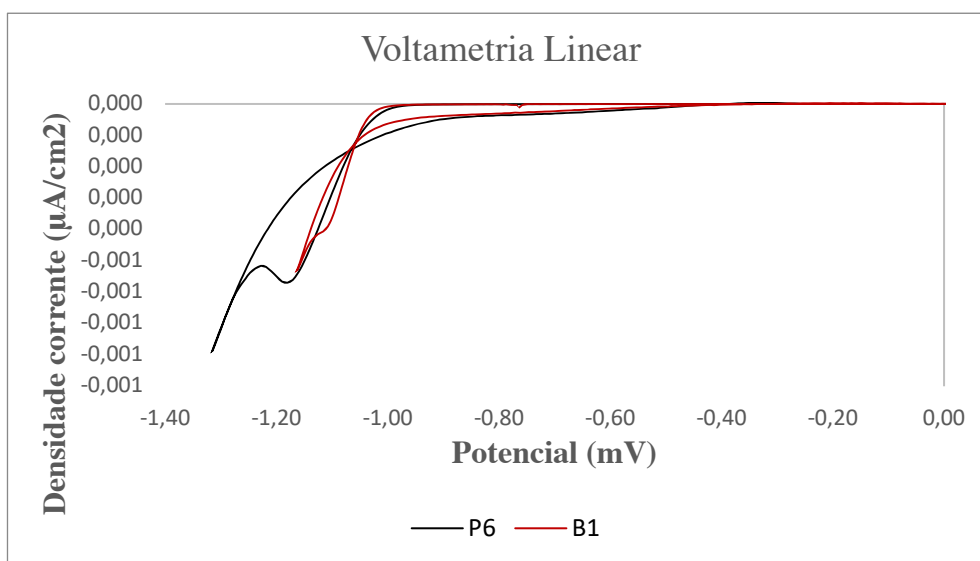


Figura 3.12 - Voltametria linear aplicada nas células B1 e P6.

3.3. Testes na câmara de corrosão

As 45 amostras, para os testes da câmara de corrosão, foram pesadas na balança analítica e no dia 9 de outubro de 2019 entraram na câmara de corrosão para regularmente serem retiradas amostras das 3 condições (o primeiro conjunto saiu após 15 dias, o segundo após 1 mês e o terceiro após 2 meses). À medida que as amostras eram retiradas, estas eram pesadas e colocadas dentro de sacos com sílica gel para absorver a humidade e, de seguida, conservadas num frigorífico para bloquear a corrosão.

Após uma semana do início dos testes, os inibidores mostravam um bom desempenho, pois












Figura 3.13 - Aparecimento de verdetes nas amostras sem inibidor.

conseguiam manter as amostras sem produtos de corrosão, já as sem inibidor começavam a ceder ao ambiente corrosivo. Nos bordos horizontais, tanto na parte de baixo da amostra que estava em contacto com a base como no topo, estas começavam já a exibir alguma formação de verdetes

(Figura 3.13). Este aparente bom desempenho dos inibidores, não durou muito, pois passados 15 dias, as amostras com BTA apresentavam umas manchas verdes, enquanto que as amostras com PMTA aparentavam uma superfície com brilho e cor característica do Cu. Para se perceber melhor qual teria sido o comportamento destas amostras, optou-se por fazer uma limpeza das amostras com água milipore – água com baixíssima quantidade de sais e assim conseguir extrair com maior eficiência os sais que pudessem ter permanecido nas amostras. Para esse fim, as amostras ficaram durante 15 minutos num banho com água milipore e posteriormente foram secas com ar

comprimido, e o que se observou é que ambas tinham ganho camadas de corrosão, também se confirmou que, a amostra com PMTA é a que apresentava a superfície mais bem preservada (ver tabela 3.3).










Tabela 3.3 - Imagens retiradas na lupa, após aplicar o inibidor e após polimento (para a amostra sem inibidor), depois de 15 dias na câmara de corrosão e após limpeza com água milipore. As amostras selecionadas foram escolhidas por serem as mais representativas tendo em conta o conjunto total.

