



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE
CONSERVAÇÃO E RESTAURO

MARIA JOÃO GUEDES PEREIRA

Licenciado em Conservação e Restauro

THE ENEMY WITHIN

DESZINCIFICAÇÃO E CORROSÃO CÍCLICA NUMA ESCULTURA EQUESTRE
EM LATÃO PATINADO

MESTRADO EM CONSERVAÇÃO E RESTAURO

Universidade NOVA de Lisboa

Novembro, 2021



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE
CONSERVAÇÃO E RESTAURO

MARIA JOÃO GUEDES PEREIRA

Licenciada em Conservação e Restauro

THE ENEMY WITHIN

DESZINCIFICAÇÃO E CORROSÃO CÍCLICA NUMA ESCULTURA EQUESTRE
EM LATÃO PATINADO

MESTRADO EM CONSERVAÇÃO E RESTAURO

Universidade NOVA de Lisboa
Novembro, 2021



THE ENEMY WITHIN

DESZINCIFICAÇÃO E CORROSÃO CÍCLICA NUMA ESCULTURA EQUESTRE EM LATÃO PATINADO

MARIA JOÃO GUEDES PEREIRA

Licenciada em Conservação e Restauro

Orientadora: Mestre Emanuela Sara Hanson Leite Fragoso,
Especialista em Conservação e Restauro, Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientador: Doutor Rui Jorge Cordeiro da Silva,
Professor Associado, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Joana Lia Antunes Ferreira Marçal Grilo,
Professora Auxiliar, FCT-NOVA

Arguentes: Doutora Maria Isabel Leandro Pinheiro de Almeida
Tissot-Daguette,
Investigadora, FCT-UNL

Orientador: Mestre Emanuela Sara Hanson Leite Fragoso
Especialista em Conservação e Restauro, FCT-NOVA

The enemy within: deszincificação e corrosão cíclica numa escultura equestre em latão patinado

Copyright © Maria João Guedes Pereira, 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.

*Para os meus amigos Filipe e Sara
e para os meus queridos pais.
Obrigada.*

AGRADECIMENTOS

Escrever esta dissertação não teria sido possível sem a ajuda e o apoio dos meus orientadores, Professora Sara Leite Fragoso e Professor Doutor Rui Cordeiro da Silva. Agradeço também a disponibilidade e o apoio da Professora Doutora Joana Vaz Pinto e Professor Doutor João Pedro Veiga.

Pela amizade, resiliente motivação e apoio agradeço muito ao Filipe Sabino e à Alexandra Pinto Rodrigues.

RESUMO

A presente dissertação tem como objetivo a caracterização, avaliação do estado e a elaboração de uma estratégia para a conservação de uma escultura equestre em latão, que apresenta um mau estado de preservação, devido à presença de corrosão cíclica localizada. Considerando a falta de informação relativamente à proveniência, data de produção deste objeto e à sua história procedeu-se à elaboração de uma contextualização com base estilística e à revisão de literatura sobre o processo de deszincificação em meios com cloro.

Para a elaboração de uma proposta adequada às necessidades de conservação do objeto recorreu-se a métodos de análise física e química, que forneceram informações essenciais relativamente à sua constituição e composição, aos problemas de corrosão e dano, e respetivas causas. O exame de superfície foi realizado por observação por microscopia ótica com lupa estereoscópica; as análises estrutural e microestrutural foram realizadas, respetivamente, por radiografia digital e por metalografia; os estudos composicionais foram realizados por EDXRF, SEM-EDS e DRX.

A escultura, em latão Cu62.2 - Zn36.5 - Sn1.3, foi fundida pela técnica de fundição em areia em partes distintas e posteriormente unido por brasagem e patinado de castanho. Com base no estudo do material, foi possível concluir que a presença de cloretos provenientes do interior do objeto é a principal responsável pela reincidência do processo de deszincificação e corrosão autocatalítica, desenvolvendo-se um processo de acentuada corrosão ativa. A progressão deste mecanismo poderá levar à sua instabilidade estrutural, e poderá pôr em causa o manuseamento e apreciação do objeto.

Foi necessário otimizar uma metodologia de limpeza — mecânica e química — investigativa da superfície e pré-estabilização, que obedeceu aos critérios de intervenção mínima, por forma a não comprometer a decoração da superfície, e a promover a estabilização das camadas de corrosão com um inibidor de corrosão. Elaborou-se ainda uma proposta metodológica de dessalinização interna controlada, de modo a se atingir uma estabilidade química segura e que não afetasse a decoração. Foi ainda assegurado o bom acondicionamento do objeto.

Palavras chave: Conservação, Deszincificação, Contaminação, EDXRF, Metalografia, SEM-EDS/BSE, DRX

ABSTRACT

This dissertation aims to characterize, assess the condition and develop a strategy for the conservation of an equestrian sculpture in brass, which is in a poor preservation state, due to the presence of localized cyclic corrosion.

Considering the lack of information regarding the origin, date of production of this object and its history, a stylistic-based contextualization was carried out, as well as a literature review on the dezincification process in chlorine-containing media.

To prepare a proposal suited to the conservation needs of the object, methods of physical and chemical analysis were used, which provided essential information regarding its constitution and composition, corrosion and damage problems, and their respective causes.

The surface examination was performed by optical microscopy observation with a stereoscopic magnifying glass; structural and microstructural analyzes were carried out, respectively, by digital radiography and metallography; compositional studies were performed by EDXRF, SEM-EDS and DRX.

The sculpture, in brass Cu62.2 - Zn36.5 - Sn1.3, was cast using the sand-casting technique in different parts and later joined by brazing and patinated in brown. Based on the study of the material, it can be concluded that the presence of chloride inside the object is the main responsible for the development of a dezincification and autocatalytic corrosion process, thus being under aggravated active corrosion process. The progression of this mechanism could lead to structural instability and could jeopardize the handling and appreciation of the object.

It was necessary to optimize a methodology of investigative cleaning — mechanical and chemical — of the surface and pre-stabilization protocol, which followed the criteria of minimum intervention, so as not to compromise the surface decoration, and to promote the stabilization of the corrosion layers with a corrosion inhibitor. A methodological proposal for controlled internal desalination was also elaborated to achieve chemical stability without affecting the decoration. The good packaging of the object was also ensured.

Keywords: Conservation, Dezincification, Contamination, EDXRF, Metallography, SEM-EDS/BSE, DRX

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Vista geral, lado esquerdo.....	5
Figura 2 Vista geral, lado direito	5
Figura 3 Pormenor pescoço e cabeça	6
Figura 4 Pormenor sela	6
Figura 5 Pormenor cauda	6
Figura 6 Pormenor desgaste de pátina	12
Figura 7 Pormenor desgaste de pátina e defeito de superfície	12
Figura 8 Pormenor desgaste de pátina e riscos superficiais	12
Figura 9 Pormenor corrosão pescoço (ver Anexo 2.2. Esq_m1_z1)	13
Figura 10 Pormenor corrosão suadouro (ver Anexo 2.2. Esq_m3)	13
Figura 11 Pormenor corrosão aplicação (ver Anexo 2.2. Dir_m14)	13
Figura 12 Pormenor linha de solda e corrosão perna dianteira direita.....	13
Figura 13 Solda não retificada e superfície porosa parte interior perna dianteira direita	13
Figura 14 Solda não retificada parte interior perna dianteira direita.....	13
Figura 15 Pormenores casco dianteiro esquerdo.....	14
Figura 16 Pormenores casco traseiro esquerdo.....	14
Figura 17 Pormenores casco dianteiro direito	14
Figura 18 Pormenores casco traseiro direito	14
Figura 19 Indício de molde bivalve, perna traseira esquerda	14
Figura 20 Indício de molde bivalve, perna dianteira esquerda	14
Figura 21 Pormenor parte inferior da barriga e do suadouro, lado esquerdo	15
Figura 22 Visão geral e pormenores de corrosão no suadouro, lado esquerdo	15
Figura 23 Pormenor parte inferior da barriga e do suadouro, lado direito	15
Figura 24 Visão geral e pormenores de corrosão no suadouro, lado esquerdo	16
Figura 25 Visão geral e pormenores de corrosão no suadouro, lado direito	16
Figura 26 Corrosão na base do pescoço e peitoral, lado esquerdo	16
Figura 27 Corrosão no peitoral, lado direito	16
Figura 28 Parte inferior da cabeça, zona de corrosão e buraco	17
Figura 29 Parte inferior da cabeça, indícios de molde bivalve	17
Figura 30 Radiografia digital no modo inverso, lado direito	18

Figura 31 Radiografia digital no modo inverso, lado esquerdo	19
Figura 32 Sobreposição dos espectros 1 e 4	20
Figura 33 Sobreposição dos espectros 5 e 6	22
Figura 34 Sobreposição dos espectros 8 e 9	23
Figura 35 MO_BrightField_020x	24
Figura 36 MO_BrightField_050x	24
Figura 37 MO_BrightField_050x	24
Figura 38 MO_BrightField_050x	25
Figura 39 MO_BrightField_100x	25
Figura 40 Espectro 10	26
Figura 41 Espectro 11	27
Figura 42 Espectro 12	27
Figura 43 Espectro 13	28
Figura 44 Espectro 14.....	29
Figura 45 Esquema de distribuição elemental na periferia da amostra	29
Figura 46 Espectro 15.....	31
Figura 47 Espectro 16.....	32
Figura 48 Espectro 17.....	32
Figura 49 Estado anterior a limpeza de Esq_m3 (ver Anexo 2.2.)	34
Figura 50 Durante a limpeza mecânica	34
Figura 51 Antes da limpeza química com di-citrato de amónia	34
Figura 52 Após limpeza mecânica com borracha Staedler em Dir_m19 (ver Anexo 2.2.)	35
Figura 53 Durante limpeza química	35
Figura 54 Após limpeza química.....	35
Figura 55 Aplicação de gel seco de EDTA em Esq_m1 (ver Anexo 2.2.)	35
Figura 56 Sistema de acondicionamento	37
Figura 57 Comparação dia de alta HR (esquerda) dia de baixa HR (direita)	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores de semi-quantificação do Espectro 10	26
Tabela 2 Valores de semi-quantificação do Espectro 11	27
Tabela 3 Valores de semi-quantificação do Espectro 12	27
Tabela 4 Valores de semi-quantificação do Espectro 13	28
Tabela 5 Valores de semi-quantificação do Espectro 14	29
Tabela 6 Valores de semi-quantificação do Espectro 15	31
Tabela 7 Valores de semi-quantificação do Espectro 16	32

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

μ-EDXRF Micro - Energy Dispersive X Ray Fluorescence (Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raios X Dispersiva de Energias)

At.% percentagem atómica

BSE Back Scattered Electrons (eletrões retrodifundidos)

DCR Departamento de Conservação e Restauro

DRX Difração de Raios X

EDS Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Raios X por Energias Dispersivas)

FCT/UNL Faculdade de Ciências e Tecnologias Universidade Nova de Lisboa

HR Humidade Relativa

MO Microscopia Ótica

SEM Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrónica de Varrimento)

Wt.% percentagem em peso

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo do trabalho	
1.2. Mecanismos de corrosão: Deszincificação e corrosão autocatalítica de latões em meios com cloro	
1.3. Descrição	
1.4. Contextualização Estilística	
2. METODOLOGIA	7
2.1. Fotografia Documental	
2.2. Observação com Lupa Estereoscópica	
2.3. Radiografia Digital	
2.4. Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raios X Dispersiva de Energias <i>in situ</i> (μ -EDXRF)	
2.5. Metalografia	
2.6. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)	
2.7. Difração de Raios X	
3. DISCUSSÃO DE RESULTADOS E DIAGNÓSTICO.....	11
3.1. Técnica de produção, caracterização do objeto e avaliação do estado	
3.1.1. Documentação Fotográfica e observação da superfície com Lupa Estereoscópica	
3.1.2. Caracterização estrutural por Radiografia Digital	
3.1.3. Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raios X Dispersiva de Energias (μ -EDXRF)	
3.1.4. Metalografia	
3.1.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)	
3.2. Caracterização do material de enchimento e do contaminante	
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)	
3.2.2. Difração de Raios X	

4. PROPOSTA E DISCUSSÃO DE INTERVENÇÃO32

4.1. Limpeza da superfície por via mecânica e via química

4.2. Dessalinização interna e estabilização química

4.3. Aplicação de inibidor de corrosão, camadas protetoras, integração cromática e isolamento

4.4. Acondicionamento e medidas de conservação preventiva

BIBLIOGRAFIA39

ANEXOS45

Anexo 1 – Contextualização Estilística

Anexo 2 – Mapeamentos

Anexo 3 – Recolha e preparação de amostras

Anexo 4 – Espectros e tabelas de dados EDXRF

Anexo 5 – Tabela de dados da Difração de Raios X

Anexo 6 – Tabelas resumos dos objetos semelhantes

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo do trabalho

A presente dissertação tem como objetivo a caracterização, a avaliação do estado e a elaboração de uma estratégia para a conservação de uma escultura equestre em latão, que apresenta um problema de corrosão cíclica localizada perpetuada por contaminação interna de NaCl. Com o objetivo de proceder à estabilização química do objeto será necessário propor um sistema de dessalinização interna que permita a lavagem intensiva do interior da forma menos invasiva possível.

Considerando a falta de informação relativamente à proveniência e data de produção deste objeto, procedeu-se à elaboração de uma contextualização com base estilística.

Para a elaboração de uma proposta adequada às necessidades do objeto recorreu-se a vários métodos de análise física e química que forneceram informações essenciais relativamente à sua constituição e composição, aos problemas de corrosão e dano, e respetivas origens. O exame de superfície foi realizado por observação por microscopia ótica com lupa estereoscópica; a análise estrutural e microestrutural foram realizadas, respetivamente, por radiografia digital e por metalografia; os métodos de análise foram realizados com μ -EDXRF, SEM-EDS/BSE e DRX.

1.2. Mecanismos de corrosão: Deszincificação e corrosão autocatalítica de latões em meios com cloro

Os latões são ligas compostas principalmente por cobre e zinco sendo o cobre o metal mais eletropositivo e o zinco o mais eletronegativo (Cronyn, 2004). O zinco confere à liga maior dureza e maior resistência à corrosão por sulfuretos (Uhlig, 2011) e permite baixar o ponto de fusão (Jacobson & Humpston, 2005). Podem ainda ser adicionados outros metais como o chumbo, este confere maior maquinabilidade e reduz a viscosidade facilitando o vazamento (Scott, 1991)(Schweitzer, 2003).

O mecanismo de corrosão mais comum destas ligas é a deszincificação que tem sido reportada desde o séc. XIX (Heidersbach & Verink, 1972)(Weisser, 1975)(Uhlig, 2011). Esta pode ocorrer de forma uniforme, mais comum em meios ácidos, ou localizada mais comum em meios alcalinos, neutros ou ligeiramente ácidos (Schweitzer, 2003)(Selvaraj et al., 2003), embora as duas formas possam surgir no mesmo objeto (Heidersbach & Verink, 1972)(Weisser, 1975)(Selvaraj et al., 2003). De acordo com (Selvaraj et al., 2003) a deszincificação localizada, ou em picadas, é a que se desenvolve mais depressa e que mais rapidamente conduz à falência do material. Um dos primeiros sinais de deszincificação é a alteração da cor de zonas da superfície de amarelo para rosa ou acastanhado, e ocorrendo deszincificação severa, também se pode observar a formação

de cavidades consequentes da corrosão por picada (Selwyn, 2019) e a ocorrência de corrosão intergranular (Scott, 2002).

Durante muito tempo foram defendidos dois mecanismos de deszincificação principais (Weisser, 1975): o latão dissolve-se e o cobre redeposita-se na superfície no estado fundamental (Selvaraj et al., 2003), enquanto o zinco deposita-se como um composto insolúvel ou é lixiviado na forma de sal solúvel (Schweitzer, 2003); ou o zinco dissolve-se deixando uma estrutura residual porosa e rica em cobre com características estruturais semelhantes à da liga (Selvaraj et al., 2003), mantendo a forma original mas sendo fisicamente mais frágil (Hashimoto et al., 1963)(Weisser, 1975), posteriormente o zinco deposita-se ou é lixiviado (Heidersbach & Verink, 1972). Assim, os autores referenciados tentaram compreender qual o mecanismo predominante em diferentes condições e a possibilidade de ocorrência simultânea. Recentemente, de acordo com (Selwyn, 2019), surgiu uma terceira teoria que defende a dissolução preferencial do zinco e que, na estrutura residual o cobre é atraído por aniões em solução, ocorrendo um rearranjo que forma cristais de cobre na superfície da camada. De acordo com referências citadas pela autora, esta atração não é suficiente para causar a dissolução do cobre, mas enfraquece a sua ligação à superfície permitindo alguma mobilidade.

Muitos autores estudaram o processo em função da composição e do meio. Assim, (Rehan et al., 2001) e (Herting et al., 2008) estudaram o processo de deszincificação dos latões monofásicos α ; (Heidersbach & Verink, 1972) compararam o processo de deszincificação de latões- α e latões- β ; (Marshakov, 2005) compara o processo de deszincificação dos latões monofásicos α , β e bifásicos $\alpha+\beta$ e (Zhou et al., 2017) estudaram o processo de deszincificação em latões bifásicos $\alpha+\beta$. Outros investigadores têm-se dedicado ao estudo de latões com adição de estanho, dos quais (Davies, 1993) e (Sohn & Kang, 2002) tentaram compreender o papel da adição do estanho e outros elementos no mecanismo de deszincificação, e (Campanella et al., 2009) e (Furtado et al., 2010) discutem a deszincificação e o efeito da presença do estanho em moedas arqueológicas.

No estudo (Rehan et al., 2001) é proposto um modelo representativo do mecanismo de deszincificação e corrosão dos latões- α em soluções contendo 0.5M de cloreto e sódio. Com base nos resultados obtidos os autores consideram que a formação e desproporção da espécie Cu^+ em Cu e Cu^{++} , a redução da espécie Cu^{++} por meio do ião Cl^- , e que a precipitação do ião complexo de cloreto cuproso (CuCl_2^-) é um fator essencial para entender a deszincificação severa, desenvolvendo-se um processo de corrosão autocatalítica do metal através da regeneração do cloro. Os resultados deste estudo sugerem que o mecanismo predominante para a deszincificação prolongada começa pela dissolução inicial de ambos componentes, seguindo-se a redeposição do cobre.

No estudo de (Herting et al., 2008) chapas de latão- α , cobre e zinco foram expostas ao ambiente exterior com o objetivo de prever as taxas de dissolução no latão, mas os valores obtidos diferiram muito dos valores calculados. Os autores reportaram a dissolução seletiva do zinco como primeiro momento da deszincificação formando-se defeitos estruturais na superfície que promovem a dissolução e redeposição simultânea

do cobre. Concluindo que não é possível prever o comportamento da liga só com base na proporção dos seus componentes.

(Heidersbach & Verink, 1972) estudaram os mecanismos de deszincificação e corrosão do cobre de latões- α e β em soluções de NaCl e HCl. De acordo com estes autores, a morfologia da camada rica em cobre pode ter efeitos importantes na cinética da dissolução. Os autores defendem que os produtos de reação precipitados criam um filme que retarda a dissolução e que com o avançar da deszincificação a área superficial da camada rica em cobre vai-se tornando substancialmente maior do que a área superficial da liga na interface de corrosão, o que resulta no aumento dos pontos de eletrodeposição na camada com maior área superficial. Assim, as passagens estreitas e canais bloqueados criam condições mais estagnadas no interior dessa camada e ~~que~~ levam à precipitação de produtos de reação.

Ao comparar os dados obtidos nos latões- α e β , os autores confirmaram que os latões- β corroem muito mais depressa que os α em soluções com cloretos. Observaram que tanto nos latões α como nos β surge cobre na solução quando exposto às condições utilizadas. E que ao eliminar as condições estagnadas deixa de ocorrer o processo de redeposição do cobre para as duas ligas. Os autores concluíram que os dois mecanismos descritos podem ocorrer na mesma amostra simultaneamente e deram duas explicações: a) o processo de dissolução seletiva pode na realidade ser uma questão de cinética, isto é, ambos os metais sofrem dissolução, mas o Zn dissolve muito mais depressa, numa determinada gama de potenciais e pH; b) as condições da interface metal-solução são alteradas pela presença de íões metálicos que acabam por promover mais um ou outro mecanismo.

De acordo com (Marshakov, 2005) tanto na corrosão do cobre, como na dos latões, a acumulação de íões de cobre na solução leva à aceleração do processo de corrosão, sendo este efeito mais pronunciado em soluções arejadas e ácidas com cloro. Neste estudo os testes demonstraram que em soluções de 0.5N NaCl e 0.5N HCl à temperatura ambiente o latão- α apresenta deszincificação tanto em soluções estagnadas como arejadas. Mas observou a ocorrência de deszincificação severa dos latões com fase β , concluindo que a deszincificação é mais intensa e provável para os latões $\alpha+\beta$ e β . Para além disso, o autor observou também que em soluções estagnadas ocorre a redeposição de cobre em ambas fases do latão $\alpha+\beta$.

(Zhou et al., 2017) abordaram a questão da deszincificação em água de torneira sintética. As análises cinéticas executadas demonstraram que a dissolução do latão- $\alpha+\beta$ se divide em duas fases: 1ª ocorre um pico intenso de deszincificação na fase inicial da passagem da corrente galvanostática; 2ª o pico de deszincificação decresce bastante e a dissolução do cobre continua a aumentar gradualmente indicando dissolução simultânea de cobre e zinco. O mecanismo de duas fases proposto para a dissolução do latão parece suportar o mecanismo de dissolução-redeposição. No entanto, os autores admitem não existir clareza no processo de oxidação do cobre para Cu_2O e Cu^{++} , nem na possibilidade de corrosão galvânica entre as diferentes fases do latão, pelo que não definem uma conclusão mais definitiva quanto ao processo. Afirmam que não se levantam dúvidas

quanto à formação de Cu_2O durante os estágios iniciais do pulso galvanostático; quanto ao lento aumento do ritmo de formação da espécie solúvel Cu^{++} ; e quanto ao rápido crescimento da camada deszincificada durante as fases iniciais e seu abrandamento até quase parar, e que em contraposição o ritmo de dissolução do cobre foi aumentando.

Na sua revisão (Davies, 1993) refere que a adição do estanho aumenta a resistência à deszincificação e a dureza da liga (Schweitzer, 2003)(Selvaraj et al., 2003)(Vilarinho et al., 2004)(Uhlig, 2011). Um dos estudos que refere, defende que o melhor desempenho e resistência à deszincificação em água do mar em latões 60/40Zn fora atingido com a adição de 1% estanho, embora a adição de outros elementos também possam resultar no mesmo efeito (Herting et al., 2008). Refere também outro estudo em que latões 70/30Zn com estanho foram emersos em soluções arejadas e pouco ácidas com cloro observando-se inicialmente a dissolução seletiva do zinco e do estanho e posteriormente a deposição de uma camada protetora de SnO_2 . De acordo com dados obtidos por este autor, o magnésio e o ferro são elementos conhecidos que aceleram a deszincificação, sendo o ferro o mais prejudicial, além deste, pequenas quantidades de impurezas como níquel e o manganês podem conduzir à corrosão intergranular (Herting et al., 2008).

(Sohn & Kang, 2002) afirmaram que o efeito do estanho na redução da taxa de deszincificação em latões bifásicos está pouco compreendido, pelo que se propuseram determinar as concentrações ótimas de estanho e níquel necessárias para obter a maior resistência à deszincificação. A segunda intenção foi tentar compreender o mecanismo que leva ao aumento da resistência à corrosão. Neste ponto, os autores referem um estudo que investiga o efeito da adição do estanho e do alumínio em latões- α , propondo que o estanho forma produtos de oxidação que devem atuar como camada protetora na superfície da liga, tal como o artigo referido na revisão de (Davies, 1993). No final do estudo observaram que o fator de deszincificação para o latão- β sem estanho era duas vezes superior ao da liga com adição de estanho. Assim, os autores puderam verificar que a adição só de estanho tem um efeito eficaz na inibição da deszincificação e na redução da profundidade de corrosão para a liga bifásica.

(Campanella et al., 2009) estudaram um conjunto de moedas arqueológicas e observaram que quanto maior o teor de estanho na composição da liga das moedas, menor era a perda de zinco, ou seja, menor a deszincificação. O estudo (Furtado et al., 2010) também se debruçou sobre um conjunto de moedas arqueológicas e observaram a ocorrência de deszincificação com redeposição do cobre em todas as amostras estudadas. Os autores concluem que não se podem tirar conclusões quanto à formação de fases em latões binários baseando-nos apenas na quantidade de zinco ou no rácio de Cu:Zn que compõe a liga. Podendo constatar que o estanho promove o desenvolvimento da fase β e/ou da fase γ em latões com um teor relativamente baixo de zinco, e que essas fases corroem preferencialmente em relação à fase α em longos períodos de tempo.

Assim, pode-se concluir que ainda não existe um consenso quanto aos mecanismos que compõem a deszincificação (Selwyn, 2019), parecendo plausível afirmar-se que no mesmo objeto se podem encontrar diferentes condições para a ocorrência de vários mecanismos (Heidersbach & Verink, 1972)(Weisser, 1975)(Selvaraj et al., 2003). Pode-se também concluir que os latões com fase β são os mais suscetíveis à

deszincificação (Heidersbach & Verink, 1972)(Scott, 2002)(Marshakov, 2005)(Selwyn, 2019), que os meios com a presença de cloro favorecem bastante a deszincificação e a corrosão severa dos latões (Heidersbach & Verink, 1972)(Weisser, 1975)(Rehan et al., 2001)(Marshakov, 2005), e que o estanho é um aliado no aumento da resistência destas ligas a este fenómeno (Davies, 1993)(Sohn & Kang, 2002)(Scott, 2002)(Schweitzer, 2003)(Vilarinho et al., 2004)(Herting et al., 2008)(Campanella et al., 2009)(Furtado et al., 2010)(Uhlig, 2011).

1.3. Descrição



Figura 1 Vista geral, lado direito



Figura 2 Vista geral, lado esquerdo

O objeto em estudo é uma figura equestre, oca de aspeto robusto, com 25,6 cm de comprimento, 22,5 cm de altura, 9 cm de largura máxima e 1553 g de peso, feita em latão patinado de cor castanho-escuro com decoração florida e dourada que corresponde à cor da liga. Esta escultura, pertencente a um particular, encontrava-se à vários anos no Laboratório de Metais do DCR na FCT-UNL. Embora já tivesse sido intervencionada anteriormente a estabilização revelou-se ineficaz, pelo que, se selecionou esta escultura como objeto de estudo com o objetivo de elaborar uma estratégia mais adequada para a sua conservação.

A figura apresenta-se em pé, com as quatro patas assentes, a cabeça perpendicular ao chão e ligeiramente inclinada para a direita; a boca é ligeiramente aberta e são visíveis os dentes e a língua. As orelhas encontram-se inclinadas para trás, a crina é curta e aparada, a cauda é curta e não apresenta pelos.

A figura encontra-se equipada com uma sela, suadouro, cabeçada, e peitoral, à semelhança das Figuras 2 e 6 do Anexo 1. As zonas laterais da sela e do suadouro têm decorações em relevo (ver Figuras 4, 24 e 25). A sela tem um friso preenchido com arabescos e o interior tem elementos vegetalistas em relevo, no lugar dos estribos existe um tecido que termina ao nível do fim da sela e é caracterizado por um panejamento estilizado (ver Figura 4, 24 e 25) (característico período Tang, ver Figuras 2, 3, 4, 5 e 6 do Anexo 1), por baixo o suadouro tem um padrão, em relevo, de pequenos losangos e 5 flores do lado direito e 6 do lado esquerdo (ver Figuras 24 e 25).

Os arreios têm um friso simples e pequenos círculos marcados no interior semelhantes à Figura 4 do Anexo 1, em muitas zonas os círculos não são visíveis possivelmente devido ao desgaste causado pelo manuseamento, o arreio do peitoral tem duas aplicações decorativas semelhantes a laços de cada lado que diferem de tamanho sendo a do lado esquerdo a maior (ver Figura 26); os arreios da cabeçada têm frisos lisos (ver Figura 3); a largura e altura dos arreios é variável. A área entre o peitoral e o arreio que o une à sela está patinada por completo e não apresenta o padrão florido dos dois lados (ver Figuras 26 e 27).



Figura 3 Pormenor pescoço e cabeça



Figura 4 Pormenor sela



Figura 5 Pormenor cauda

A decoração dourada apresenta-se em toda a figura, exceto no seu equipamento, no focinho, na crina, no rabo, na zona inferior da barriga e dos joelhos para baixo. É uma decoração constituída por flores, folhagens e arabescos. As flores são grandes, têm seis pétalas, dentro de cada flor há uma flor mais pequena também de seis pétalas, as pétalas grandes são decoradas com pontinhos no meio e um “friso” na parte mais exterior com riscas (ver Figuras 3 e 6)

A cabeça tem formas mais angulosas que o corpo; os olhos são grandes e bem delineados, sob o queixo encontra-se uma depressão circular (ver Figura 3 e 28). Dentro dessa depressão existe um pequeno buraco que comunica com o interior. Pode-se observar as grandes semelhanças estilísticas entre o objeto em estudo e o exemplar descrito na Figura 1 do Anexo 1.

A cabeça e a crina são castanhos-escuros, mas é possível observar o tom dourado subjacente nas zonas de maior relevo, este desgaste da pátina pode ser consequência de extenso manuseamento. Na crina encontra-se uma madeixa mais comprida na metade inferior do pescoço tombada para o lado direito, com um formato próximo do triangular e linhas curvas, entre as orelhas a crina é mais longa, está separada ao meio e puxada por baixo de cada orelha e tem linhas incisivas que definem o sentido dos pelos (ver Figura 3).

O pescoço está curvado e tem uma depressão ao longo do lado direito que acompanha o movimento começando na zona mais próxima da cabeça, uma característica que também pode ser observada na Figura 1 do Anexo 1; a decoração começa logo a seguir à cabeçada e termina perto do peitoral (ver Figura 3).

As pernas, ocas, são soldadas ao corpo, e a base dos cascos fechada com solda, são curtas e assentam inteiramente no chão. As pernas traseiras aparentam estar levemente dobradas e em relação às dianteiras que estão esticadas, e têm os cascos mais próximos que as dianteiras. Os cascos têm formatos irregulares, o dianteiro esquerdo é o mais pequeno e o traseiro direito o maior (ver Figuras 15 e 18). A cauda apresenta uma forma estilizada de cauda dobrada ou entrançada e amarrada por duas faixas (ver Figura 5). Esta

é uma característica recorrente das representações equestres do estilo Tang e pode ser observada nas Figuras 2, 4, 5 e 6 do Anexo 1.

1.4. Contextualização estilística

Com base na pesquisa desenvolvida, apresentada e discutida no Anexo 1, pôde-se observar que o objeto em estudo se assemelha bastante a figuras tumulares de cerâmica produzidas na China durante o período da dinastia Tang (618-906 A.D.). Entre as várias temáticas presentes nestas figuras tumulares a representação do cavalo era um dos temas mais recorrentes (Ridley, 1973). Estes eram considerados animais de grande prestígio uma vez que o direito a montar cavalos era exclusivo a pessoas de altos estratos sociais, e por serem vistos como cruciais para o poder militar do império (Thorp & Bower, 1982) (Watt et al., 2004).

Durante este período o território chinês expande-se para oeste acabando por dominar uma grande extensão da ásia central (Watt et al., 2004)(Hearn & Fong, 1973), esta capacidade de conquista dá-se em grande parte devido ao investimento do império na cavalaria da sua força militar através da importação de cavalos maioritariamente a tribos turcas (Creel, 1965). Os preferidos eram provenientes do reino de Ferghana, a oeste da China e este do Irão, a sua importação era uma prática já antiga (Creel, 1965) (Thorp & Bower, 1982) mas extremamente dispendiosa, pelo que estes foram submetidos a um forte programa de procriação (Creel, 1965).

Embora os cavalos fossem usados principalmente para mobilizar exércitos, tratavam-se de bens de luxo que eram valorizados pela sua força, resistência e beleza sendo celebrados nas belas artes, artes decorativas, na poesia e na literatura (Thorp & Bower, 1982).

Este é considerado um período de florescimento das artes e de uma grande multiculturalidade (Hobson & Jenyns, 1927) (Hearn & Fong, 1973) em que se reflete a influência do oeste iraniano e da ásia central na moda e artes da época (Hobson & Jenyns, 1927)(Hearn & Fong, 1973)(Watson, 1974)(Thorp & Bower, 1982). Como tal, estas representações cerâmicas são caracterizadas pela introdução e progressivo desenvolvimento de um realismo e dinamismo nunca antes observado e que se tornou característico da arte desta dinastia (ver Anexo 1) (Hobson & Jenyns, 1927) (Watson, 1974)(Ridley, 1973)(Thorp & Bower, 1982).

Apesar de se ter estabelecido um ideal representativo da figura equestre, as figuras encontradas nos túmulos Tang surgem em variados tipos, posturas e tamanhos (Thorp & Bower, 1982). Algumas apresentam-se completamente equipadas e/ou adornadas, outras apenas parcialmente e outras completamente despidas (ver Anexo 1), no entanto, existem evidências de que algumas dessas figuras fossem equipadas com elementos constituídos por materiais perecíveis (Thorp & Bower, 1982).

2. METODOLOGIA

2.1. Fotografia Documental

Na primeira aproximação ao objeto em estudo procedeu-se à documentação fotográfica com o objetivo de documentar o estado anterior ao estudo e à intervenção e de minimizar o manuseamento do mesmo, promovendo a sua preservação. Esta é uma prática que beneficia o objeto, auxilia no desenvolvimento de trabalho remoto e permite a comparação visual entre o estado inicial e o estado do objeto após o estudo e intervenção. As câmaras fotográficas utilizadas foram a Canon EOS 700D e a Nikon D500 disponibilizadas pelo estúdio fotográfico do DCR.

2.2. Observação com Lupa Estereoscópica

Na fase inicial do estudo procedeu-se à observação e registo fotográfico da superfície e características do objeto e produtos de corrosão com lupa estereoscópica com suporte SZ-STU2, lente Olympus SZX12 acoplada com câmara Olympus DP12 e sistema de iluminação externa por fibra ótica Olympus Highlight 3100, instalado no laboratório de metais do DCR. Este é um método de exame de superfície que permite a observação e documentação de detalhes em escalas muito pequenas e com elevada definição, nomeadamente para a identificação de marcas, compreensão de técnicas de produção e decoração e aproximação ao estado de superfície possibilitando a identificação de indícios de uso, a distinção entre danos e deterioração, observação de características dos produtos de corrosão, e outras ocorrências.

2.3. Radiografia Digital

A radiografia digital é um método de análise estrutural não destrutivo em que um objeto é irradiado com raios X de comprimentos de onda entre os 10^{-7} a 10^{-11} m (Stuart, 2007). Estes instrumentos operam numa determinada gama de voltagem e a sua seleção depende dos materiais constituintes do objeto a ser examinado. No caso de objetos como pinturas, documentos, têxteis e madeiras emprega-se uma voltagem mais baixa (<100kV), enquanto nos objetos metálicos emprega-se uma voltagem mais elevada (>100kV)(Stuart, 2007).

Neste estudo, a radiografia digital foi realizada com o equipamento Digital X-Ray System ArtXRay acoplado com uma câmara SEZ T3-800 e com um gerador Y.MBS/160-F01, com um potencial constante de 130kV, 37mA e 200ms nas obtenções finais que se mostrou o mais indicado, sendo que se chegou a estes valores por tentativa-erro, de modo a obter o melhor contraste.

Esta técnica foi usada para o estudo deste objeto com o objectivo de examinar a sua estrutura e entender os métodos da sua produção e construção, distinguir os diferentes

elementos constituintes, averiguar a presença de elementos não evidentes, confirmar a estabilidade física e apreender o desenvolvimento da corrosão por observação das diferenças de densidade entre as zonas corroídas e não corroídas servindo também para efeitos de medição (Stuart, 2007). Assim, esta técnica permite ao conservador-restaurador determinar uma melhor abordagem ao manuseamento e intervenção do objeto.

2.4. Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias *in situ* (μ -EDXRF)

A espectroscopia por fluorescência de raios X dispersiva de energias é uma técnica de análise que recorre a um feixe de raios X utilizado para ionizar átomos no material sob estudo (Stuart, 2007). A radiação característica que é emitida fornece informação multi-elementar e semi-quantitativa com um vasto campo de aplicação, permitindo a determinação da composição de superfícies metálicas relativamente finas (Beckhoff et al. 2006)(Stuart, 2007). Esta técnica também tem a vantagem de permitir análises *in situ* consoante a dimensão do objeto.

Neste estudo foi utilizado o espectrómetro da Bruker modelo ArTAX Pro, instalado no DCR-FCT/UNL. Este espectrómetro encontra-se equipado com uma ampola com ânodo de molibdénio, com potencial máximo de 50kV, intensidade máxima de corrente de 1mA e potência máxima de 30 Watt. O feixe tem um diâmetro de cerca de 70 μ m. O detetor é um semicondutor de silício XFlash 3001® com uma resolução de 160 eV a 5.9 keV. Este equipamento deteta elementos de número atómico ≥ 13 (Al). Para a aquisição dos espectros as condições utilizadas foram um potencial de 40kV, intensidade de feixe de excitação de 600 μ A e tempo de acumulação de 120 segundos em atmosfera de ar, sendo que foram realizadas 3 análises em cada área de interesse.

Este método de análise foi realizado com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes na liga, pátina, soldas e produtos de corrosão, de modo a obter-se uma aproximação aos materiais utilizados na produção do objeto, e a obter pistas relativamente ao processo de corrosão presente. A semi-quantificação dos elementos da liga permite ter uma ideia inicial do tipo da liga em estudo bem como das suas contaminações e de que modo podem estar relacionadas com o tipo de corrosão presente (Beckhoff et al., 2006). Foram também realizadas quantificações de alguns pontos analisados com recurso ao programa WinAxil, mas devido às características do padrão disponível estas quantificações não são apresentadas no presente estudo.

2.5. Metalografia

A metalografia é um método destrutivo que permite compreender a microestrutura do metal a analisar. Recorreu-se a este método de análise porque a microestrutura fornece informações mais detalhadas sobre o material, no que respeita à sua constituição microestrutural, permitindo retirar ilações quanto aos métodos da sua produção, e do

estado de preservação do objeto (Scott, 1991) (Stuart, 2007). Para além disso, após a preparação adequada da amostra, as características microestruturais das camadas alteradas também acrescentam informações relevantes quanto aos principais mecanismos de corrosão desenvolvidos.

A análise microestrutural por microscopia ótica (MO) foi realizada com um microscópio ótico à reflexão, com platina motorizada e invertida da Leica, modelo DMI5000M (Leica Microsystems, Wetzlar, Germany), equipado com uma câmara digital Leica DFC295 (Leica Microsystems). O microscópio e a câmara estão ligados a um computador onde está instalado o software Leica Application Suite (LAS V4.9) (Leica Microsystems) com o módulo multifocus. O microscópio tem cinco objetivas, com ampliações de 5, 10, 20, 50 e 100x, todas semi-apocromáticas (PlanFluotar) adequadas a observações em campo claro, campo escuro e sob luz polarizada. As imagens foram adquiridas em campo claro com o objetivo de obter uma observação do aspeto natural da liga. Para complementar estas observações foram também realizadas observações e análise elementares por microscopia eletrónica de varrimento como se descreve na próxima secção.

2.6. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia por raios X é um método de observação e caracterização morfológica de materiais e superfícies, com aplicação em materiais orgânicos e inorgânicos. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de se obter uma quantificação mais pontual dos principais elementos químicos presentes na amostra. As análises foram realizadas após a aquisição de imagens, com um contraste adequado, com vista a melhor diferenciar os principais microconstituintes (fases) presentes na amostra. O SEM-EDS serve também para ter uma melhor interpretação das regiões de corrosão, impurezas, entre outras características (Goldstein et al., 1992).

Todas as observações foram realizadas por eletrões retrodifundidos (BSE) que está associado a um modo de contraste bastante útil quando se pretendem complementar estas observações com análises elementares. Este modo de imagem apresenta um elevado contraste de número atómico, sendo que as zonas de número atómico mais elevado apresentam maior brilho. Tal contraste permite evidenciar distribuições particulares dos elementos químicos no material (Goldstein et al., 1992). Quanto à análise por espectroscopia de raios X dispersiva de energias (EDS), esta fornece informação a nível elementar de modo qualitativo e semi-quantitativo, podendo esta ser pontual (1 a 3 micrómetros) ou mais abrangente (numa região selecionada), e realizada num curto espaço de tempo (Goldstein et al., 1992).

Neste estudo, a caracterização microestrutural e elementar foi realizada com um microscópio eletrónico de varrimento (SEM) convencional (canhão de eletrões por efeito termoiónico) da Zeiss, modelo DSM 962, dispondo para microanálise elementar de um EDS, da Oxford Instruments modelo INCA X-act. O sistema EDS dispõe de um detetor SDD, precisão PentaFET, com uma resolução de 125 eV para a radiação Mn K α a 5,9 kV

e com capacidade de detecção de elementos com $Z \geq 5$. Este equipamento encontra-se instalado no CENIMAT/i3N. As observações foram realizadas com uma distância de trabalho de 25 mm, sob uma tensão de aceleração de 20 kV, uma corrente de emissão regulada para 70 μA , a qual correspondeu a uma corrente de filamento de aproximadamente 3.3 A. Para as microanálises, o tempo de aquisição pré-definido foi de 100 segundos por espectro de raios X e para um tempo de processamento de nível 5. Para a semi-quantificação foi utilizada a correção “ZAF”, esta tem em conta a influência de diversos fatores da matriz na quantificação: número atômico dos elementos (Z), a probabilidade dos raios X serem reabsorvidos (A), e a contribuição dos raios X emitidos geraram novas emissões por fluorescência secundária (F). Os valores de quantificação ao longo deste trabalho serão indicados, preferencialmente, em percentagens ponderais (wt.%) para cada elemento.

2.7. Difração de Raios X

A difração de raios X é um método de análise que explora o facto de os comprimentos de onda dos raios X serem comparáveis ao espaçamento entre planos atômicos em estruturas cristalinas. Esta permite a identificação de fases cristalinas pela formação de padrões de difração característicos (por exemplo, representados em difratogramas), podendo a identificação ser feita por meio de uma base de dados de padrões de XRD (Stuart, 2007). Esta técnica também é particularmente útil para a distinção de fases cristalinas quimicamente semelhantes através do padrão de difração obtido (Stuart, 2007).

Apesar de se enfatizar o uso de técnicas *in situ*, a difração de raios X permite a obtenção de informação dificilmente alcançada através de outras técnicas complementares (Corbeil, 2004). Assim, esta é considerada uma das técnicas mais diretas para a caracterização de minerais constituintes de materiais cerâmicos e pode ser utilizada para investigar inclusões tal como a composição da matriz (Stuart, 2007). Neste estudo foram utilizadas as técnicas complementares de SEM-EDS e de difração em pó com o objetivo de identificar as fases cristalinas numa amostra de material cerâmico proveniente do interior do objeto.

Os difratogramas apresentados foram obtidos utilizando um difratómetro da PANalytical modelo X’Pert PRO MPD. As fases presentes foram identificadas usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ a 45 kV e 40 mA, configurações na faixa de 2θ entre 15° e 90° com intervalo de amostragem de $0,02^\circ$ e um tempo de aquisição de 33 segundos. O software de análise utilizado foi o HighScore Plus e a base de dados utilizada foi a ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Estes equipamentos encontram-se instalados no CENIMAT/i3N.

3. DISCUSSÃO DE RESULTADOS E DIAGNÓSTICO

3.1. Técnica de produção, caracterização do objeto e avaliação de estado

3.1.1. Documentação Fotográfica e Observação da superfície com Lupa Estereoscópica

O objeto encontra-se estruturalmente estável e sem elementos em falta, embora se observem zonas de desgaste de decoração, riscos, e uma grande área da superfície afetada por corrosão ativa localizada e por picada (Barclay et al., 2020), nomeadamente: cascos e as zonas inferiores das pernas e zona superior da perna dianteira direita, parte de baixo da barriga, lado direito do corpo, suadouro dos dois lados, zona inferior e topo da sela, zona entre a sela e a cauda, cauda e base do pescoço, principalmente do lado esquerdo (ver Anexo 2 secção 2.1.).



Figura 6 Pormenor desgaste de pátina



Figura 7 Pormenor desgaste de pátina e defeito de superfície



Figura 8 Pormenor desgaste de patina e riscos superficiais

A observação com lupa permitiu confirmar observações gerais da técnica de produção da decoração relatadas na descrição. A superfície da escultura apresenta-se em algumas zonas desgastada e riscada pelo uso, nessas zonas pode-se observar – como visualizado nas Figuras 6-8 – que a camada de cor castanho-escuro se encontra sobre a superfície metálica que se revela na forma de desenhos de cor amarelo-dourado. Isto significa que a superfície, na zona decorada, foi protegida com algum material e, posteriormente, colocada num banho químico para produzir a camada de oxidação (pátina) castanha mais uniforme, que corresponderá ao fundo da decoração. Após o processo de produção de pátina, remove-se o material protetor revelando a decoração amarelo-dourado. Posteriormente, seria muito interessante realizar uma reprodução desta técnica.

O problema com maior impacto na superfície e na estabilidade química e física do objeto (ver Anexo2 secção 2.1) é a progressão do fenómeno de corrosão e a consequente perda de superfície original, isto é, do relevo decorativo e leitura localizada em muitas zonas da decoração, como se pode observar nas Figuras 9-11.



Figura 9 Pormenor corrosão pesçoço (ver Anexo 2.2. Esq_m1_z1)



Figura 10 Pormenor corrosão suadouro (ver Anexo 2.2. Esq_m3)

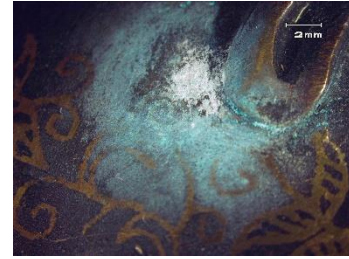


Figura 11 Pormenor corrosão aplicação (ver Anexo 2.2. Dir_m14)

Podemos também observar à vista desarmada cordões de soldadura, evidenciados pela formação de uma crosta de produtos de corrosão (Cronyn, 2004) como na parte superior da perna dianteira direita, como é representado nas Figuras 12-14, e em torno da base do pesçoço (ver Figuras 2, 9, 26 e 27). Estas linhas de soldadura apresentam uma perfeita continuidade de superfície nas zonas mais visíveis, sendo difícil de as distinguir à vista desarmada. Apesar disso, existem zonas em que a solda não foi totalmente retificada sendo mais fácil de discernir, como o lado interno da parte superior das pernas, o final da crina, sob a cauda, parte inferior da barriga e na base dos cascos. No lado interno da perna dianteira direita, a zona da solda não retificada apresenta várias pequenas picadas e um aspeto poroso sob uma fina camada de produtos de corrosão azulados e esbranquiçados (ver Figuras 12-14).



Figura 12 Pormenor linha de solda e corrosão perna dianteira direita

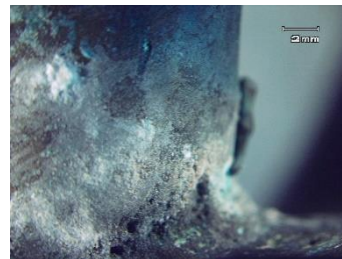


Figura 13 Solda não retificada e superfície porosa parte interior perna dianteira direita

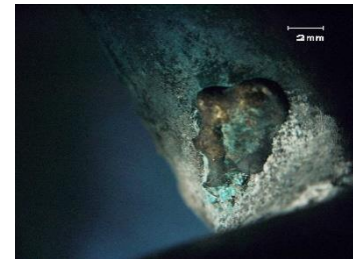


Figura 14 Solda não retificada parte interior perna dianteira direita

Assim, de baixo para cima, podemos observar a presença de solda não totalmente retificada na base de cada casco, que teria como função selar o oco de cada perna, e indícios de trabalho manual como padrões de lima. Estas soldas apresentam irregularidades de superfície bastante acentuadas que favorecem a progressão da corrosão.

Nas Figuras 15 e 16 podemos observar que os cascos dianteiro e traseiro esquerdos não apresentam buracos visíveis a olho nu, embora seja evidente a evolução da corrosão por picada. No lado direito (Figuras 17 e 18) é visível a olho nu dois pequenos buracos formados em zonas de maiores depressões na base do casco dianteiro e um grande no casco traseiro, para fins de escape dos gases durante a soldadura a presença deste buraco pode ser propositada. Em todos os cascos pode facilmente identificar-se as zonas mais suscetíveis à abertura de buracos.