Amostra	Após aplicar inibidor/polimento	Após 15 dias na C.C.	Após limpeza
Sem inibidor			
BTA			
PMTA			

Passado 1 mês, a evolução foi significativa na amostra sem inibidor, algo que não se verificou nas amostras com inibidor. Enquanto que as amostras sem inibidor já apresentavam toda a superfície coberta com cuprite e algumas zonas manchadas com verdetes e que se destacavam com facilidade, as amostras com os inibidores, aparentemente, estavam a conservar os anteriores resultados. Embora, a superfície de ambas estivesse um pouco mais escurecida, o aparecimento de verdetes não se registou em nenhuma delas, a não ser na zona em contacto com a base (zona de acumulação). Estas experiências permitiram mostrar um comportamento diferenciado entre as amostras com os dois inibidores: enquanto que a amostra com PMTA, após a limpeza, ainda apresentava algumas manchas brancas, as amostras sem BTA, após a limpeza, não se apresentam manchadas: indicação que o BTA sobre a amostra praticamente se esgotou (dissolveu). Este comportamento já se tinha sucedido com as amostras de PMTA 15 dias na C.C., tal como nas amostras com PMTA sujeitas a ensaios de eletroquímicos, que também apresentavam uma superfície com manchas brancas. Este inibidor já havia apresentado alguns comportamentos que indicavam que, este atua como barreira física (não sendo um inibidor com forte ação química), sendo o que aqui se poderá estar a destacar é esse desempenho. Após impregnar as amostras com o inibidor, a todas estas foi retirado aquilo que se entendeu como excesso de inibidor, assim, o

que poderá ter sucedido com a amostra com PMTA é que o inibidor que conseguiu penetrar mais profundamente na superfície da amostra foi, gradualmente, migrando para regiões mais expostas, acabando um parte deste por se fixar na superfície. (ver tabela 3.4).










Tabela 3.4 – Imagens retiradas na Lupa das amostras após aplicar o inibidor e após polimento (para a amostra sem inibidor), depois de 1 mês na câmara de corrosão e após limpeza com água milipore. As amostras selecionadas foram escolhidas por serem as mais representativas tendo em conta o conjunto total.

Amostra	Após aplicar inibidor/polimento	Após 1 mês na C.C.	Após limpeza
Sem inibidor			
BTA			
PMTA			

No final da experiência, após os 2 meses, tudo indicava que os inibidores estavam a deixar de atuar. A superfície das amostras com BTA encontram-se praticamente todas revestidas de produtos de corrosão. A orientação das amostras – com ligeira inclinação – estava descrita no projeto PROMET como sendo a melhor solução para não acumular água na superfície, contudo, a inclinação poderá ter promovido o escoamento dos inibidores pois a orientação dos produtos de corrosão indicam que estes se começaram a formar no topo da amostra, tal como se pode ver na tabela 3.5, e tendem a escorrer ao longo da amostra. A mesma situação pode ser vista nas amostras com PMTA pois a formação de produtos de corrosão inicia-se na parte de cima das amostras e começa a expandir-se para baixo, contudo, as amostras com este inibidor foram as que apresentaram melhores resultados visuais. A corrosão atacou a amostra, mas o inibidor ainda estava, parcialmente, a atuar no final dos 2 meses. Sabe-se que o inibidor PMTA é pouco solúvel em água e, talvez seja essa a explicação do comportamento deste inibidor nas amostras: isto é, este poderá ter mais afinidade pela superfície metálica (o que se confirma pela observação das amostras testadas nos ensaios eletroquímicos com o PMTA em solução) impedindo o contacto entre esta e a água. Por sua vez, o BTA é mais solúvel em água, e, provavelmente, a ação permanente de molhagem (pulverização) das amostras pode ter acelerado mais rapidamente a

remoção deste inibidor da amostra, e assim se explicar o seu fraco desempenho nestas condições. Contudo, é de ressaltar que as amostras sem inibidor, aparentemente, acabaram por apresentar melhores resultados que as amostras com BTA, provavelmente ao desenvolver regiões anódicas e catódicas (em que ainda permanecia algum inibidor na superfície) incrementando-se assim mecanismos de corrosão galvânica! A conclusão destes ensaios (com escorrimentos de água sobre amostra), é que estes testam mais a solubilidade dos inibidores que a sua ação química, quando são aplicados simplesmente sobre a superfície⁷.

Tabela 3.5 – Imagens, retiradas na Lupa, das amostras após aplicar o inibidor e após polimento (para a amostra sem inibidor), depois de 2 meses na câmara de corrosão e após limpeza com água milipore. As amostras selecionadas foram escolhidas por serem as mais representativas tendo em conta ao conjunto total.