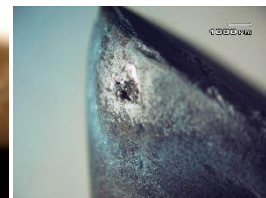


Figura 15 Pormenores casco dianteiro esquerdo

Figura 16 Pormenores casco traseiro esquerdo

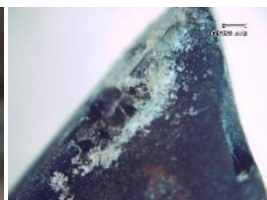


Figura 17 Pormenores casco dianteiro direito

Figura 18 Pormenores casco traseiro direito

Nas Figuras 19 e 20 pode-se observar a parte inferior das pernas do lado esquerdo observam-se zonas com depósitos produtos brancos de aspeto friável rodeados por auréolas de produtos azuis que se desenvolveram ao longo de uma linha que parece ser evidência de fundição em areia com molde bivalve (Hurst, 1996), na mesma zona observam-se evidências de trabalho manual, como padrões de lima possivelmente relacionados com a remoção de rebarbas.

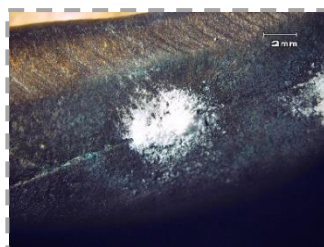
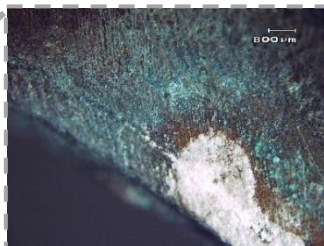


Figura 19 Indício de molde bivalve, perna traseira esquerda



Figura 20 Indício de molde bivalve, perna dianteira esquerda

Na parte inferior da barriga também se pode observar a presença de solda não completamente retificada, desde o meio das patas dianteiras até à cauda sendo mais evidente no centro da barriga, tal como evidências de trabalho manual (padrão de lima). Também se observou o desenvolvimento de corrosão por picada e a presença de escorrências que partem de zonas de corrosão mais avançada dos dois lados da zona inferior do suadouro, como se pode observar nas Figuras 21-23. Esta região tem um aspeto muito poroso e a corrosão por picada é evidente. As escorrências expõem o metal sob a pátina e apresentam produtos de corrosão de tom esverdeado, de aspeto compacto e em destacamento. As escorrências podem ter origem na hidratação (Barclay et al., 2020) e solubilização de produtos de corrosão hidrofílicos em períodos de elevada humidade relativa (HR) e posterior recristalização em períodos de baixa HR (ver Figura 57 do capítulo 4. secção 4.4. - Acondicionamento e Medidas de Conservação Preventiva). A dimensão das picadas varia em área, mas estas aparentam ser profundas, podendo considerar-se a possibilidade de existirem buracos profundos ocultos pelos produtos de corrosão. Nesta zona não foi possível a observação com lupa estereoscópica devido à geometria do equipamento e do objeto.



Figura 21 Pormenor parte inferior da barriga e do suadouro, lado esquerdo



Figura 22 Pormenor parte inferior da barriga, região central

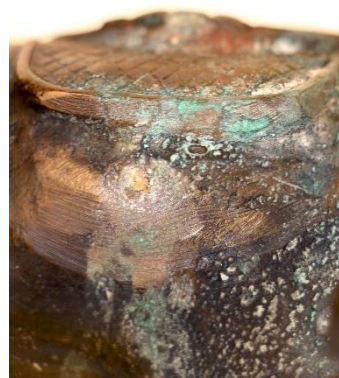


Figura 23 Pormenor parte inferior da barriga e do suadouro, lado direito

Nas Figuras 24 e 25 pode-se observar os dois lados do suadouro, em ambos a zona de corrosão mais desenvolvida é a parte inferior. Nessa zona observam-se crostas compactas de depósitos de produtos de corrosão azuis e, pontualmente, sobre as camadas de produtos azuis e depósitos de produtos de corrosão brancos de aspeto friável que indicam a presença de corrosão ativa (Barclay et al., 2020). Também se pode observar que as zonas dos depósitos brancos e as áreas em torno são as que apresentam maior perda do relevo decorativo. É também na parte inferior do suadouro, do lado esquerdo, que se observam os depósitos de produtos esverdeados de onde partem algumas das marcas de escorrências. Na parte superior do lado direito é visível o metal exposto que apresenta o tom do cobre, consequência do processo de deszincificação (Selwyn, 2019).

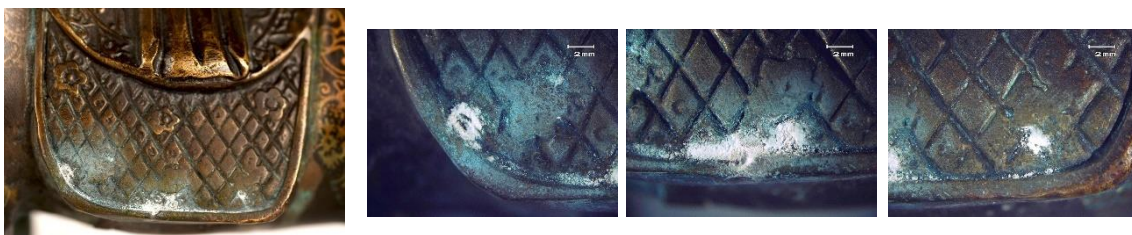


Figura 24 Visão geral e pormenores de corrosão no suadouro, lado esquerdo

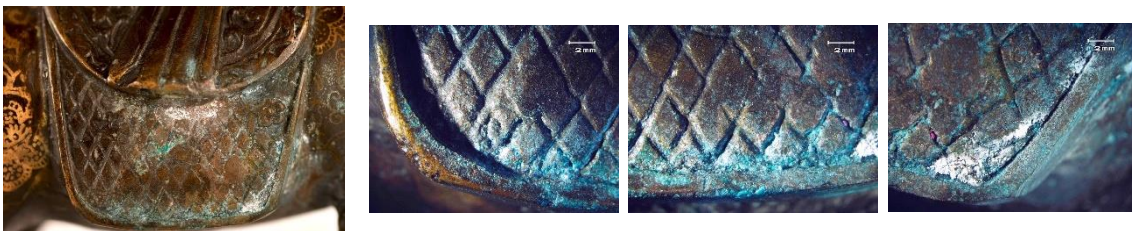


Figura 25 Visão geral e pormenores de corrosão no suadouro, lado direito

A Figura 26 representa a base do pescoço do lado esquerdo, a zona do objeto que apresenta corrosão mais avançada, sendo possível observar a perda total do relevo decorativo do peitoral, uma vez que os produtos de corrosão já se encontram abaixo da superfície original. A progressão da corrosão nesta zona também começa a colocar em risco a leitura da aplicação decorativa do arreio e, eventualmente, levará à perda deste relevo decorativo. Embora o lado esquerdo seja o mais deteriorado, do lado direito também já se observa o desenvolvimento de corrosão sobre o peitoral, como se pode observar na Figura 27. Na zona do fim da crina e do início da sela é visível a presença de solda não retificada, o que pode indicar que a cabeça do cavalo foi soldada ao corpo, sendo também visível o desenvolvimento de corrosão. Esta possibilidade pode estar relacionada com a forte reincidência da corrosão na base do pescoço.



Figura 26 Corrosão na base do pescoço e peitoral, lado esquerdo

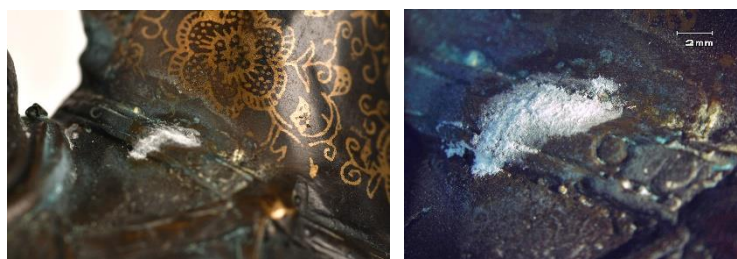


Figura 27 Corrosão no peitoral, lado direito

Subindo até à cabeça pode-se observar na Figura 28 uma depressão circular na parte inferior do queixo, esta zona apresenta o desenvolvimento de uma auréola de

depósitos de produtos de corrosão azuis e no centro da depressão existe um buraco grande semelhante ao encontrado na base do casco traseiro direito, embora este apresente um formato muito mais irregular. Também se observou a presença de uma linha saliente ao longo do meio do maxilar inferior, que parece uma evidência do molde bivalve utilizado na fundição em areia (Figura 29) (Hurst, 1996).



Figura 28 Parte inferior da cabeça, zona de corrosão e buraco



Figura 29 Parte inferior da cabeça, indícios de molde bivalve

Assim podemos constatar, que no geral os produtos de corrosão brancos apresentam-se pouco compactos ou friáveis e que se podem perder devido ao manuseamento do objeto, podendo estar associados a um processo de deszincificação ativa (Barclay et al., 2020), conduzindo à perda do zinco da liga. À volta dos depósitos dos produtos brancos observa-se a formação de auréolas azuladas, provavelmente associadas a produtos de corrosão do cobre, possivelmente consequentes da corrosão da zona deszincificada e mais rica nesse elemento (Heidersbach & Verink, 1972) (Rehan et al., 2001)(Selvaraj et al., 2003)(Qiu & Leygraf, 2011)(Zhou et al., 2017)

As crostas de produtos de corrosão do cobre, que se observam na zona do lado esquerdo da base do pescoço e dos dois lados da parte inferior do suadouro apresentam uma cor azulada e esverdeada, são muito mais compactas do que os produtos de corrosão brancos, e apresentam-se muito misturados com os depósitos brancos, como se pode observar nas Figuras 9 e 24-26, o que pode indicar a continuidade do processo cíclico de deszincificação e corrosão do cobre (Heidersbach & Verink, 1972)(Barclay et al., 2020).

3.1.2. Caracterização estrutural por Radiografia Digital

Depois de feita a observação e registo fotográfico da superfície com lupa estereoscópica procedeu-se ao exame estrutural do objeto pela técnica de radiografia digital. Ao analisar as radiografias as primeiras características que se puderam observar foram que: a) o objeto é denso, mas é oco, uma vez que se pode facilmente observar características decorativas em lados sobrepostos; e que b) o objeto não foi produzido por um só vazamento, apresentando soldadura entre o corpo, as quatro pernas, a cabeça e a cauda.

Como se pode ver nas Figuras 30 e 31 as linhas de soldadura são mais visíveis, devido à sua maior densidade, apresentando-se mais escuras, relativamente ao corpo. Pode-se observar na zona inferior das pernas, que cada casco se apresenta preenchido por um material de maior densidade que a liga. Pode-se também observar a existência de um buraco acima do vértice frontal do casco traseiro esquerdo bem como no plano de trás do

casco dianteiro direito, que não são visíveis a olho nu devido aos depósitos de produtos de corrosão.

É também visível a baixa densidade do metal e a presença de vários pequenos orifícios na zona do suadouro, que correspondem a zonas de corrosão avançada a partir de onde se observam as marcas de escorrimento.

Observou-se também que a base do pescoço no lado esquerdo e a parte superior da perna dianteira direita apresentam uma densidade muito mais baixa que o resto do corpo devido à redução de espessura do objeto e à sua elevada porosidade (Hashimoto et al., 1963)(Weisser, 1975)(Selvaraj et al., 2003)(Selwyn, 2019). Logo abaixo desta zona é visível a presença de uma grande fissura interna (32,88mm) de elevada densidade, provavelmente relacionada com o alívio de tensões internas consequentes de um arrefecimento rápido depois do vazamento (Schweitzer, 2003) e posterior preenchimento. Na parte superior da mesma zona, também se observa a ocorrência de pequenas fissuras de baixa densidade consequência do stress mecânico causado pela deszincificação, ou *stress corrosion cracking* (Weisser, 1975)(Namboodhiri et al., 1982)(Rehan et al., 2001)(Schweitzer, 2003)(Uhlig, 2011).

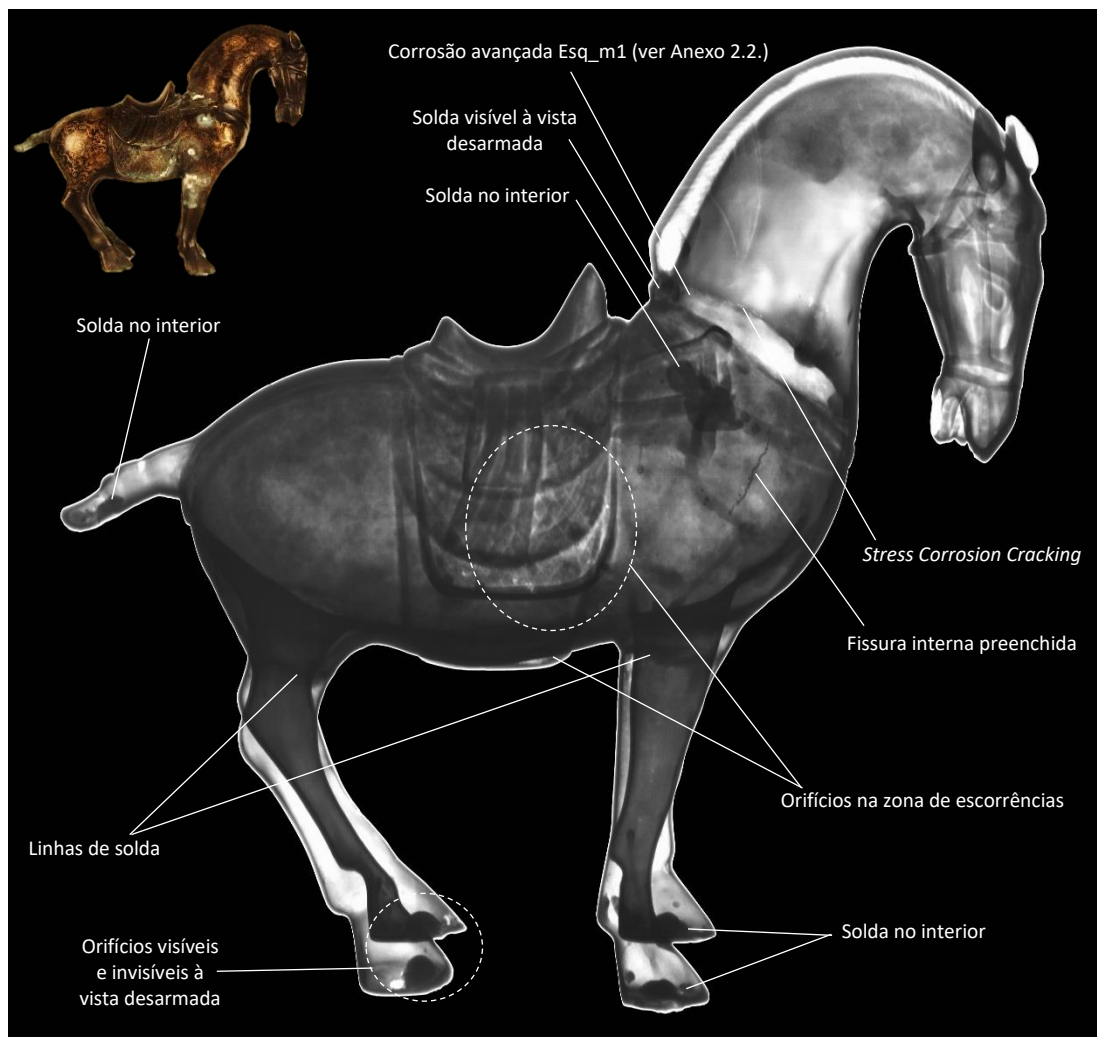


Figura 30 Radiografia digital no modo inverso, lado direito

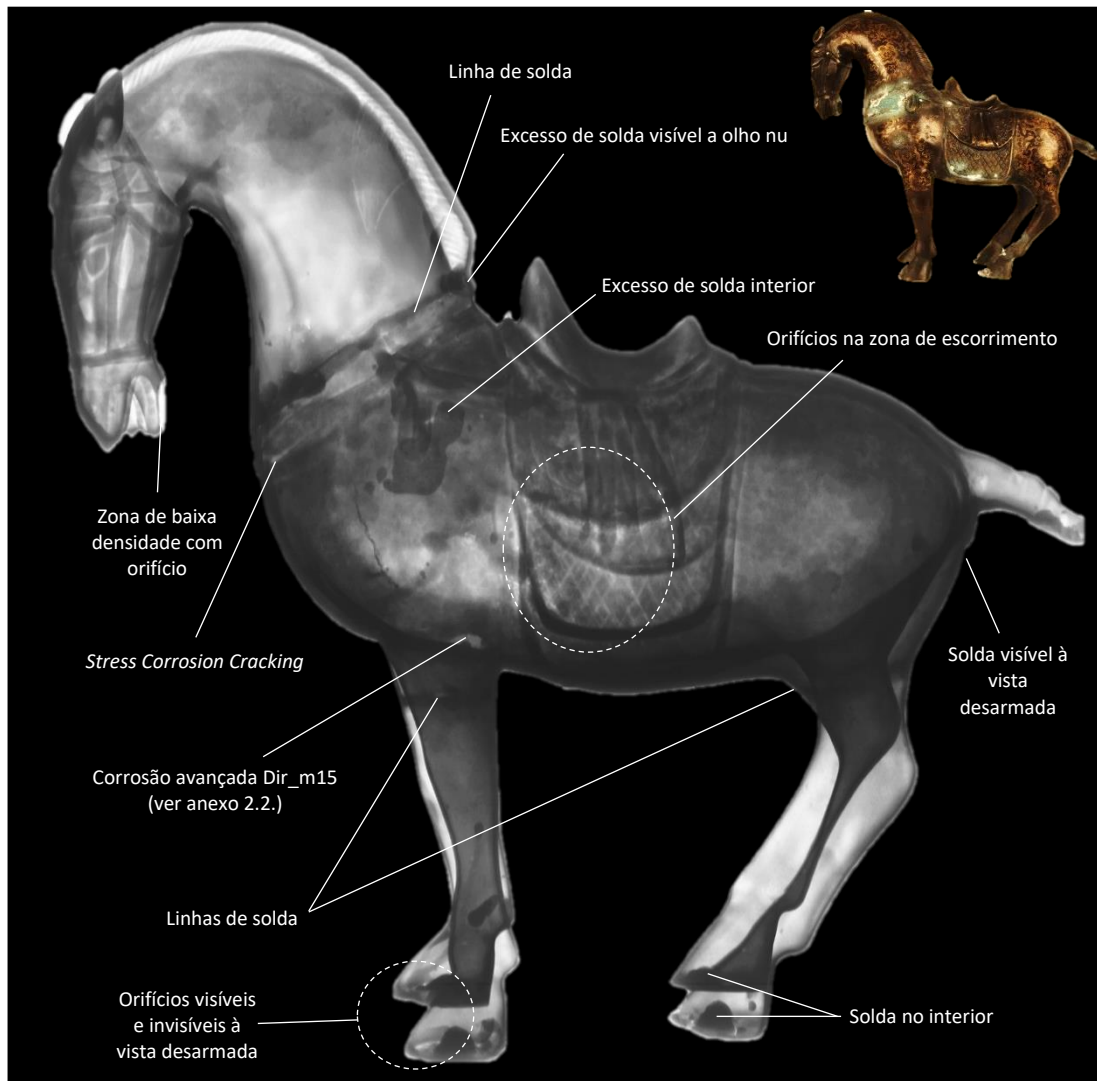


Figura 31 Radiografia digital modo inverso, lado esquerdo

Com base na análise de imagem efetuada, nas observações da superfície, e de acordo com a investigação sobre objetos semelhantes (Anexo 7), verificamos que o objeto foi fundido pela técnica de fundição em areia¹ em partes distintas e posteriormente unido por soldagem, trabalhado manualmente e patinado. Este método de construção pode ser indicativo de uma produção seriada, semi-artesanal, uma vez que facilita a produção de múltiplos objetos semelhantes, tendo a vantagem de permitir alterações no modelo, atribuindo características decorativas e formais diferentes (decoração das selas, modificação das tipologias das caudas e das pernas e a postura e decoração das cabeças – ver Anexo 7).

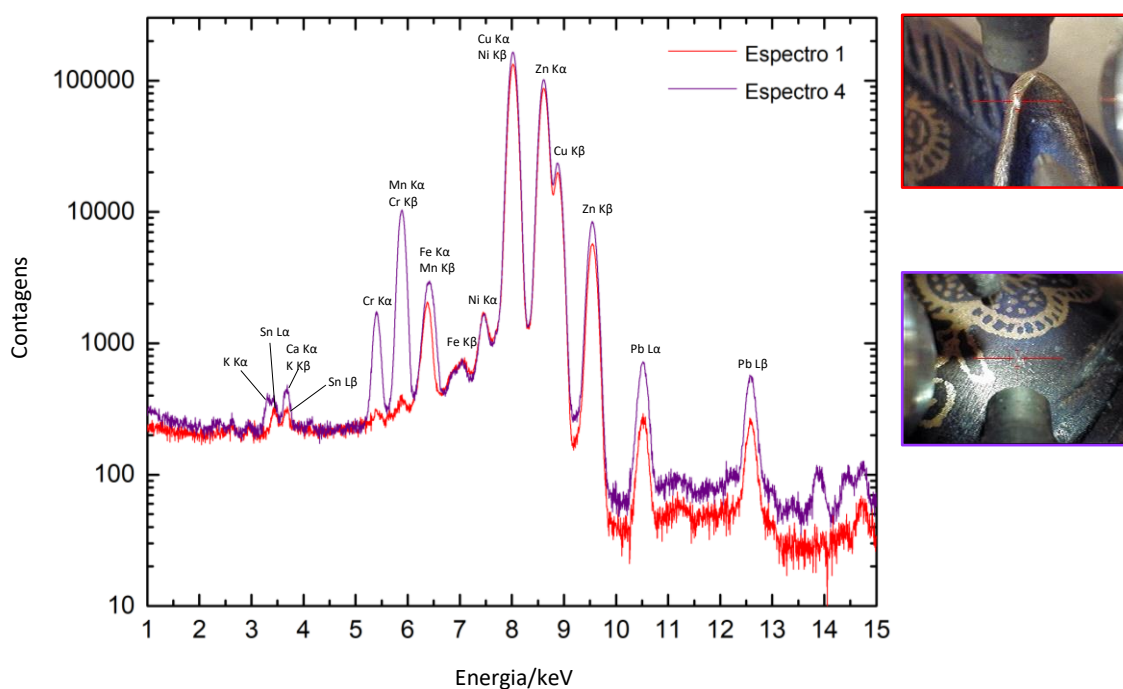
¹ A técnica de fundição em areia está descrita no vídeo disponível em <https://www.musee-rodin.fr/ressources/techniques/fonte-au-sable>

3.1.3. Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias (μ -EDXRF)

A análise de μ -EDXRF sobre a liga incidiu em três zonas de metal amarelo, na cabeça, no corpo e nas pernas (ver Anexo 4). Os pontos de análise foram selecionados de acordo com a geometria da superfície e a proximidade da pátina e produtos de corrosão. Para preparar as zonas selecionadas procedeu-se ao polimento localizado com papel de lixa 1000 mesh. Fizeram-se ainda análises a áreas de pátina, regiões de solda e regiões com depósitos de produtos de corrosão, selecionadas de acordo com a intensidade da coloração da pátina, tipologia dos produtos de corrosão e limitadas pela geometria da superfície. Os espectros apresentados no Anexo 4 foram selecionados a título representativo e são discutidos nos parágrafos abaixo.

Com base nos espectros 1, 2 e 3, (ver Anexo 4) obtidos no metal das zonas da cabeça, corpo e pernas, respetivamente, identificam-se os picos com maior intensidade $K\alpha$ e $K\beta$ do Cu (8,0463 keV; 8,9039 keV), e do Zn (8,6372 keV; 9,5704 keV), podendo-se concluir que a liga é composta essencialmente por Cu e Zn, confirmando que se trata de um latão (ver espectro 1 Figura 32). Foram detetados o Pb e o Sn como elementos da liga, nomeadamente pelos picos $L\alpha$ e $L\beta$ do Pb (10,5510 keV; 12,6140 keV), e $L\alpha$ e $L\beta$ do Sn (3,4441keV; 3,6628 keV). No entanto, como não se detetam os picos $L\alpha$ e $L\beta$ do Sn no espectro 3 foi necessário recorrer a outro método analítico para comprovar a sua presença. Para além dos elementos base constituintes da liga, detetou-se ainda a presença dos picos $K\alpha$ e $K\beta$ (6,4052 keV; 7,0593 keV) do Fe nos espectros 1 a 3. A sua presença poderá estar relacionada com uma contaminação da liga, que pode ter como consequência a promoção da deszincificação (Davies, 1993)(Herting et al., 2008), ou poderá estar relacionada com a contaminação por um elemento constituinte da pátina. São também

Figura 32 Sobreposição dos espectros 1 e 4



detetados os picos $K\alpha$ e $K\beta$ característicos dos elementos Mn (5,9003 keV; 6,4918 keV), Ni (7,4803 keV; 8,2668 keV) e Cr (5,4149 keV; 5,9468 keV) que se creem estar relacionados com os elementos constituintes da pátina.