Amostra	Após aplicar inibidor/polimento	Após 2 meses na C.C.	Após limpeza
Sem inibidor			
BTA			
PMTA			

Um dos problemas que a corrosão acarreta é a perda de peso em metal. Quando uma amostra apresenta produtos de corrosão, esta tende a perder ou ganhar peso, consoante os produtos de corrosão são mais ou menos solúveis, assim, decidiu-se pesar todas as amostras antes e imediatamente após saírem da câmara de corrosão. No entanto, os resultados nem sequer são regulares entre amostras com o mesmo inibidor, além disso, as variações de peso foram muito baixas, na ordem das milésimas (valores que estão na margem de erro da balança) e, por isso, não se conseguiu aqui retirar qualquer conclusão). Por esta ordem de valores, também se conclui que

⁷ As amostras com Pb72 não obtiveram nenhuma alteração ao longo dos 2 meses, pelo que, optou-se por não apresentar as imagens na discussão dos resultados, contudo, pode ver-se as imagens no anexo V.

qualquer limpeza por decapagem química dos produtos de corrosão deverá ser ineficaz para uma avaliação da perda em metal (tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Resultado da média de perda de peso (em gramas) das amostras antes e após entrar na câmara de corrosão. (ver valores das pesagens no anexo VI).

Tratamento	Amostra 15 dias	Variações de peso	Amostra 1 mês	Variações de peso	Amostra 2 meses	Variações de peso
Sem inibidor	7C	-0,00180	7°C	0,00050	7''C	0,00085
	8C	0,00000	8°C	-0,00010	8''C	-0,00224
	9C	0,00000	9°C	-0,00076	9''C	-0,00300
BTA	1C	-0,00034	1°C	-0,00002	1''C	0,00050
	2C	-0,00044	2°C	0,00047	2''C	-0,00057
	3C	-0,00021	3°C	-0,00030	3''C	-0,00474
PMTA	1D	0,00020	1'D	-0,00007	1''D	-0,00039
	2D	0,00016	2'D	0,00023	2''D	-0,00030
	3D	0,00027	3'D	0,00044	3''D	-0,00077
BTA+Pb72	4C	-0,00057	4°C	-0,00063	4''C	-0,00067
	5C	-0,00042	5°C	-0,00044	5''C	-0,00049
	6C	-0,00753	6°C	-0,00072	6''C	-0,00054
PMTA+Pb72	4D	-0,00040	4'D	-0,00095	4''D	-0,00106
	5D	-0,00027	5'D	-0,00054	5''D	-0,00133
	6D	-0,00004	6'D	-0,00083	6''D	-0,00056

4 Conclusões

Uma das grandes questões que cedo se colocou foi: qual a razão de muitos artigos científicos referenciarem o PMTA como um melhor inibidor de corrosão que o BTA, quando este último continua a ser o mais utilizado pelos conservadores? As razões que apontamos nesses artigos, para essa afirmação que nos parece precipitada sobre a eficácia do PMTA, são diversas, entre elas: 1) os testes, por estes efetuados, envolveram curtos tempos de análise, 2) não eram, na nossa opinião, os mais adequados, nomeadamente, quando se preferia a impregnação direta de inibidor sobre a amostra, 3) ignoraram o aspeto que o próprio inibidor causa na superfície da amostra e, talvez não o menos importante, 4) a ânsia de arranjar um substituto para o BTA.

Muitos grupos de investigação recorreram a técnicas eletroquímicas envolvendo tempos muito curtos de ensaio após a montagem da célula (inferior a 1 hora). Ora, esse curto tempo de ação não basta para testar a eficácia de um inibidor, substância que se pretende que proteja os objetos por alguns anos.

Os testes eletroquímicos aqui realizados, por medição dos OCPs, mostraram que, no mínimo, era necessário 1 mês para estabilizar quimicamente o sistema. De facto, o que se conseguiu constatar é que, a médio prazo, o BTA conseguia passivar melhor (de um modo mais eficaz) o Cu do que o PMTA: as reduções eletroquímicas (testes de voltametria para o ramo catódico) comprovaram esse mecanismo. No caso do BTA observou-se só uma ligeira oxidação, por formação de um produto de corrosão insolúvel sobre a superfície, mesmo para os ensaios eletroquímicos mais demorados, era eficaz. Este comportamento sugere que o BTA se comportou como um inibidor capaz e, essencialmente, anódico.

Por outro lado, as imagens obtidas por MO e SEM comprovaram que a superfície das amostras com BTA se preservaram melhor: superfícies com menos produtos de corrosão e rugosidades a uma microescala e, por isso, mais brilhantes. Provavelmente, como afirmam alguns autores [8], o PMTA não atua tão bem em meios com cloretos.

Um facto curioso, constatado nessas observações, é que ambos os inibidores, quando dissolvidos na solução (eletrólito), não conseguiram proteger as zonas de interface, caso da região amostra/vedante, onde foi evidente o desenvolvimento de uma corrosão intersticial.