No espectro 4 apresentado na Figura 32, obtido na superfície da pátina, são detetados os picos $K\alpha$ e $K\beta$ característicos dos elementos acima referidos Mn, Ni, Cr e também do K (3,3138 keV; 3,5901 keV). Ao comparar os espectros da superfície de metal limpo e a superfície patinada, observa-se que a intensidade do sinal destes elementos aumenta na área patinada.

Na pesquisa dirigida às técnicas de coloração de ligas de cobre constata-se a existência de uma receita referida por (Langbein, 1902) para a patinar de castanho objetos em latão. Esta descreve a imersão dos objetos num banho fervente de cromato de potássio (1½ oz.), sulfato de níquel (1½ oz.) e permanganato de potássio (77 gr.), em água (1 quart). Assim, os ingredientes referidos para produção desta pátina, podem ser os responsáveis pela existência dos marcadores elementares detetados na superfície. Por outro lado, também se deve considerar a possibilidade da pátina ter sido constituída por sucessões de diferentes receitas até ter sido atingido o tom pretendido. Tendo isto em conta, deve-se considerar a possibilidade da aplicação de receitas que contenham Fe ².

A análise das regiões de solda mostrou-se desafiante devido à geometria do objeto escultórico que limita a acessibilidade a certas zonas, mas também devido ao facto da maioria das regiões de solda estarem patinadas e/ou cobertas por produtos de corrosão. Assim, selecionaram-se como locais de análise a base dos cascos. As análises discutidas foram feitas nos cascos traseiros esquerdo e direito, espectros 5 e 6 apresentados na Figura 33, respetivamente. Em ambos se pôde detetar os mesmos elementos presentes na liga e na pátina, com a exceção do Sn, sendo o espectro 5 o mais semelhante aos espectros referentes à liga. Considerando que se observou indícios da pátina sobre a solda, embora bastante desgastada, seria natural uma contaminação da zona pela solução oxidante.

Uma vez que o resultado da análise da solda indica a composição elemental de um latão, pode-se afirmar que a técnica aplicada para tapar os buracos foi a brasagem³ (Schwartz & Aircraft 1993) (Cronyn, 2004)(Jacobson & Humpston 2005). Esta técnica é

² (Hughes & Rowe, 1991) descrevem a seguinte receita para patinar de castanho alaranjado / castanho-escuro superfícies *as-cast*, especificamente.

Torch technique A e B

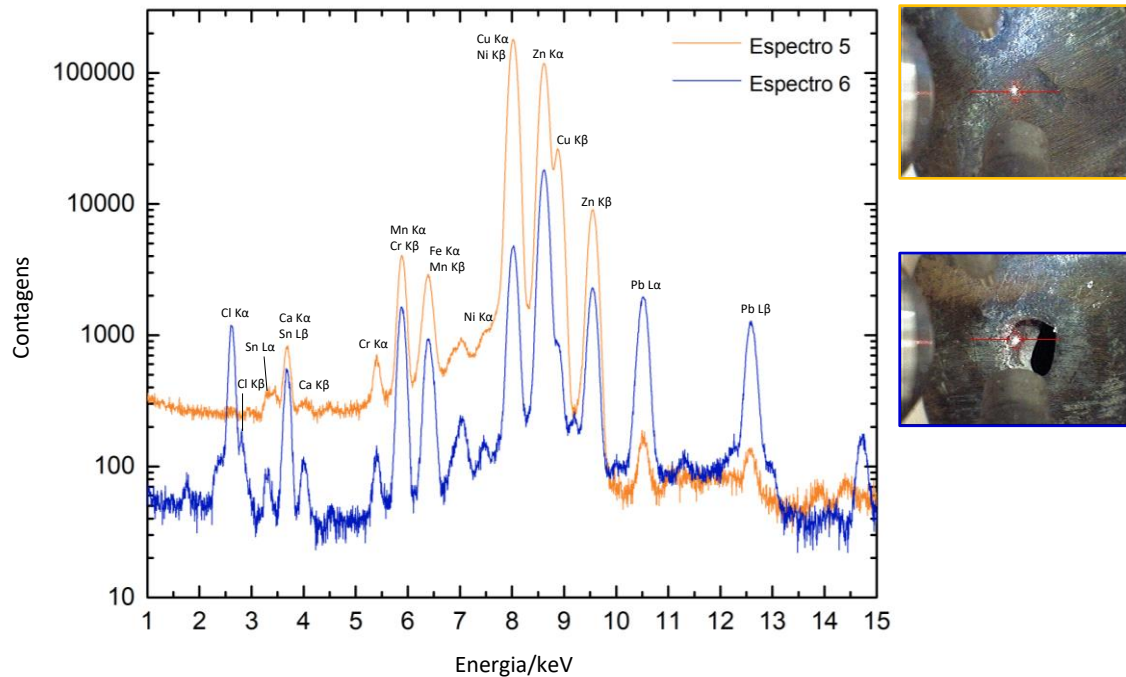
A-Potassium Polysulphide 4g + water 1L B-Ferric Chloride 10g + water 1L

“The metal is heated with a blow torch and the polysulphide solution applied sparingly with a brass scratch-brush, using small circular motions, and working across the surface until a dark brown colour is established. The metal is then gently heated as the ferric chloride solution is stippled on to the surface using a bristle-brush or cloth, to give an orange-brown tone. When treatment is complete, the object is allowed to cool and dry thoroughly, and is then wax finished.”

³ De acordo com (Schwartz 2003) e (Jacobson e Humpston 2005) o termo “brasagem” provém do verbo inglês *braze*, derivado do inglês antigo *braes* (brass) que significava “cobrir com latão” e do francês antigo *braser* que significava “queimar”. O termo é aplicado desde o final do século XVII para designar “solda de liga de cobre e zinco” (Jacobson & Humpston, 2005), embora atualmente inclua uma série de ligas que podem não conter estes elementos (Jacobson & Humpston 2005).

usada para criar fortes uniões em metais de formas e espessuras irregulares com o mínimo de deformação do objeto e permite a união de várias zonas diferentes ao mesmo tempo, sendo muito aplicada em produções em massa (Schwartz & Aircraft 1993)(Schwartz 2003). Apesar dos outros elementos detetados (Fe, Mn, Ni, Cr, K) puderem estar associados à produção da pátina, alguns podem estar igualmente presentes na liga de brasagem, tal como o Fe, Mn e Ni (Jacobson & Humpston, 2005).

Figura 33 Sobreposição dos espectros 5 e 6



Na análise feita no casco direito (espectro 6 Figura 33), os elementos detetados também correspondem aos que estão presentes na liga da solda e na pátina, com a diferença da intensidade do sinal do Zn ser superior à do Cu, este facto pode estar relacionado com a ocorrência de elevados teores de Zn em ligas de brasagem (Jacobson & Humpston, 2005). Observam-se também os picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Cl (2,6220 keV; 2,8120 keV), o que pode indicar que o buraco exposto terá corroído deixando nos seus limites depósitos de produtos de corrosão ricos em Zn, o que também justificaria a presença do Cl (Namboodhiri et al., 1982)(Selvaraj et al., 2003)(Qiu & Leygraf, 2011). Em ambos espectros também se detetaram os picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Ca (3,6923 keV; 4,0131 keV) que pode estar relacionado com contaminantes externos.

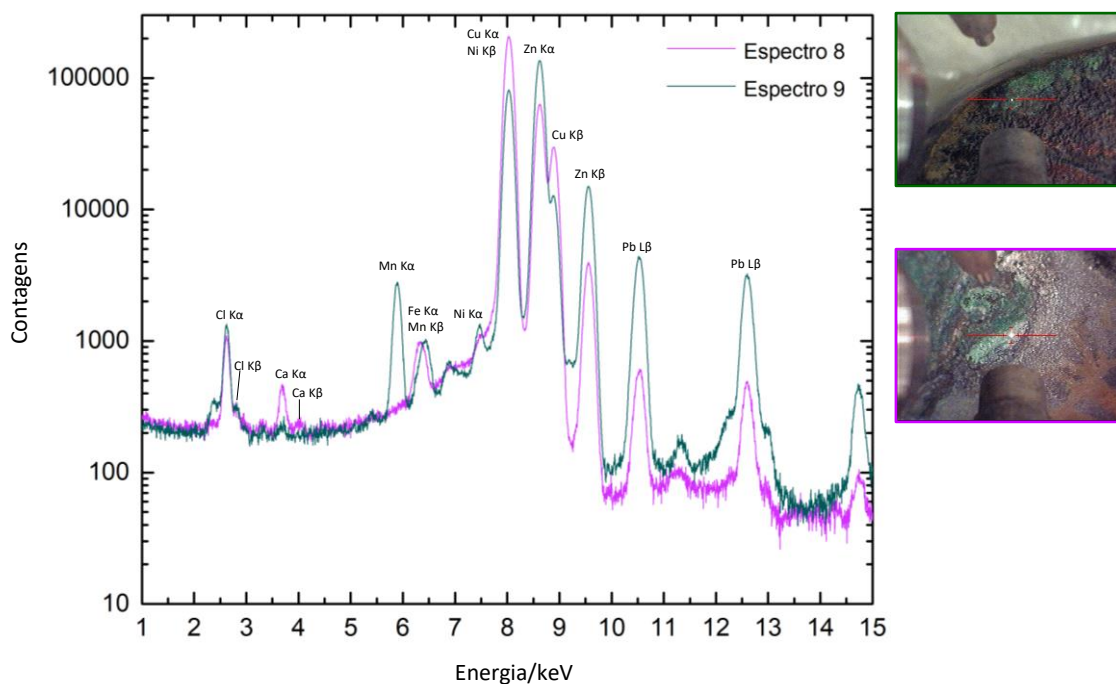
Com base nestas análises, pode-se ainda colocar a possibilidade de existirem brasagens de composições diferentes, o que explicaria porque é que algumas são mais e menos visíveis na radiografia, e justificaria os diferentes graus de corrosão nas zonas que foram brasadas.

As análises aos produtos de corrosão incidiram sobre os diferentes depósitos de corrosão com colorações e características formais distintas, referidos e discutidos

aquando da observação com lupa estereoscópica: os brancos, os verdes/azuis mais claros e os verdes/azuis mais fortes.

De acordo com os resultados obtidos sobre todos os produtos de corrosão, nos espectros 7, 8 e 9 (ver Anexo 4), pode-se verificar que todos apresentam os picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Cl, o que permite concluir que os produtos de corrosão deverão ser ricos em cloretos (Rehan et al., 2001)(Selvaraj et al., 2003).

Figura 34 Sobreposição dos espectros 8 e 9



Podemos ainda observar que no espectro 9, apresentado na Figura 34, a intensidade do pico do Zn é mais elevada que a do Cu, ao contrário dos espectros 7 e 8, indicando a perda de Zn da liga e o enriquecimento em Zn dos depósitos de corrosão (Namboodhiri et al., 1982)(Selvaraj et al., 2003)(Qiu & Leygraf, 2011).

No espectro 8, apresentado na Figura 34, as contagens elevadas do Cu podem estar relacionadas com a existência de uma espessa camada de Cu redepositado e/ou residual que pode conter produtos de corrosão do Cu ou pela existência de uma camada de cuprite e outros produtos de reação do Cu sob a camada de produtos brancos (Heidersbach & Verink 1972)(Rehan et al., 2001)(Selvaraj et al., 2003)(Qiu & Leygraf, 2011)(Zhou et al., 2017).

Para além do Cl e dos elementos constituintes da liga já referidos, nos três espectros também foi identificada a presença de alguns elementos presentes na pátina Mn, Ni, Cr e do Ca, um possível contaminante externo.

Uma vez que se detetou o Cl nas análises coloca-se a hipótese de a corrosão ativa (Barclay et al., 2020) observada ser agravada pela presença deste elemento, conforme reportado na literatura (Heidersbach & Verink, 1972)(Weisser, 1975)(Rehan et al., 2001)(Marshakov, 2005).

Considerou-se necessária uma análise elementar mais rigorosa, que permitisse uma maior aproximação às zonas a analisar e maior sensibilidade elementar para corroborar a qualidade dos resultados obtidos por EDXRF dos elementos presentes na liga, pelo que se efetuaram análises por SEM-EDS/BSE.

3.1.4. Metalografia

A interpretação da microestrutura foi baseada na observação por MO, na análise elemental e semi-quantitativa por SEM-EDS e com recurso aos diagramas de equilíbrio de fases (ver Anexo 5). Para o efeito, foi necessário recolher uma amostra da liga. A seleção do local de extração da amostra foi baseada na acessibilidade e no impacto que esta poderia causar na leitura do objeto (ver Anexo 3). Apesar do objeto ser composto por partes vazadas separadamente, apenas uma amostra foi recolhida, limitando-se assim a intervenção no objeto.

Considerando apenas os principais elementos da liga, com os teores obtidos por SEM-EDS normalizados para 100% (~63Cu –37Zn) (ver Tabela 1) e recorrendo ao diagrama de fases apresentados no Anexo 5, foi identificada uma microestrutura de vazamento essencialmente bifásica, cujas fases foram reconhecidas como α e β . A solidificação inicia-se com a formação da fase α primária (mais rica em Cu), seguindo a formação da fase β (mais rica em Zn) resultante de uma reação peritética ($L+\alpha\rightleftharpoons\beta$). Na Figura 35, podemos distinguir a estrutura dendrítica da fase α (cor mais rosada) envolvida numa matriz de fase β (mais amarelada). No entanto, nas imagens com maior detalhe (Figuras 36 e 37) podem-se observar em alguns locais a ocorrência de outras fases.

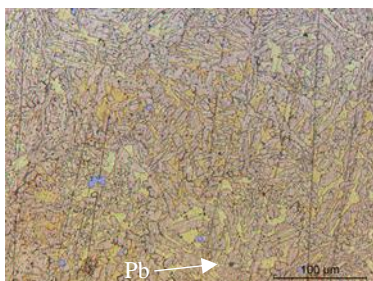


Figura 35 MO-BrightField-020x

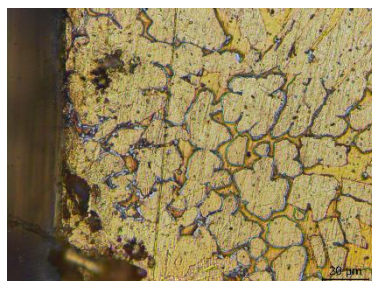


Figura 36 MO_BrightField_050x

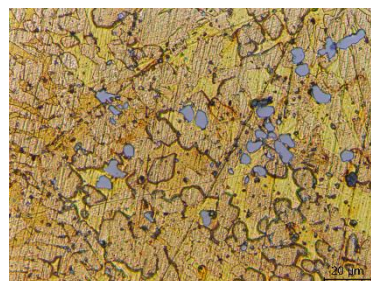


Figura 37 MO_BrightField_050x

Na Figura 36 pode-se identificar junto ao limite da amostra, no contorno de grão (Selvaraj et al., 2003), a ocorrência da fase γ de tom cinza, mais rica em Sn resultante dos processos de segregação inversa do Sn para a superfície (Scott, 1991)(Vilarinho et al., 2004). Considerando esta fase e com base no diagrama de fases Cu-Zn-Sn e nos valores obtidos por SEM-EDS, normalizados para 100% (Cu62.2 - Zn36.5 - Sn1.3) (ver Tabela 1), pode-se observar que a liga se encontra num domínio trifásico e que a presença do Sn promoveu a formação da fase γ , mais resistente à corrosão (Vilarinho et al., 2004)(Furtado et al., 2010).

Podemos ainda identificar na Figura 37 a ocorrência pontual duma fase sólida primária de estrutura dendrítica rica em Fe e Si, também observada por SEM-EDS/BSE (ver Figura 41 Espectro 11). Como se pode observar no diagrama Cu-Fe, algumas ligas

ricas em Cu podem apresentar como fase sólida primária uma fase ferrosa. Essa fase, formada a alta temperatura e muito típica das ligas ferrosas é designada por austenite (γFe). Esta, a mais baixas temperaturas transforma-se em ferrite (αFe)(Scott, 1991). De acordo com o diagrama Fe-Si, a presença de Si nesta fase rica em ferro deve-se ao facto deste elemento ser muito solúvel na austenite.

Observaram-se também alguns glóbulos negros, interdendríticos e de pequenas dimensões, que se atribuíram a uma fase muito rica em Pb (evidenciada por BSE). Esta fase forma-se por segregação do Pb dado este ser insolúvel no Cu (Scott, 1991)(Scott, 2002).

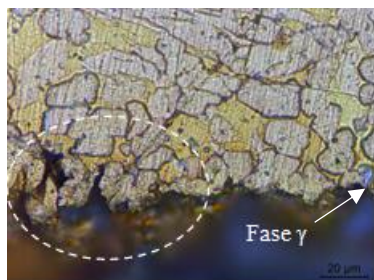


Figura 38 MO_BrightField_050x

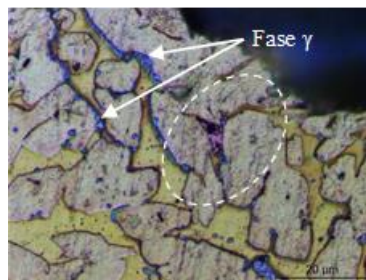


Figura 39 MO_BrightField_100x

Com base nas imagens obtidas nas regiões mais superficiais (Figuras 36 e 38) pode-se observar a ocorrência de uma corrosão intergranular e preferencial da fase β , que ocorre a um ritmo um pouco superior à corrosão da fase α . Este mecanismo é suportado pela deszincificação do material podendo conduzir à redeposição de algum do seu Cu. A existência de Cu redepositado (mais avermelhado) pode ser observada na Figura 39, embora sempre em quantidades relativamente pequenas, mas que parece estar associado aos processos primários de corrosão desenvolvidos (presente nas regiões alteradas mais interiores). Com base na análise de SEM-EDS (Figura 42 Espectro 12 Tabela 3) concluiu-se que a baixa ocorrência de Cu redepositado pode ser consequência da sua posterior oxidação, com formação de cuprite, entre outros produtos mais solúveis (Rehan et al., 2001)(Zhou et al., 2017). A lixiviação dos produtos de corrosão, em relação à taxa redeposição do Cu, pode ser acentuada pela presença de cloretos (Heidersbach & Verink, 1972)(Rehan et al. 2001)(Marshakov, 2005).

3.1.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)

Com este método analítico conseguiu-se uma caracterização microestrutural mais precisa e verificar a presença de uma maior gama de elementos ($Z \geq 6$), bem como proceder à sua quantificação. Permitiu também a observação, análise quantitativa e mapeamento elementar das regiões de corrosão, o que contribui para uma melhor compreensão do processo de corrosão e dos produtos resultantes.

A análise feita na região mais interior da amostra (Espectro 10 da Figura 40) permitiu verificar a presença do Sn e do Fe, e comprovar que estes são elementos constituintes da liga (ver Tabela 1). Na imagem também é possível observar pontos brancos que consistem nos glóbulos de Pb, tal como observado por MO (Scott, 1991)(Scott, 2002). Na imagem do espectro 11 (Figura 41) observa-se a presença de uma

fase de estrutura dendrítica (mais escura na imagem) principalmente composta por Fe e Si que também foi observada por MO. Nesta fase também se detetou a ocorrência de outros elementos, mas minoritários, como o Mn, Ni e Cr. A presença de ferro poderá ser consequência de uma contaminação deste elemento nas matérias-primas usadas durante a elaboração da liga.

Na imagem associada ao espectro 12 (Figura 42) pode-se observar uma região onde ocorreu corrosão por deszincificação da fase β . De acordo com uma quantificação mais pontual (assinalado na imagem) (ver Tabela 3), a proporção estequiométrica entre o Cu e O é próxima de 2:1, o que pode indicar que nessa região o Cu redepositado já aqui foi oxidado em cuprite (Selvaraj et al., 2003)(Zhou et al., 2017). A presença de Cl reforça a presença de produtos de corrosão à base de cloretos.

Figura 40 Espectro 10

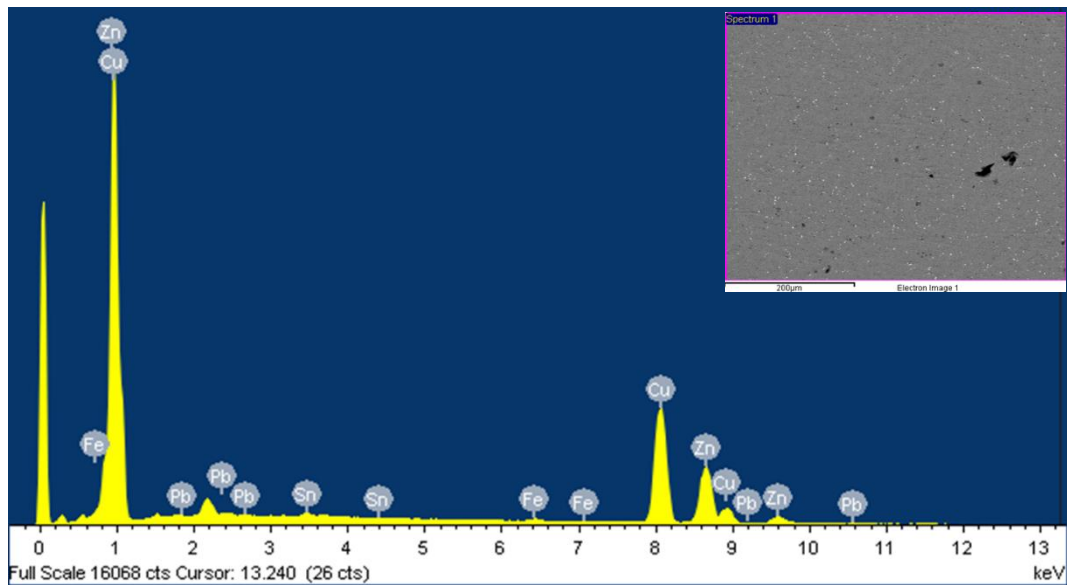


Tabela 1 Valores de semi-quantificação do Espectro 10

	Cu	Zn	Sn	Pb	Fe
Wt. %	62,69	35,79	0,72	0,62	0,18

Figura 41 Espectro 11

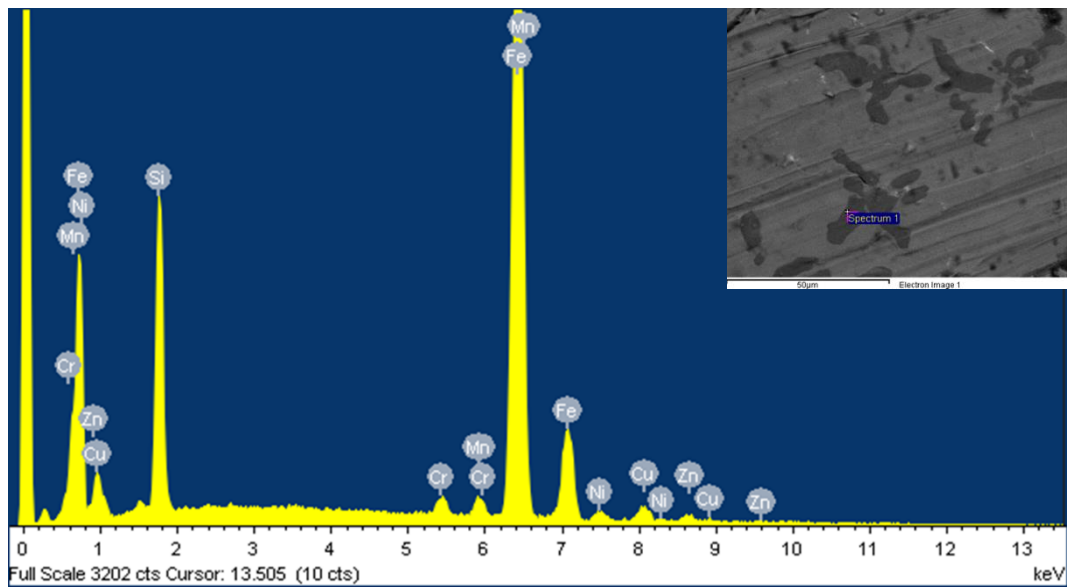


Tabela 2 Valores de semi-quantificação do Espectro 11

	Fe	Si	Cu	Zn	Ni	Mn	Cr
Wt.%	78.68	11.89	3.30	1.87	1.60	1.54	1.13

Figura 42 Espectro 12

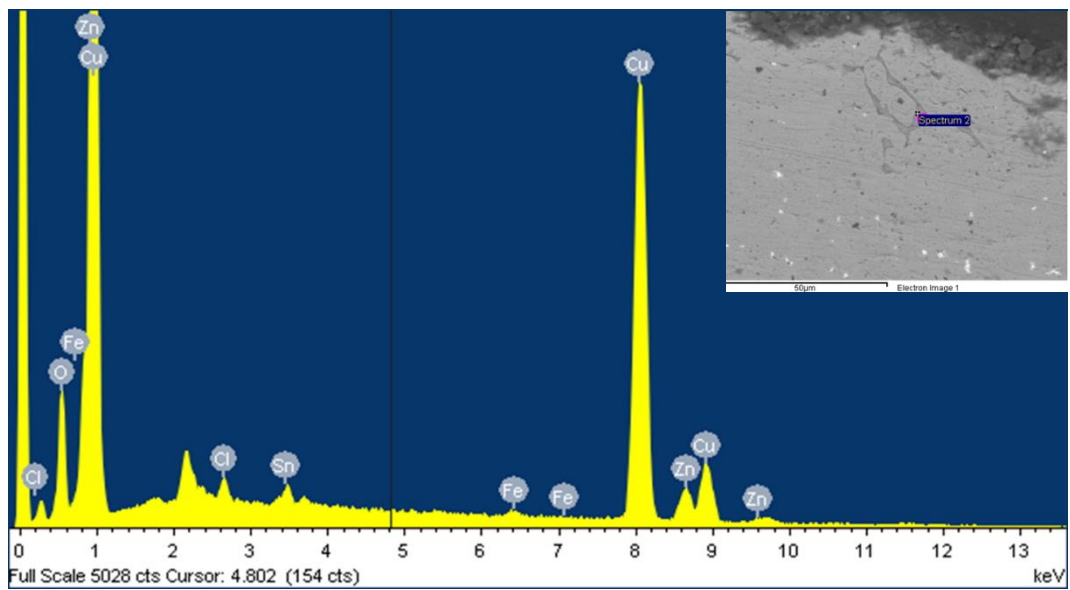


Tabela 3 Valores de semi-quantificação do Espectro 12

	Cu	O	Zn	Cl	(Sn)	(Fe)
Wt.%	80.03	10.25	6.90	0.89	1.60	0.33
At.%	61.44	31.24	5.15	1.23	0.66	0.29

Os espectros 13 e 14 (Figuras 43 e 44) são referentes a análises dos produtos de corrosão. No espectro 13 pode-se observar a presença de elevadas quantidades de Zn, Cl e O (ver Tabela 4) que indica que estes produtos são ricos em Zn, devendo incluir a presença de óxidos e cloretos de Zn. Observa-se também a ocorrência de Cu e C o que pode indicar a presença de carbonatos básicos de Cu (Selvaraj et al., 2003), tal como a malaquite. Também se pôde detetar a presença de quantidades muito baixas Mn e Ca podendo estes estar relacionados com uma contaminação pelo elemento constituinte da pátina e contaminação externa, respetivamente. Como se pode observar no espectro 14 a presença do Pb está relacionada com os produtos mais claros nas imagens obtidas por BSE devido ao seu elevado peso atômico. Uma vez mais verifica-se a ocorrência do Zn, Cu, Cl e O nos produtos de corrosão.