Uma observação importante a assinalar é que o PMTA parece não atuar como um inibidor químico, mas sim como uma barreira física que impregnada na superfície metálica garante alguma proteção, ou seja, com um comportamento semelhante a um revestimento impermeável que impede as trocas iónicas com o meio. Contudo, este comportamento do ponto de vista estético é negativo, pois torna a superfície do metal menos brilhante e com uma tonalidade mais esbranquiçada: comportamento não desejável em CR. Este tipo de ação leva a questionar se o PMTA pode ser considerado um inibidor. A resposta é afirmativa, a ação do PMTA, sobretudo

evidenciada nos ensaios eletroquímicos realizados e em que este inibidor estava, à partida, na solução, mostram uma adsorção ou precipitação preferencial deste na superfície do metal (formação da camada esbranquiçada). Assim, por esta ação “migratória” do PMTA para as regiões anódicas (superfícies metálicas) e que lhes conferem uma maior proteção, comparativamente ao comportamento das amostras sem inibidor, permite, na nossa opinião, atribuir-lhe o título de inibidor. Contudo, este parece aqui perder para os revestimentos de resinas acrílicas, já que a durabilidade é muito menor e ainda apresenta a desvantagem de alterar a cor e o brilho da superfície.

Um outro aspeto subjacente ao comportamento destes dois inibidores, é a sua solubilidade. Sabe-se que o BTA é em meios polares mais solúvel que o PMTA, assim sendo, a sua aplicação direta, sem qualquer outra camada inerte de proteção (ao contrário, por exemplo, da sua impregnação numa resina ou numa camada espessa de corrosão, caso dos objetos arqueológicos) sobre um objeto em constante molhagem, irá rapidamente dissolvê-lo. Deste modo, ensaios em que este inibidor é impregnado diretamente sobre a superfície do Cu, não servirão para o avaliar nas condições em que este é normalmente aplicado: caso dos ensaios eletroquímicos e dos ensaios em câmara de corrosão em que o inibidor foi previamente impregnado na amostra.

Como conclusão geral, diremos que para as condições testadas e consideradas válidas para uma avaliação, o BTA foi mais eficaz que o PMTA. No entanto, perante outras condições (não aqui experimentadas) o PMTA poderá ser um inibidor a considerar. Acrescente-se que os testes na c.c., para os tempos experimentados, mostraram que as amostras revestidas com polímero permaneceram incólumes. Estes ensaios, se mais demorados (tempos superiores aos exigidos num trabalho de mestrado) talvez permitissem outras conclusões.

5 Referências

- [1] **BRYCKI, Bogumil Eugeniusz et al**, “Organic corrosion inhibitors, Principals and recent applications”, INTECH, pp. 1-33, 2018.
- [2] **PAPAVINASAM, S.**, “Corrosion inhibitors”, [autor do livro] R. Winston Revie, Uhlig's corrosion handbook, John Wiley & Sons, inc., pp. 1089-1105, 2000.
- [3] **Muñoz A. I., et al**, “Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution”, *Electrochimica Acta*, Vol. 50(4), pp. 957-966, 2004.
- [4] **FATCH, A. et al**, “Review of corrosion environments for copper and its corrosion inhibitors”, *Arabian journal of Chemistry*, 2017.
- [5] **DARIVA, Camila G., GALIO, Alexandre.F.**, “Corrosion Inhibitors-Principles, Mechanisms and applications”, [autor do livro] Mahmood Aliofkhazraei, *Developments in Corrosion Protection*, INTECHOPEN, 2014.
- [6] **FOGAÇA, Jennifer R. V.**, *Moléculas orgânicas polares e apolares*. Mundo Educação.
[Online] [Citação: 20 de 11 de 2019.]
<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/moleculas-organicas-polares-apolares.htm>.
- [7] **DILLMANN, P. et al.**, “Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts”, Woodhead Publishing, p. 583, 2013.
- [8] **GOLGOMITSOU S., MERKEL, J. F.**, “Synergistic effects of corrosion inhibitors for copper and copper alloy archaeological artefacts”, *Australia, National museum of Australia, Metal 07*: Vol. 5, pp. 344-368, 2004.
- [9] **ZHU, Hongfan**, “A new treatment for silverware”, *Corrent Problems in the Conesevation of metal antiquities*, Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1993.
- [10] **KEPING, H., et al.**, “An antitarnish film on brass”, Vol. 99, pp. 326-329, 1998.
- [11] **YE, X. R., XIN, X. Q.**, “LSV, XPS and AES investigations on composite films of 1-phenyl-5-mercaptopotetrazole with Mo(W)-S-Cu cluster compounds”, *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 27, pp. 659-666, 1997.
- [12] **YE, X.R., et al.**, “Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptopotetrazole on copper surface”, *Applied surface science*, Vol. 135, pp. 307-317, 1998.
- [13] **MIHIT, M., et al.**, “The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution”, *Applied surface science*, Vol. 252, pp. 2389-2395, 2006.
- [14] **FINSGAR, M., MILOSEV, I.**, “Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review”, *Corrosion Science.*, Vol. 52, pp. 2737-2749, 2010.

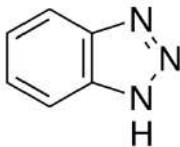
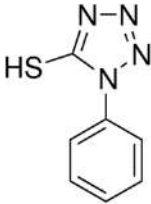
- [15] **CANO, E., LAFUENTE, D.**, “26 - corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts”, [autor do livro] **DILLMANN P.**, et al, Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, Woodhead publishing limited, 2013.
- [16] **ARGYROPOULOS, V. et al.**, “A survey of types of corrosion inhibitors and protective coatings used for the conservation of metal objects from museum collections in the Mediterranean basin”, Technological education institute (TEI), Department of conservation of antiquities & work of art, Greece: CSSIM, 2007.
- [17] **ANGELINI, E., TUSA, S.**, “Underwater corrosion of metallic heritage artefacts”, [autor do livro] **DILLMANN P.**, et al, Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, Woodhead publishing limited, 2013.
- [18] **DUGDALE, I., COTTON, J.B.**, “An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole”, Corrosion science, Vol. 3 (2), pp. 69-74, 1963.
- [19] **COTTON, J. B. SHOLES, I. R.**, “Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper”, british corrosion journal, Vol. 2 (1), pp. 1-5, 1967.
- [20] **ANGELINI, E., et al.**, “12- Underwater corrosion of metallic heritage artefacts”. [autor do livro] **DILLMANN. P.**, et al, Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, Woodhead Publishing limited, 2013.
- [21] **FAGEL, J.E., EWING, G. W.**, The ultraviolet absorption of benzotriazole 1a., Vol. 73 (9), pp. 4360-4362, 1951.
- [22] **TROMANS D., SUN R.**, “Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions”, The electrochemical society inc., Vol. 138 (11), pp. 3235- 3244, 1991.
- [23] **DUDGALE, I. COTTON, J. B.**, “An eletrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole”, corrosion science, Vol. 3 (2), pp. 69-74, 1963.
- [24] **POLING, G. W**, “Reflexion infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu”, Corrosion science, Vol. 10 (5), pp. 359-370, 1970.
- [25] **BIERWAGEN, G, et al**, “Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture”, Progress in organic coatings, Vol. 48, pp. 289-296, 2003.
- [26] **McNAMARA, C., et al.**, “Biodeterioration of incralac used for the protection of bronze monuments”, Journal of cultural heritage, Vol. 5, pp. 361-364, 2004.
- [27] **WOLFRAM, J., et al.**, “Better than paraloid B-72? testing poligen® waxes as coatings for metal objects, [autor do livro] **MARDIKIAN P.**, et al., Metal 2010 - proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metal working group. Charleston : ICOM-CC, 2010.
- [28] **HORIE, C. V.**, “Materials for conservation: Organic consolidants, adhesives and coatings. Oxford”, Arquitectural press, pp. 107-109, 1997.