Com base nas análises SEM-EDS e nas análises feitas por μ -EDXRF, conclui-se que os produtos de corrosão consistirão essencialmente em cloretos, óxidos e/ou hidróxidos de Zn, de Cu e menos recorrentes produtos de corrosão do Pb (Rehan et al., 2001)(Selvaraj et al., 2003)(Qiu & Leygraf, 2011)(Zhou et al., 2017).

Figura 43 Espectro 13

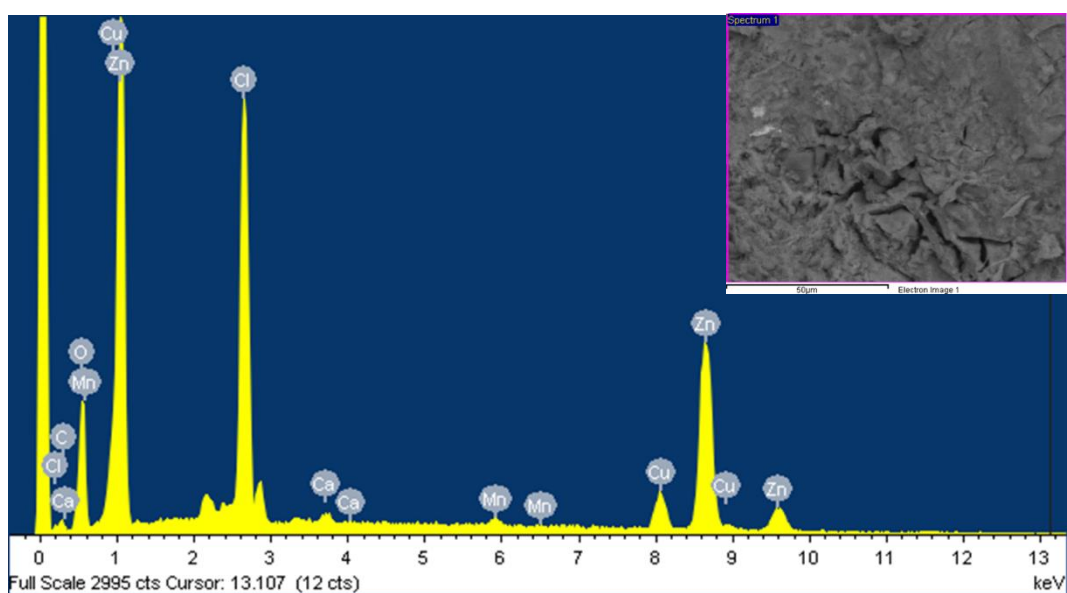


Tabela 4 Valores de semi-quantificação do espectro 13

	Zn	Cl	O	Cu	C	(Mn)	(Ca)
Wt.%	51.78	17.04	16.65	7.97	5.47	0.62	0.46

Figura 44 Espectro 14

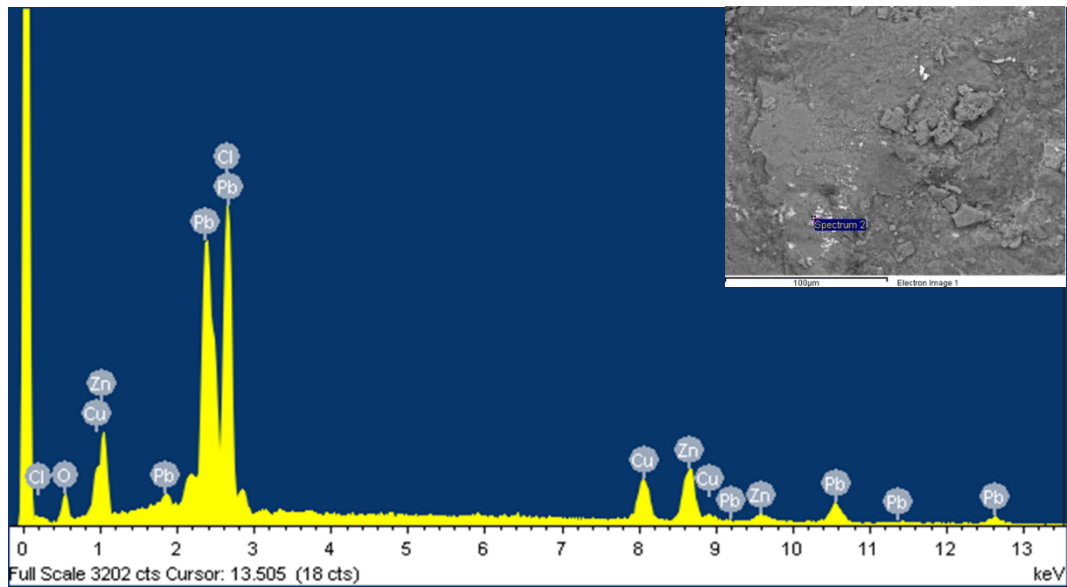


Tabela 5 Valores de semi-quantificação do espectro 14

	Pb	Cl	Zn	Cu	O
Wt.%	38.79	21.81	19.82	12.91	6.67

Na Figura 45 pode-se observar a distribuição do Cu e do Zn que demonstra a dissolução mais acentuada da fase β , mas também da fase α . A distribuição do O ao longo do limite da amostra (superfície do objeto) coincide com as zonas onde se observa a perda mais acentuada do Zn e também com algumas zonas onde se observa a perda de Cu, podendo indicar a presença de cuprite, entre outros. A distribuição do Cl não é clara, devendo este estar distribuído muito disperso na camada alterada.

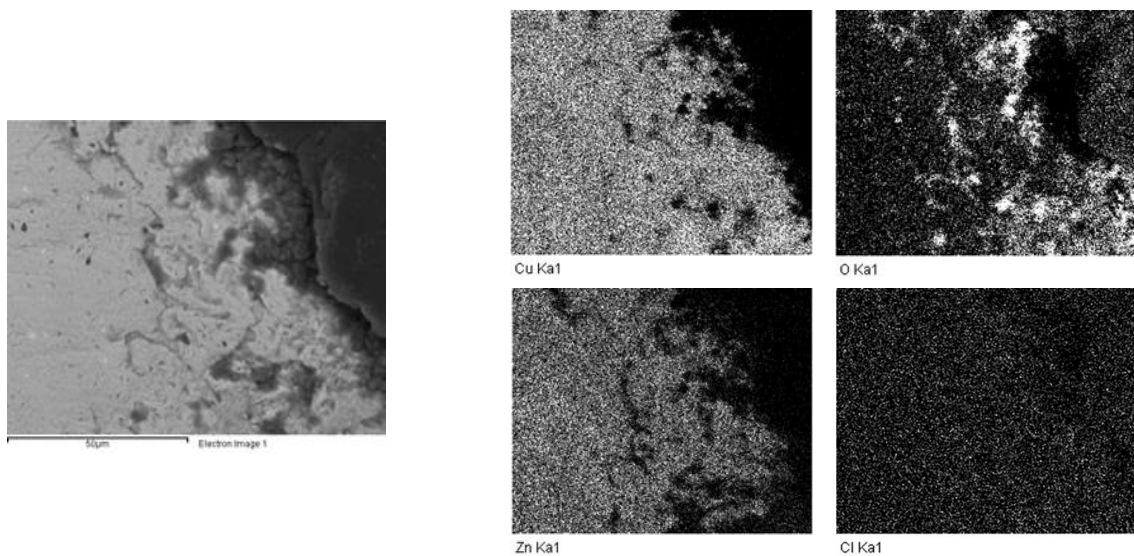


Figura 45 Esquema de distribuição elemental na periferia da amostra

Uma vez que se detetou Cl nas regiões corroídas da amostra obtida, bem como nos produtos de corrosão analisados, e considerando os resultados obtidos por μ -EDXRF, pode-se concluir que a presença do Cl é o principal responsável pela reincidência do processo de corrosão e portanto, estaremos perante um processo de deszincificação e corrosão autocatalítica do Cu por contaminação por cloretos (Heidersbach & Verink, 1972)(Rehan et al., 2001)(Marshakov, 2005).

Tendo em conta as situações de reincidência de corrosão ativa deste objeto, mesmo após as sucessivas limpezas, e os locais em que esta corrosão se desenvolve com maior intensidade, nomeadamente nas regiões de união entre as diferentes partes e na proximidade de defeitos visíveis na superfície, concluiu-se que esta corrosão externa deveria estar associada a alguma segregação rica em sais agressivos (tais como os cloretos) que seriam provenientes do interior da escultura.

Recordando que a radiografia digital (Figura 30 e 31) confirmou uma estrutura, e sabendo que os objetos vazados contêm materiais cerâmicos siliciosos para preencher o interior (Cronyn, 2004), considerou-se que este diagnóstico preliminar deveria ser uma possibilidade a verificar.

Um caso muito semelhante ao aqui avançado foi relatado por Plenderleith (Plenderleith, 1956). Neste caso, também o autor não conseguiu estabilizar superficialmente a corrosão localizada de um objeto egípcio em bronze. Considerando as técnicas de vazamento então praticadas, o autor descobriu que a origem da contaminação do objeto era justamente devida ao material cerâmico usado para criar um interior oco. Estes materiais têm uma capacidade de retenção de sais e humidade muito superior à do metal. Neste caso, com o propósito de preservar a pátina exterior, na abordagem à estabilização química, o autor recorreu à abertura da base do objeto para aceder ao interior uma vez que, como refere, as extensas tentativas de estabilização localizada não tinham sido eficientes e nos casos de contaminação interna a dessalinização por imersão pode causar muito mais dano (Plenderleith, 1956).

Para se confirmar esta hipótese, foi necessária a obtenção de uma amostra do material interior e, conseqüentemente, desenvolver um método o menos invasivo possível para a obter (ver Anexo 3).

3.2 Caracterização do material de enchimento e do contaminante

3.2.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)

Nas análises feitas no material de enchimento presente no interior do objeto pôde-se observar que o Si e o O são os elementos com maior ocorrência podendo estar associados à presença de sílica ou compostos silicatados.

Na análise referente ao espectro 15 (Figura 46), também foram detetados os principais constituintes da liga, entre os dois, o Zn foi elemento com maior valor de quantificação o que pode ser consequência do processo de deszincificação e difusão de parte dos seus iões para o material de enchimento (ver Tabela 6). Para além disso, o Zn

também foi detetado na análise referente ao espectro 16 (Figura 47), ao contrário do Cu. Nesta análise também foram detetados o Na, Cl e o Al em quantidades relevantes. A presença do Al deverá estar relacionada com a presença de minerais argilosos. Apesar do Cl não ocorrer em grande quantidade a sua presença comprova que este elemento é a origem mais provável da contaminação por cloretos, uma vez que os seus iões em solução irão migrar através dos defeitos da estrutura para o exterior. A presença de Na pode ser indicadora da presença de sais de NaCl, embora também possa estar relacionada com a ocorrência de minerais argilosos (Meunier, 2005)(Klein & Philpotts, 2013). Para além destes elementos também se detetaram K, Fe, Ca e Mg em quantidades bastante baixas, sendo que estes também são comuns em minerais argilosos (Meunier, 2005)(Klein & Philpotts, 2013).

Figura 46 Espectro 15

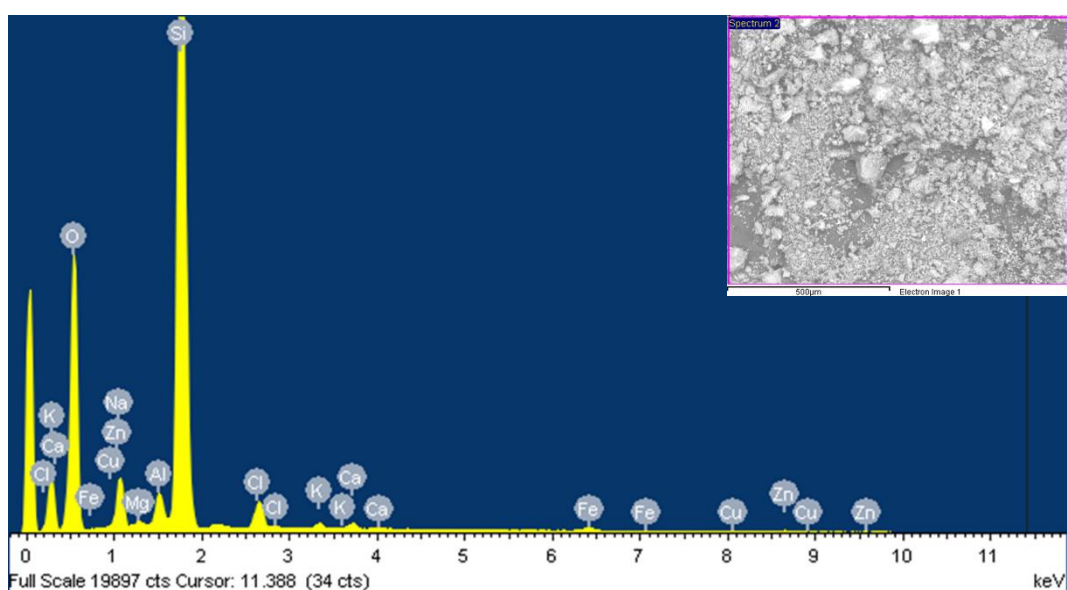


Tabela 6 Valores de semi-quantificação do espectro 15

	O	Si	Na	Cl	Al	(Fe)	(Zn)	(Ca)	(Cu)	(K)	(Mg)
Wt.%	52.30	37.52	3.75	2.25	1.35	0.61	0.58	0.56	0.42	0.41	0.25
At.%	66.13	27.03	3.30	1.28	1.02	0.22	0.18	0.28	0.13	0.21	0.21

Na análise referente ao espectro 16 (Figura 47) observou-se novamente a ocorrência de uma quantidade significativa de Na e Cl (ver Tabela 7), desta vez numa razão ainda mais próxima de 1:1 em at.%, o que parece indicar a presença de NaCl e SiO₂ (proporção de Si:O próxima de 1:2) no agregado de maior brilho.

Figura 47 Espectro 16

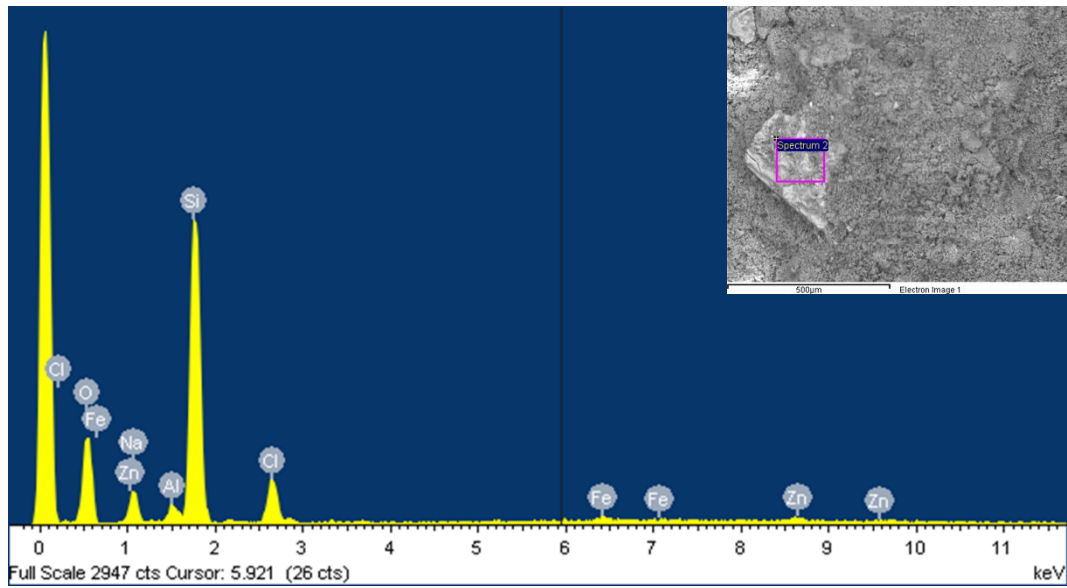
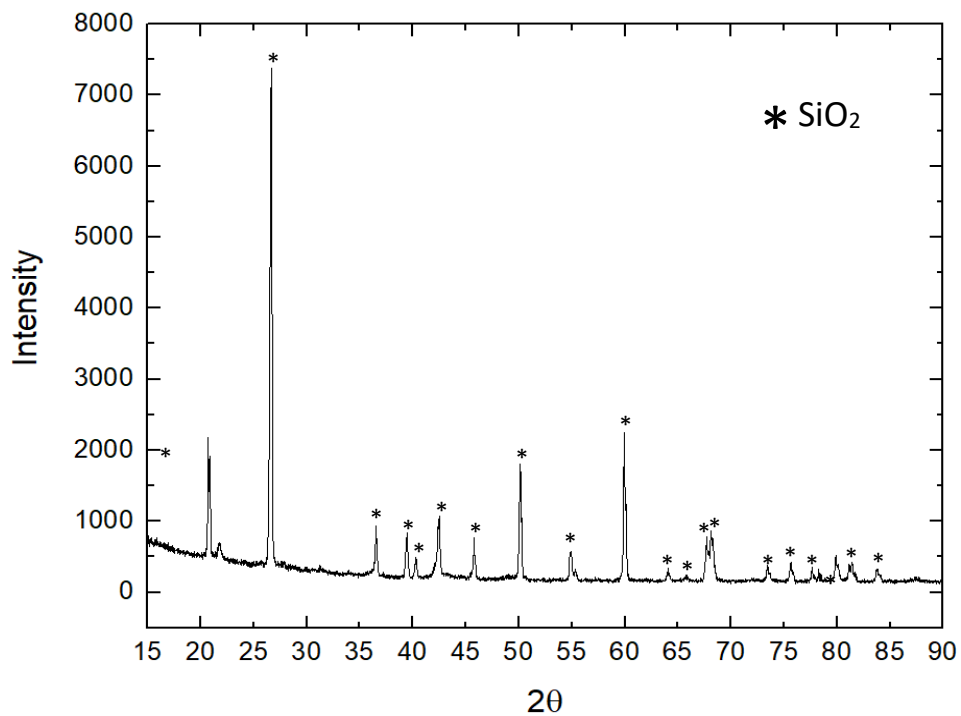


Tabela 7 Valores de semi-quantificação do espectro 16

	O	Si	Cl	Na	Zn	Fe	Al
Wt.%	45.70	34.96	7.73	5.46	2.62	1.78	1.75
At.%	60.86	26.52	4.64	5.06	0.85	0.68	1.38

3.2.2 Difração de Raios X

Figura 48 Espectro 17



Na análise por difração de raios X identificou-se o SiO₂ como a fase cristalina principal, o que corrobora os resultados da análise por SEM-EDS (ver Figura* 48). No entanto, não foi possível atribuir quatro dos picos presentes a outra(s) fase(s) cristalina(s) específica(s) (ver Anexo 6). A não identificação desses picos pode ser consequência de não existir uma ficha clara na base de dados utilizada que seja completamente compatível com os picos não identificados, ou devido ao reduzido número de picos que se puderam observar. No entanto, independentemente de outras contaminações ou compostos, o material é essencialmente composto por sílica.

4. PROPOSTA E DISCUSSÃO DE INTERVENÇÃO

Com base nas observações e resultados obtidos dos diferentes métodos analíticos conclui-se que o objeto em estudo apresenta um mau estado de preservação decorrente do processo de deszincificação e corrosão autocatalítica quando num meio arejado. Devido à fonte interna de cloretos, este encontra-se num processo de acentuada corrosão ativa. Este mecanismo de corrosão resultou na perda parcial dos metais constituintes, no desenvolvimento de corrosão intergranular e de corrosão por picadas, na perda local da sua superfície original, de alguns detalhes decorativos e, parcialmente, da leitura do objeto. Embora ainda se encontre estruturalmente estável, pôde-se observar na radiografia que o objeto já apresenta evidências do início da instabilidade estrutural, como a baixa densidade e espessura das áreas corroídas, a presença de vários furos, e a presença de algumas fissuras internas. A progressão deste mecanismo levará à falência estrutural pelo desenvolvimento dos problemas referidos. Progredindo, estes fatores poderão pôr em causa o manuseamento e apreciação do objeto. Devido à instabilidade química causada pela contaminação de NaCl no material presente no interior do objecto e ao facto das intervenções anteriores não terem sido eficientes na estabilização química, procedeu-se à elaboração de uma nova estratégia de conservação baseada na literatura e testes previamente realizados. Assim a metodologia desenvolvida consiste na limpeza da superfície e num sistema de dessalinização interna que se propõe para a obtenção da estabilidade química e para permitir a continuação do procedimento de conservação com um menor risco associado (Plenderleith, 1956)(Rodgers, 2004)(Barker, 2006)(Dizon et al., 2013). De acordo com o diagnóstico efetuado é discutida a primeira fase da intervenção, proposta a seguinte metodologia de dessalinização, bem como medidas de conservação preventiva e acondicionamento.

4.1. Limpeza da superfície por via mecânica e via química

A limpeza superficial consiste na primeira fase da estabilização do objeto uma vez que as sujidades superficiais podem ser um fator importante no desenvolvimento da degradação (Abd-allah, 2013)(Barclay et al., 2020). Este é um procedimento que permite revelar

detalhes decorativos e defeitos na superfície, mas que deve ser efetuado com o máximo cuidado para não causar abrasão da superfície (Barclay et al., 2020) e perda de material e informação importante (Abd-allah, 2013). Assim, para se ter acesso a uma superfície limpa de poeira, gorduras e contaminantes fracamente aderidos ao objeto, propõem-se uma limpeza mecânica e química, através da utilização de solventes orgânicos e de uma limpeza pontual sob lupa estereoscópica (Werner et al., 2012).

A limpeza superficial do objeto iniciou-se pela remoção de sujidades e desengorduramento com cotonete humedecido com etanol e/ou acetona (Turner-Walker, 2012). Depois, com recurso a microcotonetes e estiletos de madeira de várias durezas, removeram-se os resíduos de sujidades mais aderentes, presentes em zonas de reentrâncias decorativas, sob a lupa estereoscópica, para uma melhor observação.

A remoção mecânica dos produtos de corrosão friáveis e pouco compactos foi feita com recurso a bisturi⁴. Para os mais aderidos começou-se com uma abordagem mais suave, e de acordo com o princípio de intervenção mínima, com recurso a borracha vinílica *Staedler*, cujos resquíços foram removidos com acetona (Costa, 2002)(Ricotta et al., 2019). Posteriormente utilizaram-se estiletos de madeira de várias durezas e pincéis de diferentes tipologias (Werner et al., 2012). Após esta primeira fase de limpeza superficial geral é que se passou para meios mais invasivos e minuciosos como agulhas e bisturis (Plenderleith, 1956).



Figura 49 Estado anterior à limpeza de Esq_m3 (ver Anexo 2.2.)

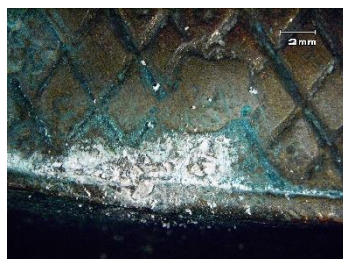


Figura 50 Durante a limpeza mecânica



Figura 51 Antes da limpeza química com di-citrato de amónia

Durante os processos de limpeza pôde-se verificar a existência de picadas profundas, invisíveis antes da remoção dos produtos de corrosão (ver Figura 51). Muitas vezes experienciou-se dificuldade na remoção dos produtos sem infligir perda de material, especialmente nas zonas de cobre redepositado devido à rugosidade e porosidade destas superfícies. Também se experienciou dificuldade na remoção mecânica de produtos de textura macia e quase cerosa (ver Figura 49 e 50) por isso procedeu-se à limpeza com cotonete humedecido numa solução de di-citrato de amónia, um forte agente quelante (Rivers & Umney, 2003) para os iões Cu^{2+} e Zn^{2+} , a 5% em água (m/v) (Carlyle et al., 1990)(Gervais et al, 2010)(Machado, 2013), intercalando a desintegração mecânica do composto com o auxílio de agulhas (Plenderleith, 1956).

Após a limpeza dos produtos de alteração procedeu-se à limpeza localizada com cotonetes humedecidos em água, e à estabilização química da zona com aplicação de

⁴ Durante este processo de limpeza foram recolhidas amostras dos produtos de corrosão, armazenadas e identificadas consoante o local de extração (ver Anexo 2, secção 2.2.).

benzotriazole (BTA) a 3% (m/v) em etanol para prevenir a reativação da corrosão durante o processo de conservação de todo o objeto (Barker, 2006).



Figura 52 Após limpeza mecânica com borracha Staedler em Dir_m19 (ver Anexo 2.2.)



Figura 53 Durante limpeza química

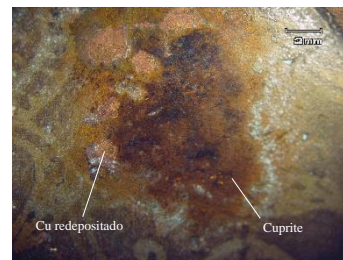


Figura 54 Após limpeza química

Nas zonas de remoção mais difícil, onde os produtos de corrosão se encontravam mais aderentes e compactos, testou-se a aplicação de soluções de ácidos orgânicos fracos a 5% em água (m/v), nomeadamente o ácido fórmico, ácido acético e ácido cítrico (Organ, 1955)(Martin, 1990)(Pearson, 1991)(Machado, 2013), sendo o último um forte agente decapante. A aplicação destas soluções promove a dissolução e conseqüente amolecimento de produtos de corrosão insolúveis, sendo a remoção destes da superfície feita com cotonetes humedecidos com água e a neutralização com uma solução aquosa alcalina de carbonato de sódio a pH 8 que por reação com os ácidos forma sais solúveis em água.

No entanto, as soluções ácidas nem sempre foram eficazes pelo que foi necessário recorrer à aplicação de gel quelante seco de ácido etilenodiaminotetracético do sal trissódico (EDTA trissódico) em polivinil álcool (PVAL) a 5% (m/v) e pH 8 (ver Figura 55) (Carlyle et al., 1990)(Barker, 2006)(Turner-Walker, 2012)(Machado, 2013).



Figura 55 Aplicação de gel seco de EDTA em Esq_m1 (ver Anexo 2.2.)

4.2. Dessalinização interna e estabilização química

A dessalinização de objetos metálicos é um processo bastante moroso, mas muitas vezes essencial para a estabilização química dos objetos (Plenderleith, 1956)(Rodgers, 2004)(Barker, 2006). É vastamente utilizada como passo essencial na conservação de material de proveniência arqueológica, de meios marinhos (Rodgers, 2004)(Barker, 2006)(Dizon et al., 2013) ou terrestres (Rodgers, 2004). Muitas vezes, o banho não é uma

solução sustentável e por isso, elaborou-se a proposta de um sistema alternativo que se baseia no caso exposto por Plenderleith (1956), mas com o objetivo de criar um sistema menos invasivo que não envolva a abertura total do objeto.

Assim, o procedimento proposto é uma lavagem intensiva controlada (Organ, 1955) do interior do objeto, que metodologicamente consiste na inserção de dois tubos na zona inferior da barriga – local menos visível –, sendo o primeiro colocado no furo feito para a recolha da amostra do material cerâmico, e o segundo colocado num novo furo. Estes tubos permitirão a circulação de água no interior do objeto que gradualmente irá remover os sais presentes, e a recolha da água de extração para efeitos de monitorização da extração dos sais com condutivímetro (Plenderleith, 1956)(Barker, 2006). Esta monitorização permite não só averiguar a evolução da concentração de sais extraídos ao longo do tempo, mas também formular previsões relativas a quanto mais tempo deverá durar a lavagem (Rodgers, 2004).

Uma vez que existem várias descontinuidades devido a corrosão por picada e que não se sabe qual a sua extensão em profundidade, é necessário garantir que estes não serão pontos de fugas de água durante o processo. Assim, propõe-se a sua selagem com recurso à resina *Technovit*[®] 5071 (*Ficha Técnica Technovit 5071*, n.d.). Esta é uma resina de base acrílica, reversível em acetona⁵ ou quando submetida a uma temperatura de 150 °C (“Kulzer - Technovit 5071,” 2021). É translúcida, de cor verde e fluoresce sob iluminação ultravioleta, o que permite a sua fácil distinção do material original. Esta também permite a sua total cobertura com tintas acrílicas e temperas.

Assim, a primeira fase da lavagem seria feita com água tipo *Millipore*[®] (Rodgers, 2004) para se obter um resultado claro da quantidade inicial de sais presentes, resultado este que seria usado como referência para a monitorização do progresso da dessalinização. A lavagem contínua seria realizada com água da torneira⁶ (Smith, 2003) e periodicamente monitorizada até se obterem resultados estáveis e aceitáveis da concentração de sais extraídos (Rodgers, 2004)(Barker, 2006). A última lavagem deveria ser feita novamente com água *Millipore*[®] de modo a remover os sais presentes na água da torneira e de modo a verificar se a concentração de sais na solução de extração realmente estabilizou (Smith, 2003)(Rodgers, 2004). Depois de terminada a dessalinização, propõe-se a remoção da resina, uma lavagem final com acetona para efeitos de secagem e colocação do objeto numa estufa a baixas temperaturas (até 40 °C) (Plenderleith, 1956)(Dizon et al., 2013).

Uma medida complementar pode ser, após a remoção das resinas, a colocação do objeto num banho de BTA em etanol a 3%, no mínimo durante de 2 semanas (Couture-Rigert et al., 2012)(Barker, 2006). De acordo com o *Conservation Science*, o BTA tem a capacidade de inibir a hidrólise do CuCl que não tenha sido totalmente extraído durante a lavagem (Barker, 2006)(Couture-Rigert et al., 2012).

O processo de dessalinização de objetos metálicos, para além de durar períodos de tempo muitos extensos, pode ter de ser repetido várias vezes caso se observe a

⁵ Também solúvel em tricloroetileno e diclorometano (“Kulzer - Technovit 5071,” 2021)

⁶ Medida mais económica e que requer menor gestão de laboratório que a lavagem contínua com água destilada ou desionizada, embora seja menos eficiente.(Rodgers, 2004)

reativação do processo de corrosão. Por isso, a vantagem do método proposto é permitir a repetição da lavagem sem comprometer a integridade da pátina com períodos de imersão extensos e repetidos, sem promover a corrosão da superfície e sem haver necessidade de abrir e reabrir o objeto cada vez que haja necessidade de uma nova lavagem, sendo apenas necessária a remoção da resina. A grande desvantagem do método é de não permitir a observação direta do interior do objeto durante as lavagens, mas permite a observação indireta prévia e após as lavagens com endoscópio e luz de fibra ótica.

4.3. Aplicação de inibidor de corrosão, camadas protetoras, integração cromática e isolamento

Terminada a dessalinização e a secagem do objeto precede-se a aplicação do inibidor de corrosão BTA a 3% em etanol (Couture-Rigert et al., 2012), a aplicação de resina acrílica *Paraloid*[®] B72 em etanol 5-10% que prevenirá a perda das características inibidoras do BTA (Koob, 1986)(Sawada, 1993), criará uma separação entre a superfície metálica e as integrações cromáticas (Bailão, 2011) e entre a superfície e a cera microcristalina, seguindo-se a selagem dos furos onde estavam inseridos os tubos com a resina *Technovit*[®] 5071. Posteriormente segue-se a selagem das zonas de descontinuidade da superfície com aplicação de resina *Technovit*[®] 5071. Seguindo-se a integração cromática das zonas onde ocorreu a perda da pátina decorativa com tintas acrílicas e aplicação de *Paraloid*[®] B72 a 5-10% em etanol sobre as integrações (Bailão, 2011) e finalmente a aplicação de cera microcristalina *Cosmolloid 80H* a 30% em White Spirit (m/v) (Couture-Rigert et al., 2012)(Jáuregui-González et al., 2016) que irá selar todo o sistema mantendo-o estável e protegerá o objeto e as suas camadas protetoras do desgaste causado pelo manuseamento e pela humidade (Kiele et al., 2016)(Jáuregui-González et al., 2016).

4.4. Acondicionamento e medidas de conservação preventiva



Figura 56 Sistema de acondicionamento

Como medida de acondicionamento utilizou-se uma caixa de polipropileno, com um interior em espuma de polietileno (Logan, 2007)(Stone, 2007), escavada de acordo com o perfil do objeto, e revestida com *Tyvek*[®] ("CAMEO Materials Database", 2021) para

evitar abrasões no objeto por parte da espuma e a colocação de sacos de sílica-gel para reduzir a humidade no interior da caixa (Logan, 2007)(Cook, 2019).



Figura 57 Comparação dia de alta HR (esquerda) dia de baixa HR (direita)

Enquanto o objeto se mantiver em corrosão ativa, propõe-se a medição da HR no laboratório para associar valores específicos aos dias de alterações extremas no aspeto normal do objeto, assim permitindo confirmar a teoria e o fenómeno observados ao longo do semestre (solubilização e recristalização de produtos de corrosão). Por fim, recomenda-se o armazenamento num ambiente com valores de HR entre os 30% e os 40%, uma vez que, acima deste valor, o risco de corrosão por reativação de sais higroscópicos, como os cloretos, aumenta significativamente (Barker, 2006)(Barclay et al., 2020).

BIBIOGRAFIA

- Abd-allah, R. (2013). Chemical cleaning of soiled deposits and encrustations on archaeological glass: A diagnostic and practical study. *Journal of Cultural Heritage*, 14, 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.03.010>
- Bailão, A. (2011). As técnicas de reintegração cromática na pintura: Revisão historiográfica. *Ge-Conservación*, (2), 45–63.
- Barclay, R. L., Dignard, C., & Selwyn, L. (2020). Caring for metal objects. In *Preventive Conservation Guidelines for Collections*. Canadian Conservation Institute.
- Barker, D. (2006). *Conservation Science - Heritage Materials*. (E. May & M. Jones, Eds.). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin, Germany: Springer.
- Bochvar, N. (2007). Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. In *Group 3 Vol.11* (pp. 422–435).
- Cameo Materials Database - Tyvek. (2021). Retrieved November 28, 2021, from <http://cameo.mfa.org/wiki/Tyvek>
- Campanella, L., Alessandri, O. C., Ferretti, M., & Plattner, S. H. (2009). The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys. *Corrosion Science*, 51(9), 2183–2191. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.047>
- Carlyle, L., Townsend, J. H., & Hackney, S. (1990). Dirt and Pictures Separated. In *The United Kingdom Institute of Conservation of Historic and Artistic Works* (pp. 44–48). The United Kingdom Institute of Conservation.
- Cook, C. (2019). Preparing Silica Gel for Contained Storage of Metal Objects – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/14. Retrieved November 29, 2021, from <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/prep-silica-gel.html>
- Corbeil, M. (2004). Applications of X-Ray Diffraction in Conservation Science and Archaeometry. *International Centre for Diffraction Data*, 47, 18–29.
- Costa, V. (2002). The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation. *Reviews in Conservation*, 2, 19–35. <https://doi.org/10.1179/sic.1983.28.4.194>
- Couture-Rigert, D. E., Sirois, P. J., & Moffatt, E. A. (2012). An investigation into the cause of corrosion on indoor bronze sculpture. *Studies in Conservation*, 57(3), 142–163. <https://doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000004>
- Creel, H. G. (1965). The Role of the Horse in Chinese History. *The American Historical Review*, 70(3), 647. <https://doi.org/10.2307/1845936>
- Cronyn, J. M. (2004). *Elements of Archaeological Conservation*. *Elements of Archaeological Conservation*. Taylor & Francis. <https://doi.org/10.4324/9780203169223>
- Davies, D. D. (1993). A note on the dezincification of brass and the inhibiting effect of elemental

- additions. *Copper Development Association Inc.*, 3, 4.
- Dizon, E., Egger, B., Elkin, D., Luna, P., Grenier, R., Gribble, J., & Guérin, U. (2013). *Manual for Activities directed at Underwater Cultural Heritage*. (T. Maarleveld, U. Guérin, & B. Egger, Eds.). Paris: UNESCO.
- Esfahani, S., & Barati, M. (2011). Purification of Metallurgical Silicon using Iron as an Impurity Getter Part II : Extent of Silicon Purification. *Metals and Materials International* , 17(6), 1009–1015. <https://doi.org/10.1007/s12540-011-1021-3>
- Ficha Técnica Technovit 5071*. (n.d.).
- Furtado, M. J., Silva, R. J. C., Araújo, M. F., & Braz Fernandes, F. M. (2010). Composition and microstructures of imperial brass Chinese coins. *Materials Science Forum*, 636–637, 531–537. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.531>
- Gervais, C., Grissom, C. A., Little, N., & Wachowiak, M. J. (2010). Cleaning marble with ammonium citrate. *Studies in Conservation*, 55(3), 164–176. <https://doi.org/10.1179/sic.2010.55.3.164>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig Jr., A. D., Lyman, C., & Lifshin, E. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Nature (2ª edição). Plenum Press, New York. <https://doi.org/10.1007/1978-1-4613-0491-3>
- Hashimoto, K., Ogawa, S., & Shimodaira, S. (1963). Dezincification of Alpha Brass. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 4(1), 42–45. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.4.42>
- Hearn, M., & Fong, W. (1973). *The Metropolitan Museum of Art Bulletin: The Arts of Ancient China*. Art Journal (Vol. 32). New York: The Metropolitan Museum of Art.
- Heidersbach, Jr., R. H., & Verink, Jr., E. D. (1972). Dezincification of Alpha and Beta Brasses. *Corrosion - NACE*, 28(11), 397–418.
- Herting, G., Goidanich, S., Odnevall Wallinder, I., & Leygraf, C. (2008). Corrosion-induced release of Cu and Zn into rainwater from brass, bronze and their pure metals. A 2-year field study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144(1–3), 455–461. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0008-5>
- Hobson, R. L., & Jenyns, S. (1927). *Chinese Art* (1964th ed.). London: Spring Books.
- Hughes, R., & Rowe, M. (1991). *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals* (2006th ed.). London: Thames & Hudson Ltd.
- Hurst, S. (1996). *Metal Casting - Appropriate technology in the small foundry*. Intermediate Technology Publications.
- Jacobson, D. M., & Humpston, G. (2005). *Principles of Brazing* (ASM Intern). Ohio: ASM International.
- Jáuregui-González, D. A., Rodríguez-Gómez, F. J., Contreras-Vargas, J., Roncagliolo-Barrera, P., & López-Arriaga, M. (2016). Influence of the Application and Preparation of Wax Coatings on Artificially Patinated Bronze Surfaces. *METAL 2016. 8th Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group* , 170–177.
- Kiele, E., Senvaitiene, J., Griguociene, A., Ramanauskas, R., Raudonis, R., & Kareiva, A. (2016). Application of sol-gel method for the conservation of copper alloys. *Microchemical Journal*,

124, 623–628. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.003>

- Klein, C., & Philpotts, T. (2013). *Earth Materials - Introduction to Mineralogy and Petrology. Earth Materials*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/cbo9781139028028>
- Koob, S. P. (1986). The use of paraloid b-72 as an adhesive: Its application for archaeological ceramics and other materials. *Studies in Conservation*, 31(1), 7–14. <https://doi.org/10.1179/sic.1986.31.1.7>
- Kulzer - Technovit 5071. (2021). Retrieved November 29, 2021, from https://www.kulzer-technik.com/en_kt/kt/metallographie/produktbereiche/verbrauchsmaterialien_einbettung_1/technovit_5071.aspx
- Langbein, G. (1902). *A Complete Treatise on the Electro-Deposition of Metals* (Henry Care). Philadelphia: Industrial Publishers, Booksellers, and Importers.
- Logan, J. (2007). Storage of Metals – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/2. Retrieved from <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/storage-metals.html>
- Machado, A. (2013). *Conservação de Materiais Orgânicos Arqueológicos Subaquáticos (Conservation of Underwater Archaeological Organic Materials)*. PhD Thesis, Universidade Autónoma de Lisboa. Universidade Autónoma de Lisboa Luis de Camões.
- Marshakov, I. K. (2005). Corrosion Resistance and Dezincing of Brasses. *Protection of Metals*, 41(3), 205–210.
- Martin, C. (1990). *Conservation of marine archaeological objects. Journal of Archaeological Science* (Vol. 17). [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(90\)90009-t](https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90009-t)
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Berlin: Springer Books.
- Namboodhiri, T. K. G., Chaudhary, R. S., Prakash, B., & Agrawal, M. K. (1982). The Dezincification of Brasses in Concentrated Ammonia. *Corrosion Science*, 22(11), 1037–1047.
- Organ, R. M. (1955). THE EXAMINATION AND TREATMENT OF BRONZE ANTIQUITIES. *Museums Journal*, 55, 112–119. <https://doi.org/10.1179/sic.1961.s026>
- Pearson, C. (1991). *Conservation of Marine Archaeological Objects. Studies in Conservation*. Butterworths & Co. Ltd.
- Plenderleith, H. J. (1956). *The Conservation of Antiquities and Works of Art - Treatment, Repair, and Restoration*. London: Oxford University Press.
- Qiu, P., & Leygraf, C. (2011). Initial oxidation of brass induced by humidified air. *Applied Surface Science*, 258(3), 1235–1241. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.080>
- Rehan, H. H., Al-Moubarak, N. A., & Al-Rafai, H. A. (2001). A model for prolonged dezincification of α -brasses in 3% sodium chloride buffer solutions at different pH values. *Materials and Corrosion*, 52, 677–684. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200109\)52:9<677::aid-maco677>3.3.co;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200109)52:9<677::aid-maco677>3.3.co;2-4)
- Ricotta, N., Degryny, C., Ortolani, C., & Cagnini, A. (2019). *Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*. International Council of Museums – Committee for Conservation and Haute Ecole Arc Conservation-restauration. Retrieved from www.useit.pt

- Ridley, M. (1973). *Treasures of China*. (The Dolphin Press, Ed.). Universal Tandem Publishing Co.
- Rivers, S., & Umney, N. (2003). *Conservation of Furniture*. (A. Oddy, Ed.), *Conservation of Furniture*. Oxford: Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/0-7506-09583>
- Rodgers, B. A. (2004). *The Archaeologist's Manual for Conservation*. Kluwer Academic Publishers.
- Sawada, M. (1993). A New Technique for Removal of Corrosion Products on Gilded Copper Alloy Artifacts. In *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities* (pp. 215–224). Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties.
- Schwartz, Mel M. (2003). *Brazing*. *ASM International* (Second Edi). ASM International.
- Schwartz, Melvin M., & Aircraft, S. (1993). *ASM Handbook - Welding, Brazing and Soldering*. *ASM International* (Vol. 6). ASM International. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Welding,+brazing+and+soldering#0>
- Schweitzer, P. A. (2003). *METALLIC MATERIALS - Physics, Mechanical and Corrosion Properties*. (P. A. Schweitzer, Ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Scott, D. A. (1991). *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. (I. Averkieff, Ed.). The Getty Conservation Institute, The J. Paul Getty Museum in association with Archetype Books.
- Scott, D. A. (2002). *Copper and Bronze in Art - Corrosion, Colorants, Conservation*. Los Angeles: Getty Publications.
- Selvaraj, S., Ponmariappan, S., Natesan, M., & Palaniswamy, N. (2003). Dezincification of Brass and its Control . an Overview. *Corrosion Reviews*, 21(1), 41–74. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2003.21.1.41>
- Selwyn, L. (2019). Preventing and Treating the Dezincification of Brass – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/13. Retrieved November 21, 2021, from <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/dezincification-brass.html>
- Smith, W. C. (2003). *Archaeological Conservation Using Polymers*. (G. D. Steele, Ed.). Texas A&M University Press.
- Sohn, S., & Kang, T. (2002). The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu-40Zn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 335(1–2), 281–289. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01839-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01839-4)
- Stone, T. (2007). Basic Care of Coins, Medals and Medallion Art – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 9/4. Retrieved November 28, 2021, from Minister of Public Works and Government Services Canada
- Stuart, B. H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- Thorp, R. L., & Bower, V. (1982). *Spirit and Ritual - The Morse collection of ancient chinese art*. (J. P. O' Neill, Ed.), *The Metropolitan Museum of Art*. New York: Kelleher, Bradford D.
- Turner-Walker, G. (2012). The Nature of Cleaning: Physical and Chemical Aspects of Removing Dirt, Stains and Corrosion. *Proceedings of the International Symposium on Cultural*

Heritage Conservation, 8, 19.

- Uhlig, H. H. (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook*. (R. W. Revie, Ed.) (The Electr). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Vilarinho, C., Soares, D., & Castro, F. (2004). Contribution to the knowledge of the Cu-Sn-Zn system for compositions close to brass alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 379(1–2), 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.02.020>
- Watson, W. (1974). *Style in the Arts of China*. Penguin Books Ltd.
- Watt, J. C. Y., Jiayao, A., Howard, A. F., Marshak, B. I., Bai, S., & Feng, Z. (2004). *China: Dawn of a Golden Age, 200-750 AD*. New York: Metropolitan Museum of Art.
- Weisser, T. S. (1975). THE DE-ALLOYING OF COPPER ALLOYS, 3630(June). <https://doi.org/10.1179/sic.1975.s1.035>
- Werner, U., Selwyn, L. S., Stone, T., McKinnon, W. R., MacKay, A., & Grant, T. (2012). The removal of metal soaps from brass beads on a leather belt. *Studies in Conservation*, 57(1), 3–20. <https://doi.org/10.1179/2047058411Y.0000000004>
- Zhou, P., Hutchison, M. . J., Erning, J. W., Scully, J. R., & Ogle, K. (2017). An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion. *Electrochimica Acta*, 229, 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.078>

ANEXOS

Anexo 1 – Contextualização Estilística

Robert Thorp & Virginia Bower “Spirit and Ritual - The Morse collection of ancient chinese art” 1982



Figura 1: *EQUESTRIENNE T'ang dynasty, second half of 7th century - early 8th century A.D. Painted earthenware; Altura: 42.6 cm; pág. 62*

Apesar da figura feminina montada e a pouca visibilidade da sela, anatomicamente, este é o exemplar que mais se aproxima do objeto em estudo. À sua semelhança a cabeça apresenta-se perpendicular ao chão e ligeiramente virada, os olhos são grandes e bem delineados, embora a boca esteja mais fechada também são visíveis os dentes. O pescoço é arredondado na parte superior e apresenta o mesmo arco na parte inferior, a crina é aparada e aparenta ter o mesmo estilo de risco ao meio. Toda a postura deste exemplar remete para a do objeto em estudo, pelas patas eretas, peito musculoso,

pescoço e cabeça bastante semelhantes, não se caracterizando por ser demasiado estático, e mantendo um certo realismo e naturalidade.