- [29] **VINÇOTTE, A., et al.**, “Effect of solvent on paraloid® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation”, *Heritage science*, Vol. 7:42, 2019.
- [30] **BOCKRIS, J. O'M., DESPIC, A. R.** *Encyclopaedia britannica*. Electrochemical reaction. [Online] [Citação: 9 de 1 de 2020.] <https://www.britannica.com/science/electrochemical-reaction>.
- [31] **BARD, A.J., FAULKNER, L. R.**, “Electrochemical methods, fundamentals and applications”, INC John Wiley & Sons, 2001.
- [32] **WANG, Joseph.**, “Analytical electrochemistry”, second edition, Canada, A John Wiley & Sons, Inc., PUBLICATION, 2000.
33. **KELLY, R., et al.**, “Electrochemical techniques in corrosion science and engineering”, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [34] **LOTO, C. A.**, “Electrochemical noise measurement technique in corrosion research, International”, *journal of electrochemical science*, Vol. 7, pp. 9248-9270, 2012.
- [35] **ROY, D.**, “Electrochemical techniques and their applications for chemical mechanical planarization (CMP) of metal films”, *Advances in chemical mechanical planarization*, pp. 47-89, 2016.
- [36] **SOUZA, A. R., et al.**, “Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de eletroquímica”, *Sociedade brasileira de química*, 2005.
- [37] **PACHECO, W. F., et al.**, “Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos”, *Revista virtual de química*, Vol. 5 (4), pp. 516-537, 2013.
- [38] **FONSECA, I., et al.**, “A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão”, *Corrosão e proteção de materiais*, Vol. 34 (1), 2015.
- [39] **KABASAKALOGLU, M., et al.**, “Electrochemical behavior of brass in 0.1M NaCl”, *Applied surface science*, Vol. 193, pp. 167-174, 2002.
- [40] **MENNUCCI, M. M.**, “Estudo da corrosão do cobre em meios de sulfato e de cloreto com auxílio do microeletrodo com cavidade e de uma microcélul”, São paulo :Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia, 2011.
- [41] **BULLARD S. J., et al.**, *Electrochemical noise sensors for detection of localized and general corrosion of natural gas transmission pipelines*, Albany research center: final report for the period July 2001- October 2002. Prepared for the United states department of energy, national energy laboratory (2002).

6 Anexos

Anexo I – Características do BTA e PMTA

Tabela 6.1 - Características do BTA e PMTA.

	BTA ¹	PMTA/PMT ²
SINÓNIMOS	1,2-Aminozophenylene Azimidobenzene Aziminobenzene Benzene azimide 1H-Benzotriazole 1,2,3-Benzotriazole Benzotriazole Benzisotriazole	1-Phenyl-1H-Tetrazole-5-Thiol 1-Phenyl-5-mercaptotetrazole 1-Phenyltetrazole-5-Thione 5-Mercapto-1-Phenyltetrazole 1-Phenyl-5-Mercapto-1H-Tetrazole 1-Phenyl-1H-1,2,3,4-tetrazole-5-Thiol
FÓRMULA EMPÍRICA	C ₆ H ₅ N ₃	C ₇ H ₆ N ₄ S
PESO MOLÉCULAR	119,12g/mol	178,21434 g/mol
ESTRUTURA QUÍMICA		
SOLUBILIDADE	Água (1-5g/L), etanol, benzeno, tolueno, dimetilformamida, cloroformio	Etanol, água (parcialmente), acetona, cloroformio, metanol
PONTO DE FUSÃO	98,5°C	145°C
PONTO DE EBULIÇÃO	350°C (atm)	145°C (atm)

¹ BELTOFT, Vibe, et al., "Benzotriazole and Tolytriazole. Evaluation of health hazards and proposal of health based quality criteria for soil and drinking water", Dinamarca: The Danish Environmental Protection Agency, 2013.

² 1-Phenyltetrazole-5-thiol. *Chemical Book*. [Online] 2017. [Citação: 6 de Novembro de 2019.]

Anexo II – Características do paraloid® B44 e B72

Tabela 6.2 -Características do paraloid® B44 e B72.

	B44 ³	B72 ⁴
DESIGNAÇÃO	Paraloid®/ Acryloid®(designação do USA)	Paraloid®/ Acryloid®(designação do USA)
POLÍMERO	Copolimero binário	Copolimero binário
COMPOSIÇÃO	Acrilato de etílico/ metacrilato de metilo (EA/MMA)	Acrilato de metilo/ metacrilato de etílico (MA/EMA)
PERCENTAGEM	Desconhecida	30:70
T_G(°C)	60	50
SÓLUVEL	Tolueno, xileno, acetona, éster, butanona	Tolueno, xileno, etanol, acetato, acetona
INSÓLUVEL	Álcool (grande parte) e Hidrocarbonetos alifáticos	White spirit
ASPETO	Grânulos transparentes	Grânulos transparentes

³ LAZZARI, M., CHIANTORE, O., “*Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers*”:polymer, Vol. 41, 2000, pp. 6447-6455.

⁴ UNGER, A., et al., “*Conservation of wood artifacts: a handbook. Germany*”: Springer-verlag Berlin Heidelberg, 2001

Anexo III – Equipamento, reagentes e material usado

Tabela 6.3 - Equipamento usado.

Equipamento	Marca	Modelo
Potenciostato	Radiometer analytical	VoltaLab PGZ 100
Serra elétrica	6BS-218 Eco	Autocut
Polidora rotativa	Presi minitech	338
Mesa de lixas	Struers	224756 -1976
Pistola de ar comprimido	DG-10	-
Ponta traçadora	Proxxon	GG12
Câmara de corrosão cíclica	CorrosionBox	C400/1000L
Balança de precisão	Sartorius	CP 225D
Lupa		

Tabela 6.4 – Reagentes usados.