Figura 2: *T'ang dynasty, late 7th-early 8th century A.D. Painted earthenware; Altura: 39.4 cm; pág. 64*

Este exemplar difere principalmente na postura mais dinâmica e no detalhe mais realista, na colocação das patas dianteiras e no tipo decorativo que se compõe com mais elementos como bolsas, borlas e medalhões. Assemelha-se ao objeto em estudo na posição da cabeça, embora esta seja menos perpendicular. Pode-se observar características como a boca aberta que

expõe os dentes, a forma como a crina se divide ao meio sobre os olhos e as duas linhas

arqueadas sobre o olho que remetem para o exemplar em estudo que apresenta uma linha. O pescoço também se assemelha na forma arredondada embora a esta crina seja longa em vez de cortada. A sela tem um formato quase idêntico e demonstra o mesmo sistema de suador e tecido no lugar dos estribos, embora este demonstre uma maior sensação de movimento e detalhe no panejamento. A cauda também apresenta o mesmo sistema amarrado por duas faixas. Embora mais finas e definidas, a postura das patas também remete um pouco para o objeto especialmente devido à inclinação das patas traseiras.



Figura 3: *SADDLED HORSE T'ang dynasty, late 7th-first half of 8th century A.D. Glazed earthenware; Altura: 50.8 cm; pág.68*

Embora este exemplar tenha uma cabeça e um pescoço bastante diferentes, pode-se observar semelhanças na postura, no tipo de corpo e no tipo de sela que apresenta. Neste exemplo observamos sob a sela um suadouro arredondado cuja forma remete bastante para o do objeto em estudo. Para além disso, o tecido no lugar dos estribos tem um panejamento estilizado que chega quase até ao limite do suadouro, e a forma como este é preso á sela apenas com uma faixa são características muito próximas das do objeto estudado.

Michael Ridley “Treasures of China” 1973



Figura 4: *Tomb figure of a prancing horse; pág. 101*

Este exemplar assemelha-se muito ao descrito na figura 2 e tal como esse também apresenta um dinamismo e realismo no detalhe que difere do objeto em estudo. Neste caso podemos observar semelhanças como a inclinação da cabeça que apresenta a boca aberta mostrando os dentes e a língua e a crina dividida ao meio e puxada sob as orelhas, embora a crina seja longa em vez de aparada. Também se pode observar semelhanças no estilo

dos arreios com pequenos círculos incisos, embora estes apresentem vários berloques decorativos. Tal como no exemplar da figura 2, este apresenta uma sela quase idêntica à do objeto estudado, sendo bastante arredondada e mais alta e grossa à frente do que atrás e sem descer muito no lombo. Podemos também observar o mesmo sistema de suador e sela com panejamento estilizado, embora este seja mais longo, detalhado e transmita uma maior sensação de movimento. Também se pode observar a semelhança na cauda atada com duas faixas, esta é muito próxima do objeto estudado embora seja mais arrebitada.

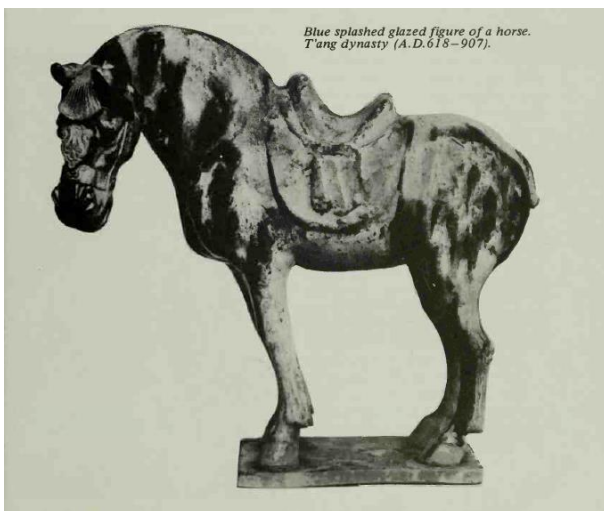


Figura 5: *Blue splashed glazed figure of a horse. T'ang dynasty (A.D. 618-907); pág. 113*

Este exemplo tem muitas características em comum com objeto em estudo como a sua postura, anatomia e equipamento, por outro lado, as principais diferenças encontram-se no focinho e na cauda. Pode-se observar que a colocação da cabeça e a sua expressão são diferentes, e que a crina não é dividida ao meio sobre os olhos, embora também seja aparada. A cauda, embora curta, não se

encontra enlaçada e a apontar para fora. Pode-se observar também a presença de um elemento decorativo na cabeçada que também difere do objeto em estudo.

Por outro lado, pode-se observar uma postura muito semelhante, sendo este o único exemplar em que as patas dianteiras têm alguma inclinação em vez de serem perpendiculares à base. Também se pode observar o mesmo tipo de sela e suador e o mesmo tecido estilizado no lugar dos estribos preso por uma faixa, este é o exemplar com a sela e o panejamento mais semelhantes com os do objeto estudado.

James Watt et al. “China: Dawn of a Golden Age, 200-750 AD” 2004



Figura 6: *Two Horses: Tang dynasty (618-907) Glazed earthenware; Excavated from the tomb (dated 709) of Dugu Sijing and his wife, Xi'an, Shaanxi Province, 1956 National Museum of China; Altura: 59.1cm e 50.3cm; pág. 308*

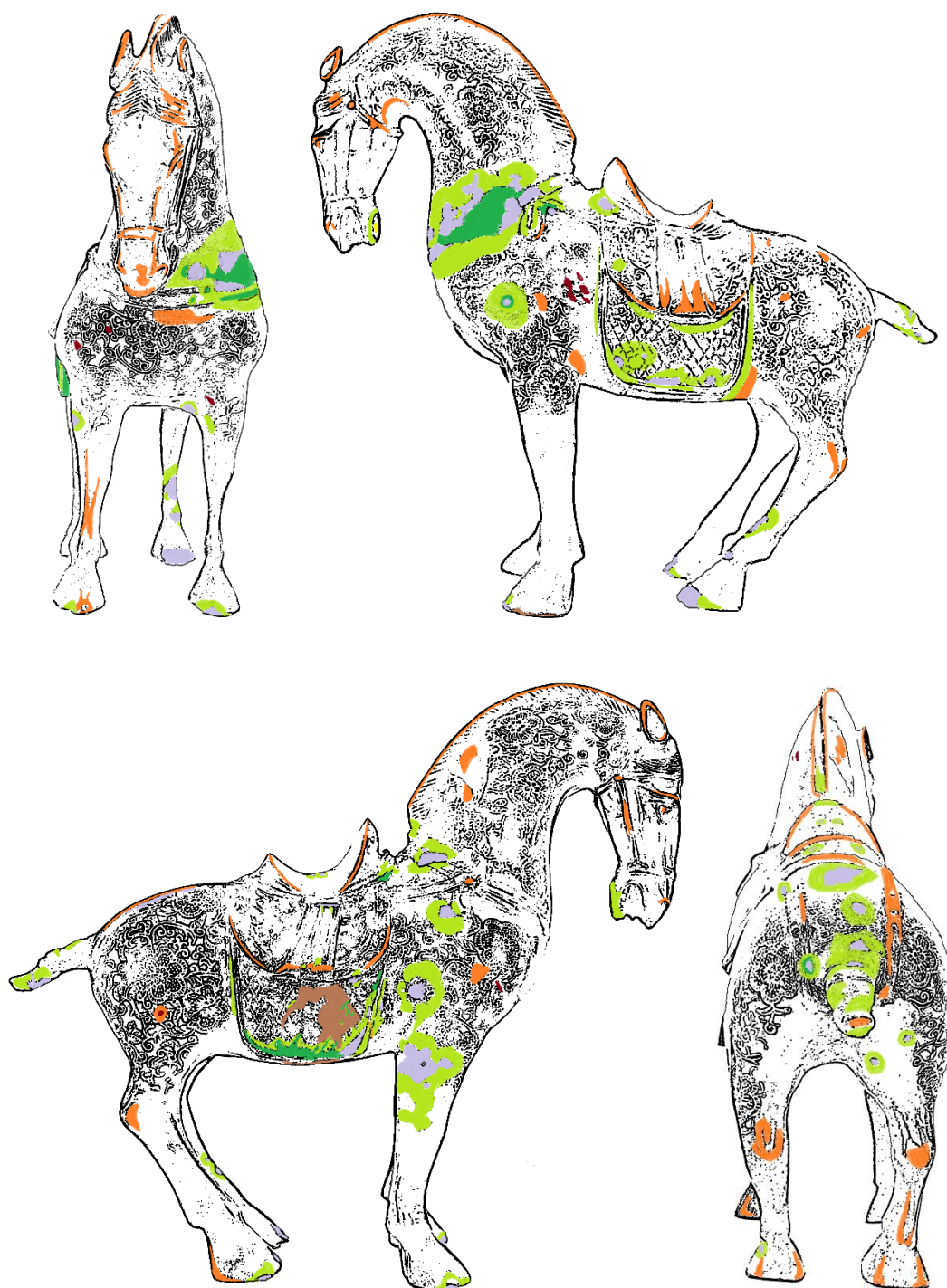
Embora nestes exemplos as posturas sejam diferentes do objeto estudado pode-se observar características em comum como a crina dividida em dois, não sendo possível discernir se a crina é aparada ou não; os focinhos expressivos e de boca aberta exibindo os dentes e língua; os cascos grandes; o mesmo tipo de sela; e as caudas curtas

e atadas. Para além disso, o exemplar da direita é uma referência muito importante uma vez que, apresenta a cauda com o formato mais semelhante ao objeto estudado e porque, apesar de não apresentar o tecido no lugar dos estribos, possui uma característica única em todas as fontes consultadas: o sistema de duas camadas sob a sela em vez de uma, compondo-se por sela, suador e cobertor.

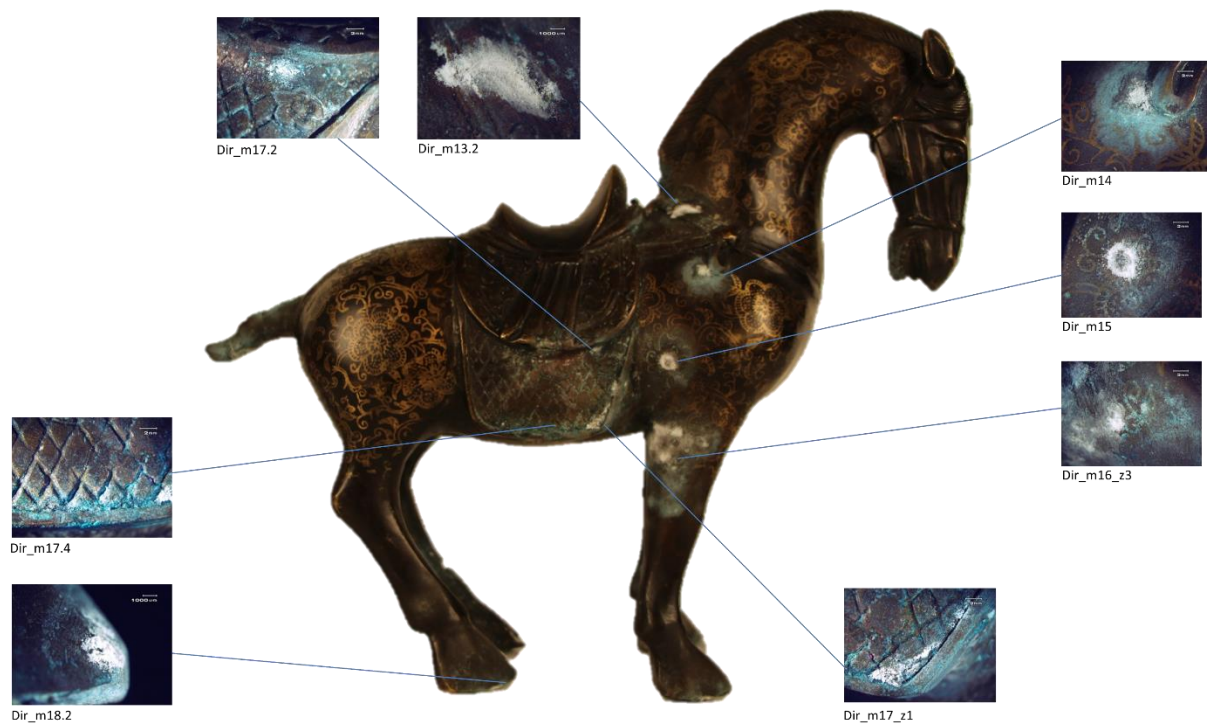
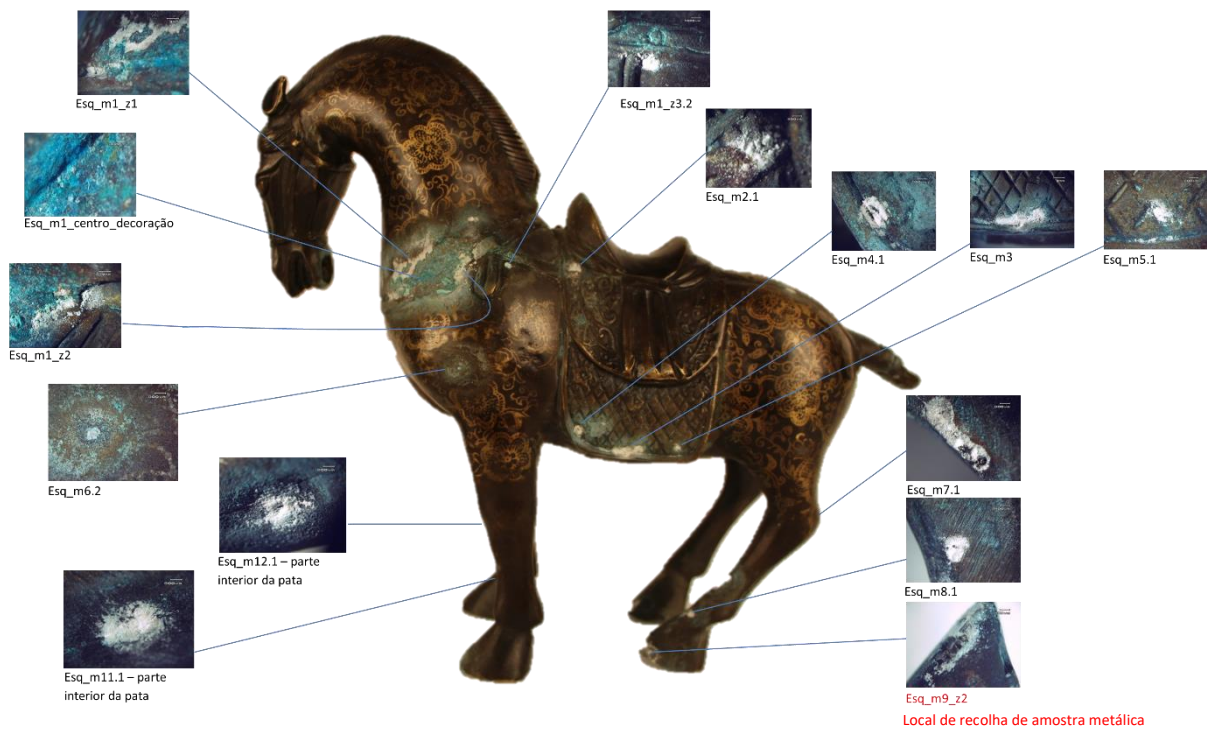
Anexo 2 – Mapeamentos

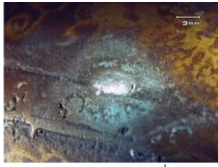
2.1. Mapeamento das zonas de corrosão e danos

- ◆ Produtos brancos friáveis (Zn)
- ◆ Desgaste da pátina
- ◆ Crostas de produtos esverdeados (Cu)
- ◆ Danos causados por forças mecânicas
- ◆ Filme de produtos esverdeados (Cu)
- ◆ Orifícios
- ◆ Cu redepositado e/ou residual

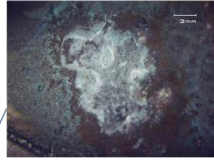


2.2. Mapeamento de identificação das zonas de corrosão

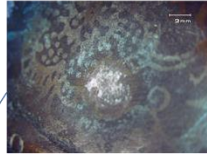




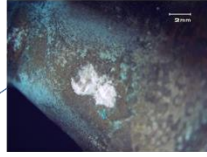
Dir_m23.2



Dir_m19



Dir_m20.1



Dir_m21.1

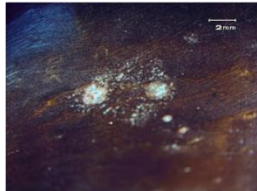


Dir_m22.2

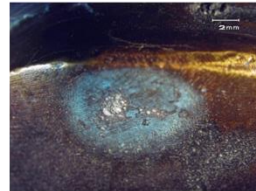


Esq_m10_z1.1

Cima_m24_sela



Cima_m25_sela



Anexo 3 – Recolha e preparação de amostras

A amostra de metal foi recolhida da ponta do casco traseiro esquerdo (ver Anexo 2 secção 2.2. Esq_m9_z2), cortada com serra de ourives e montada em resina para ser polida e preparada para observação e análise por SEM-EDS/BSE e MO. O local de recolha da amostra da liga foi selecionado por ser uma zona facilmente reintegrada e porque o formato deste casco era bastante mais bicudo que os outros, que apresentam um formato mais arredondado, facilitando o uso da serra de ourives. Assim, depois de reintegrada a zona de recolha, a extração desta amostra não causará perturbação na leitura do objeto. Apesar das análises de μ -EDXRF demonstrarem uma composição elemental regular nos elementos constituintes do objeto, esta amostra apenas pode ser considerada exemplificativa das microestruturas das ligas presentes

Para a observação em SEM a superfície da amostra foi dourada (revestida a Au) por pulverização catódica que formou um filme homogéneo e de espessura nanométrica, utilizando o equipamento Agar Sputter Coater.



Figura 1 Amostra montada em resina, antes do polimento



Figura 2 Amostra montada em resina durante o polimento

Posteriormente a amostra foi preparada para caracterização microestrutural. Para o efeito, esta foi polida sobre um disco de tecido, lubrificado com Teepol, sobre uma polidora rotativa da Presi (Minitech 333), utilizando como agente abrasivo pasta de diamante de $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ μm de granulometria. De modo a possibilitar a observação, o ataque químico para a contrastação microestrutural foi realizado com uma solução oxidante (1g FeCl_3 + 12ml etanol + 3ml de HCl) seguido de lavagem com água, e seca com etanol a 10% e um jato de ar frio. A amostra foi observada por meio de microscopia ótica, após contraste, no CENIMAT / I3N-FCT/UNL.

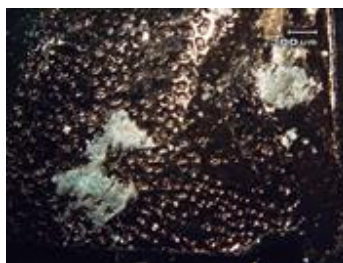


Figura 3 Amostra de produtos de corrosão em fita de carbono

As amostras dos produtos de corrosão, demonstrada na Figura 3, foram recolhidas com bisturi sob observação com lupa estereoscópica e foram identificadas (ver Anexo 2

secção 2.2.) e armazenadas entre duas lâminas de vidro e posteriormente aderidas a uma fita de carbono que permite não saturar a superfície de eletrões/material condutor.



Figura 4 Marcação do local a furar com mini formão

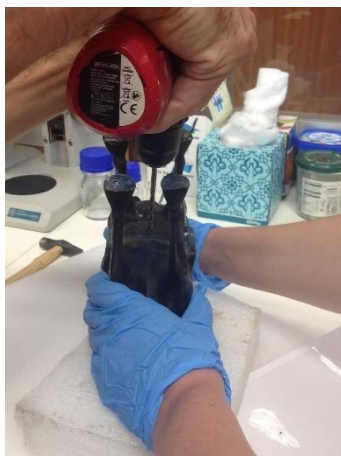


Figura 5 Furo com berbequim e broca de 4,5mm



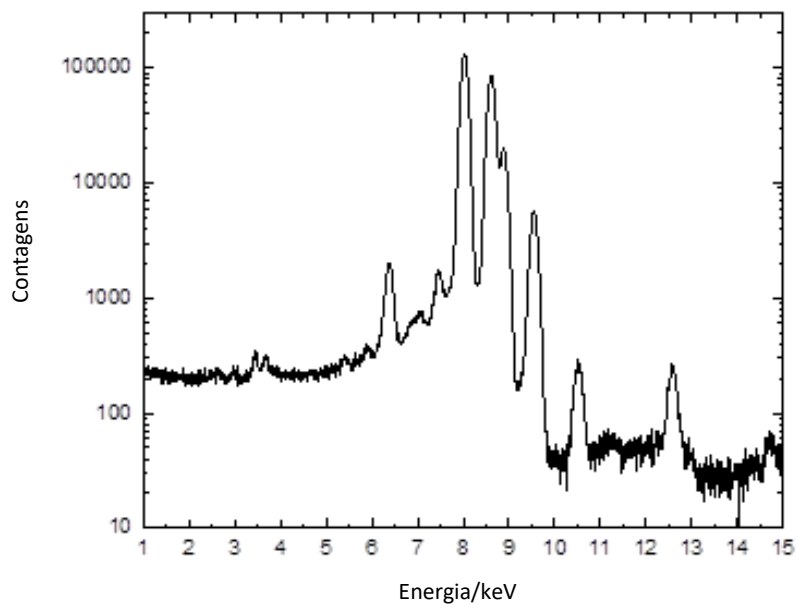
Figura 6 Amostra de material de enchimento

Só foi possível extrair uma amostra do material presente no interior do objeto, demonstrada na Figura 6, pela perfuração da barriga do cavalo com uma broca de 4,5mm (Figura 5) de diâmetro com auxílio de instrumentos de deontologia e mini formão (Figura 4), foi escolhida a zona da barriga pois nesta zona a leitura e interpretação do objeto não será tão afetada e por ser uma zona acessível para proceder à reintegração.

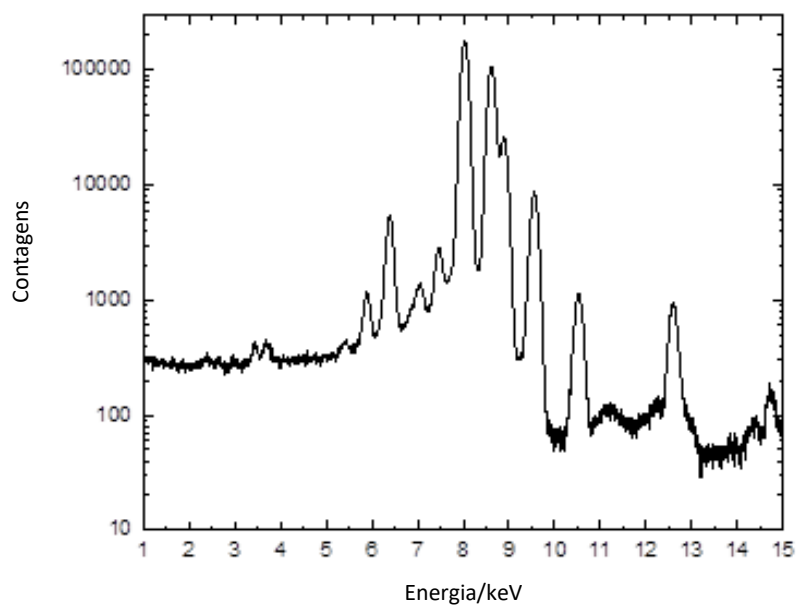
Para a análise por difração de raios X a amostra foi preparada pela professora Joana Vaz Pinto no CENIMAT/i3N.