Reagente	Empresa	Pureza	Aquisição
BTA	Fluka chemica	P.A.	FCT stock
PMTA	Fluka chemica	P.A.	FCT stock
Tolueno	Sigma Aldrich	P.A.	FCT stock
NaCl	Sigma-aldrich	P.A.	FCT stock
Etanol	Chem-lab	P.A.	FCT stock
H₂O milipore	Departamento de materiais	P.A.	FCT stock
Acetona	Chem-lab	P.A.	FCT stock
H₂O destilada	Departamento ciências da terra	-	FCT stock

Tabela 6.5 - Material usado.

Material	Empresa	Pureza	Aquisição
Chapa de cu	Francisco Soares Lda.	99%	Junho
Placas de vidro	-	-	Vicart
Paraloid B72	kremer	-	FCT stock
Sal seco	Hydrosoft granular	P.A.	Departamento de civil

Anexo IV – Condições de análise

As medições do OCP, foram iniciadas um dia após a montagem das células e cada ensaio foi realizado com um dia ou 2 dias de intervalo.

Os ensaios de voltaméria linear foram realizados após os OCP estabilizarem e foi analisado somente o ramo catódico. Quanto aos valores de potencial, a amplitude foi de -1200mV a uma velocidade de 5mV/s, para ambas as experiências.

Nas análises de OM, as luzes usadas foram a do campo claro e a luz polarizada, já a aquisição foi realizada através do microscópio Leica e os dados, adquiridos pelo software Application Suite (LAS V4.9).

As imagens SEM, foram realizadas com o Zeiss DSM 962, equipado com um detetor de elétrons secundários (SE), detetor de elétrons retrodifundidos (BSE) e um espectrómetro de dispersão de energia (EDS). Este equipamento é da Oxford instruments INCAx-sight. Quanto à aquisição, foi realizada com uma distância focal de 25mm, com voltagem de 20kV, a ampliação de 1000 e corrente de 70 μ A.

Todos os equipamentos usados encontram-se na faculdade de ciências e tecnologia da universidade nova de Lisboa e foram gentilmente cedidos pelo departamento de materiais e do CENIMAT.

Anexo V – Amostras com Pb72

Tabela 6.6 - Imagens, tiradas na lupa, das amostras com Pb72+BTA e Pb72+PMTA antes e após 15 dias na c.c.





Amostra	Após aplicar inibidor	Após 15 dias na C.C.
BTA + Pb72		
PMTA + Pb72		

Tabela 6.7 - Imagens, tiradas na lupa, das amostras com Pb72+BTA e Pb72+PMTA antes e após 1 mês na c.c.









Amostra	Após aplicar inibidor	Após 1 mês na C.C.
BTA + Pb72		
PMTA + Pb72		

Tabela 6.8 - Imagens, tiradas na lupa, das amostras com Pb72+BTA e Pb72+PMTA antes e após 2 meses na c.c.

Amostra	Após aplicar inibidor	Após 2 meses na C.C.
BTA + Pb72		
PMTA + Pb72		

Anexo VI – Tabela com as pesagens das amostras usadas para os testes na C.C..

Tabela 6.9 - Resultado da média das 3 pesagens (em gramas) nas amostras de 15 dias.

Amostra		Medições antes da C.C.			Média	Medições depois da C.C.			Média
Sem inibidor	7C	7,4592	7,4592	7,4592	7,4592	7,4574	7,4574	7,4574	7,4574
	8C	6,8992	6,8992	6,8992	6,8992	6,8992	6,8992	6,8992	6,8992
	9C	7,1675	7,1675	7,1675	7,1675	7,1675	7,1675	7,1675	7,1675
BTA	1C	8,1235	8,1235	8,1235	8,1235	8,1232	8,1232	8,1232	8,1232
	2C	7,7287	7,7288	7,7288	7,7288	7,7283	7,7283	7,7283	7,7283
	3C	7,7676	7,7676	7,7676	7,7676	7,7674	7,7674	7,7674	7,7674
PMTA	1D	8,0439	8,0440	8,0440	8,0440	8,0442	8,0442	8,0442	8,0442
	2D	7,1500	7,1500	7,1500	7,1500	7,1502	7,1502	7,1502	7,1502
	3D	7,9747	7,9747	7,9747	7,9745	7,9748	7,9748	7,9748	7,9748
BTA+ Pb72	4C	7,5234	7,5234	7,5235	7,5234	7,5229	7,5229	7,5229	7,5229
	5C	6,7393	6,7393	6,7393	6,7393	6,7389	6,7388	6,7389	6,7389
	6C	6,6888	6,6888	6,6889	6,6889	6,6876	6,6876	6,6876	6,6876
PMTA + pB72	4D	6,7228	6,7228	6,7228	6,7228	6,7224	6,7224	6,7224	6,7224
	5D	6,5665	6,5665	6,5665	6,5665	6,5663	6,5662	6,5662	6,5662
	6D	6,7678	6,7678	6,7679	6,7678	6,7678	6,7678	6,7678	6,7678

Tabela 6.10 - Resultado da média das 3 pesagens (em gramas) nas amostras de 1 mês.

Amostra		Medições antes da C.C.			Média	Medições depois da C.C.			Média
Sem inibidor	7°C	6,8418	6,8418	6,8418	6,8418	6,8423	6,8423	6,8423	6,8423
	8°C	7,3532	7,3532	7,3532	7,3532	7,3531	7,3531	7,3531	7,3531
	9°C	7,6358	7,6358	7,6359	7,6358	7,6351	7,6351	7,6351	7,6351
BTA	1°C	7,5907	7,5907	7,5907	7,5907	7,5907	7,5907	7,5907	7,5907
	2°C	6,8881	6,8881	6,8881	6,8881	6,8885	6,8888	6,8885	6,8886
	3°C	7,2522	7,2522	7,2522	7,2522	7,2519	7,2519	7,2519	7,2519
PMTA	1°D	7,6514	7,6514	7,6514	7,6514	7,6513	7,6513	7,6513	7,6513
	2°D	7,6034	7,6034	7,6034	7,6034	7,6036	7,6036	7,6036	7,6036
	3°D	7,5079	7,5079	7,5079	7,5079	7,5083	7,5083	7,5083	7,5083
BTA+ Pb72	4°C	7,0456	7,0456	7,0456	7,0456	7,0450	7,0450	7,0450	7,0450
	5°C	7,0956	7,0956	7,0956	7,0956	7,0952	7,0952	7,0952	7,0952
	6°C	6,8284	6,8284	6,8284	6,8284	6,8277	6,8277	6,8277	6,8277
PMTA + pB72	4°D	8,2486	8,2486	8,2486	8,2486	8,2476	8,2476	8,2476	8,2476
	5°D	7,7222	7,7222	7,7222	7,7222	7,7217	7,7217	7,7217	7,7217
	6°D	7,9011	7,9011	7,9012	7,9011	7,9003	7,9003	7,9003	7,9003

Tabela 6.11 - Resultado da média das 3 pesagens (em gramas) nas amostras de 2 meses.

Amostra		Medições antes da C.C.				Média	Medições depois da C.C.			Média
Sem inibidor	7''C	7,2030	7,2030	7,2030	7,2030	7,2039	7,2039	7,2039	7,2039	
	8''C	7,4478	7,4477	7,4478	7,4478	7,4455	7,4455	7,4455	7,4455	
	9''C	7,7207	7,7207	7,7207	7,7207	7,7177	7,7177	7,7177	7,7177	
BTA	1''C	7,2700	7,2700	7,2700	7,2700	7,2705	7,2705	7,2705	7,2705	
	2''C	7,3365	7,3366	7,3367	7,3366	7,3361	7,3360	7,3360	7,3360	
	3''C	7,2550	7,2550	7,2550	7,2550	7,2502	7,2502	7,2502	7,2502	
PMTA	1''D	8,1469	8,1469	8,1469	8,1469	8,1465	8,1465	8,1465	8,1465	
	2''D	8,5096	8,5096	8,5096	8,5096	8,5093	8,5093	8,5093	8,5093	
	3''D	7,9283	7,9283	7,9283	7,9283	7,9276	7,9276	7,9276	7,9276	
BTA+ Pb72	4''C	7,5389	7,5389	7,5389	7,5389	7,5382	7,5382	7,5382	7,5382	
	5''C	7,2010	7,2010	7,2010	7,2010	7,2005	7,2005	7,2005	7,2005	
	6''C	7,6065	7,6065	7,6066	7,6065	7,6060	7,6060	7,6060	7,6060	
PMTA + pB72	4''D	7,9456	7,9456	7,9456	7,9456	7,9445	7,9445	7,9445	7,9445	
	5''D	8,2235	8,2235	8,2235	8,2235	8,2222	8,2222	8,2222	8,2222	
	6''D	7,9173	7,9173	7,9173	7,9173	7,9168	7,9168	7,9167	7,9167	