Anexo 4 - Espectros de EDXRF e tabelas de dados

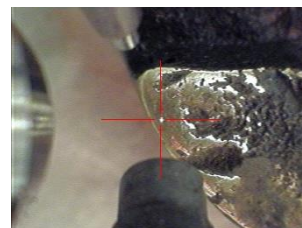
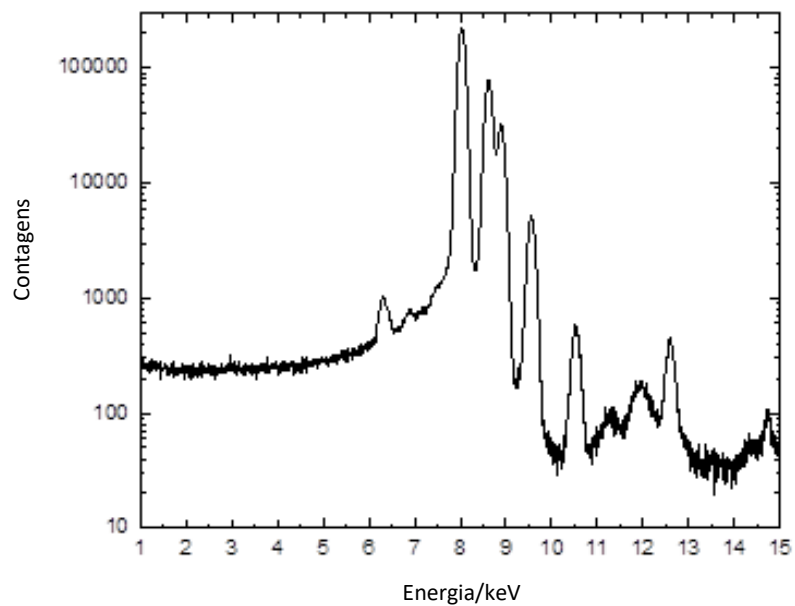
Espectro 1 - Cabeça, orelha



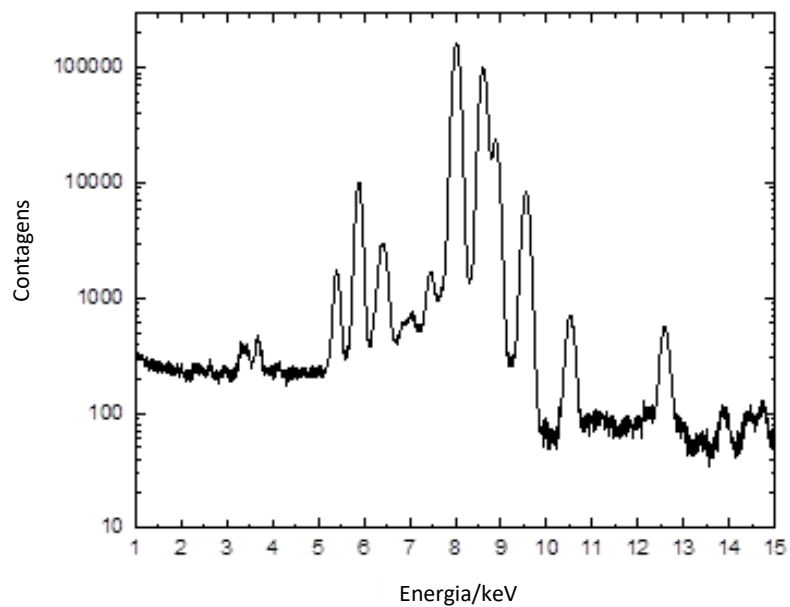
Espectro 2 - Corpo, panejamento da sela



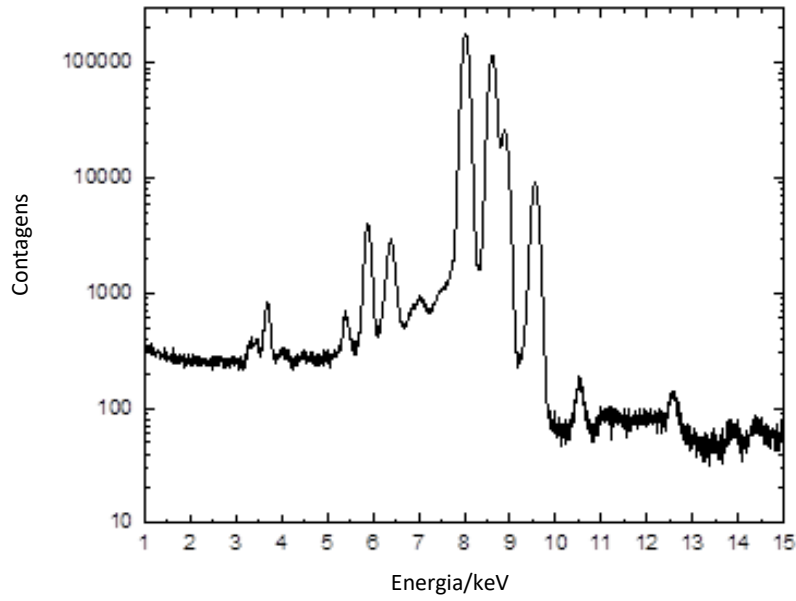
Espectro 3 - Perna, base do casco dianteiro



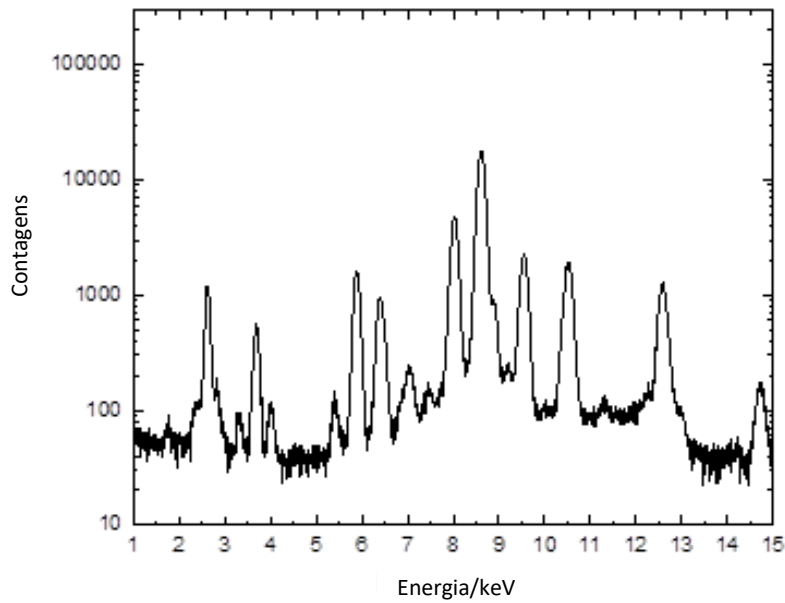
Espectro 4 - Pátina, pescoço



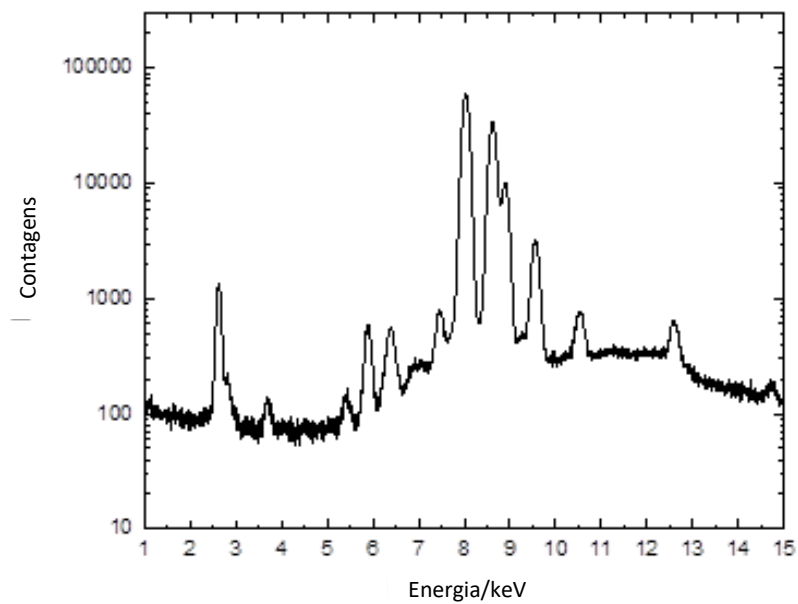
Espectro 5 - Solda, base do casco traseiro esquerdo



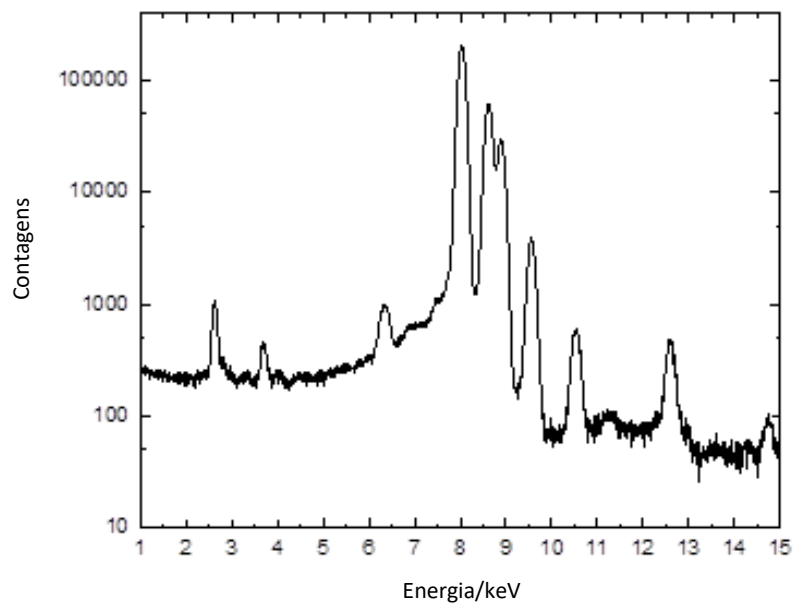
Espectro 6 - Solda, base do casco traseiro direito



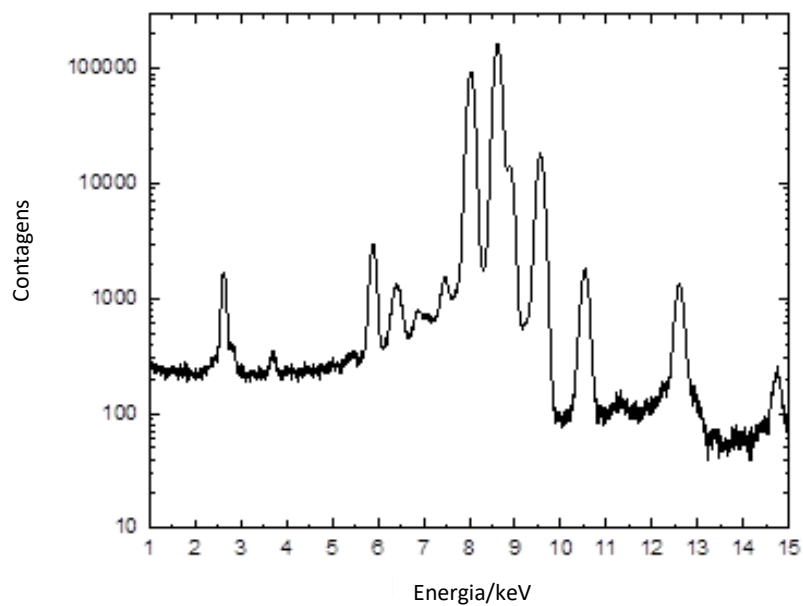
Espectro 7 - Produtos de corrosão brancos



Espectro 8 - Produtos de corrosão azuis/verdes-escuros



Espectro 9 - Produtos de corrosão azuis/verdes-claros



Espectros	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cl						X	X	X	X
K				X	X	X			
Sn	X	X		X					
Ca		X		X	X	X	X	X	X
Cr	X	X		X	X	X	X		X
Mn	X	X		X	X	X	X		X
Fe	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cu	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Zn	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pb	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Anexo 5 – Diagramas de fases

Diagrama do sistema binário Cu-Zn (Scott, 1991)

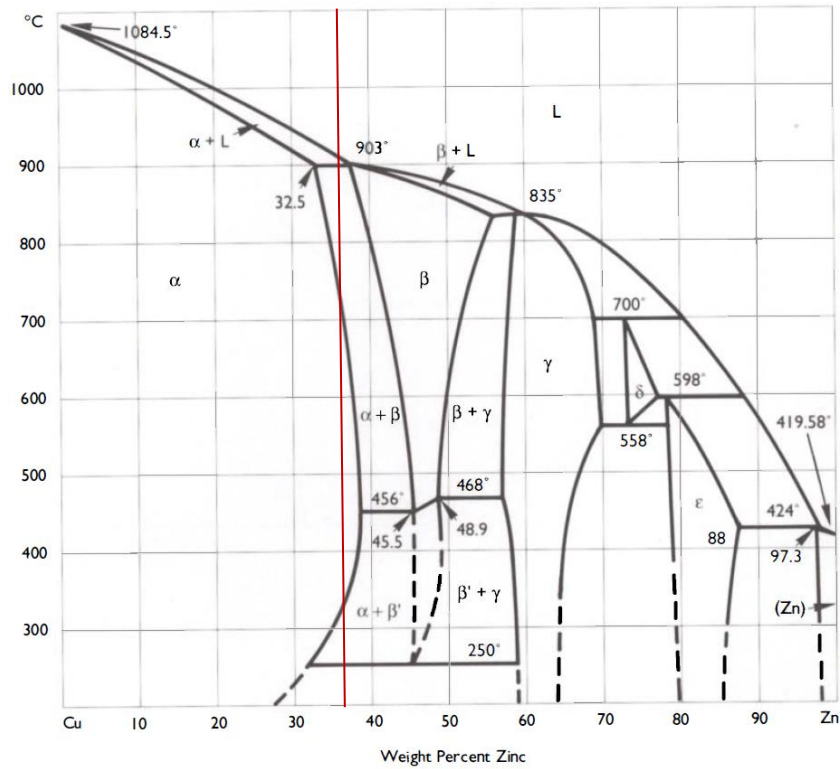


Diagrama do sistema ternário Cu-Zn-Sn (Bochvar et al., 2007)

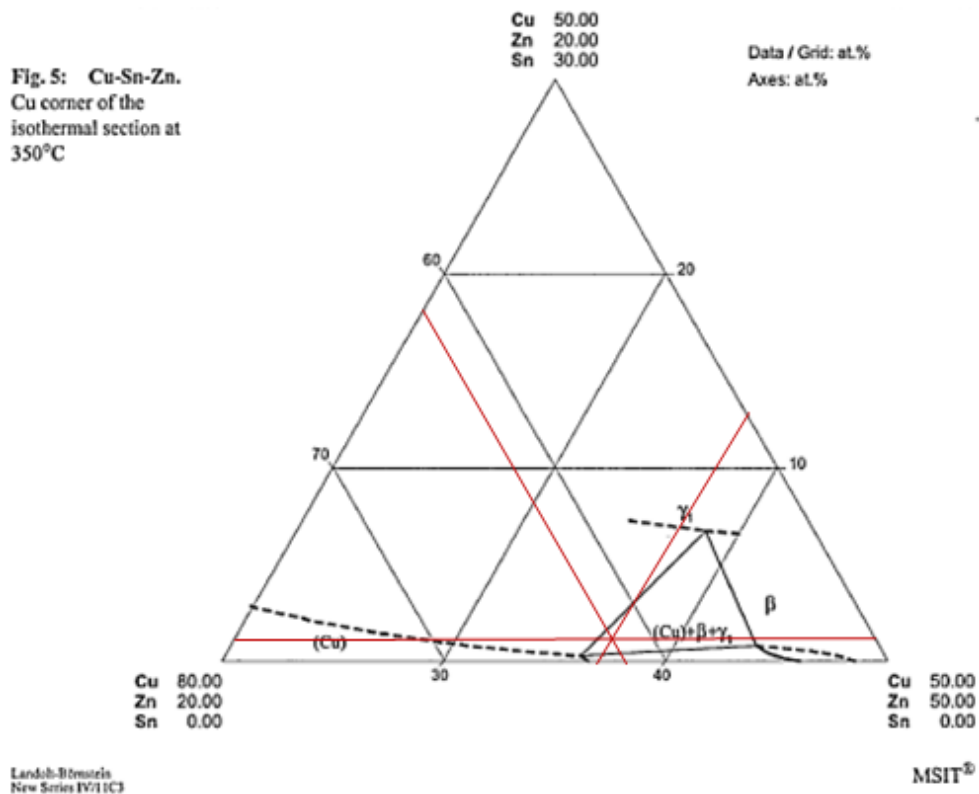


Diagrama do sistema binário Cu-Fe (Scott, 1991)

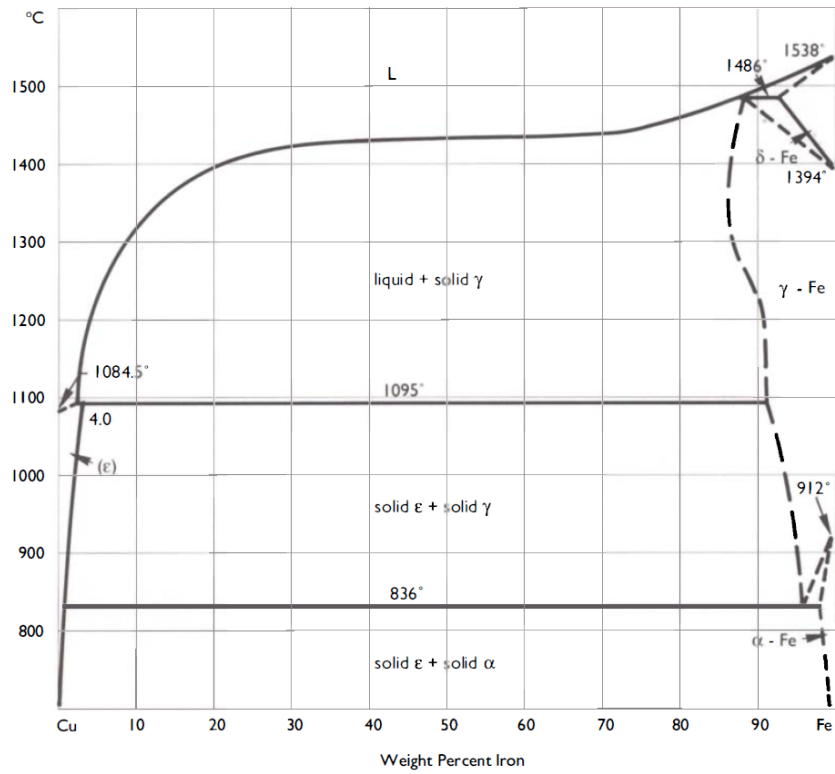
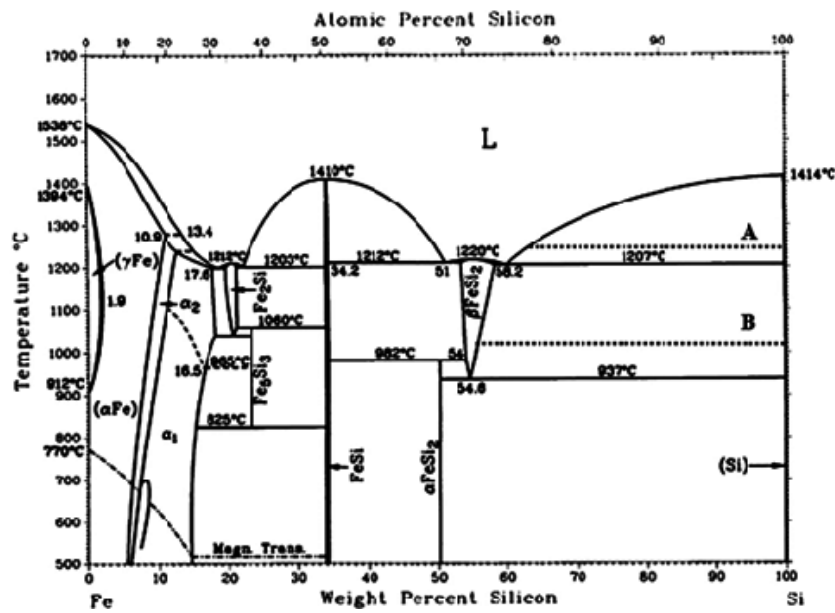


Diagrama do sistema binário Fe-Si (Esfahani & Barati, 2011)






Anexo 6 – Tabela de dados da Difração de Raios X

Lista de picos: Ficha 00-005-0490 correspondente a SiO₂

Pos. [°2θ]	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM Total [°2θ]	Crystallite Size only [Å]	Area [cts*°2θ]	Backgr.[cts]	Rel. Int. [%]	Matched by
20.6819	4.29123	1426.16	0.0657	5916	140.37	486.09	44.36	00-005-0490
20.8445	4.25813	978.30	0.1337	833	151.59	481.59	30.43	00-005-0490
21.7456	4.08366	141.09	0.4077	134	105.76	456.68	4.39	
26.5508	3.35450	2258.27	0.2300	433	596.36	359.49	70.24	
26.6268	3.34509	3215.26	0.1393	824	527.23	358.26	100.00	00-005-0490
26.7015	3.33590	1995.97	0.0518	28685	106.66	357.05	62.08	
36.5011	2.45966	510.74	0.1571	605	122.65	224.07	15.88	00-005-0490
39.4009	2.28506	388.69	0.2398	384	97.86	207.30	12.09	00-005-0490
40.2427	2.23918	197.27	0.1970	550	45.98	203.99	6.14	00-005-0490
42.3340	2.13328	283.09	0.4405	141	212.32	195.17	8.80	00-005-0490
42.4386	2.12826	375.18	0.1519	659	58.78	194.70	11.67	00-005-0490
45.7787	1.98044	535.02	0.2007	510	105.94	178.81	16.64	00-005-0490
50.0989	1.81932	1339.47	0.1646	692	285.55	172.03	41.66	00-005-0490
54.8349	1.67285	354.03	0.2173	513	90.64	164.98	11.01	00-005-0490
55.3018	1.65983	114.99	0.1900	586	24.99	164.12	3.58	00-005-0490
59.9266	1.54231	1875.23	0.1371	1004	348.50	155.61	58.32	00-005-0490
64.0241	1.45313	111.91	0.2507	349	43.41	149.62	3.48	00-005-0490
65.6925	1.42020	42.48	0.4701	129	38.18	146.88	1.32	00-005-0490
67.6705	1.38342	451.59	0.2161	542	119.40	145.44	14.05	00-005-0490
68.1296	1.37521	621.44	0.2414	382	231.02	145.72	19.33	00-005-0490
773.4326	1.28844	181.28	0.2044	420	62.43	149.42	5.64	00-005-0490
75.6276	1.25641	248.36	0.1857	697	59.02	150.04	7.72	00-005-0490
77.6233	1.22901	139.84	0.1867	648	37.20	149.62	4.35	00-005-0490
78.2647	1.22054	163.17	0.0824	35981	18.16	149.27	5.07	
79.8817	1.19985	334.32	0.2032	460	112.14	147.97	10.40	00-005-0490
81.1390	1.18440	222.39	0.2093	403	83.19	146.58	6.92	00-005-0490
81.4502	1.18066	151.81	0.1701	896	31.59	146.19	4.72	00-005-0490
83.7734	1.15373	162.63	0.2420	474	54.26	142.90	5.06	00-005-0490
84.8958	1.14132	20.23	0.2094	589	4.37	141.11	0.63	00-005-0490
87.3407	1.11555	33.69	1.0773	58	74.25	136.92	1.05	00-005-0490

Anexo 7 – Tabelas de objetos semelhantes ao objeto de estudo

Imagem do objeto	Vendedor	Link e Descrição
	<p>TUNBRIDGE WELLS AND HASTINGS AUCTION HOUSE</p> <p>A gilt bronze figure of a Chinese Tang Dynasty style horse, with Qianlong four character mark, 24cm high</p> <p>Location: The Auction Hall Linden Park Road Tunbridge Wells TN2 5QL United Kingdom</p>	<p>https://www.the-saleroom.com/en-gb/auction-catalogues/tunbridge-wells-auctioneer/catalogue-id-srtu10032/lot-a9914a53-ee64-49da-bdf4-a591014162b2</p> <p>Cavalo muito semelhante 5 flores na sela lado direito, cabeça e crina para a direita, pátina muito semelhante, aspecto desgastado, rabo diferente, corrosão semelhante. É o exemplar mais semelhante de todos.</p>
	<p>fenglingyuqi808</p> <p>10 Old Chinese Fengshui Bronze Lucky Zodiac Year Tang Horse Statue Art Sculpture</p> <p>Location: Bei Jing, China</p>	<p>https://www.ebay.com/itm/10-Old-Chinese-Fengshui-Bronze-Lucky-Zodiac-Year-Tang-Horse-Statue-Art-Sculpture-/132976607402?oid=202008964660</p> <p>cavalo muito semelhante, decoração da sela aparentemente igual, disposição das flores igual, 5 lado direito, 6 lado esquerdo, cabeça e crina para a direita</p>
	<p>honesty-seller998</p> <p>Old Chinese Fengshui Bronze gilt Success Zodiac Year Tang Horse Animal Statue</p> <p>Location: China</p>	<p>https://www.ebay.com/itm/Old-Chinese-Fengshui-Bronze-gilt-Success-Zodiac-Year-Tang-Horse-Animal-Statue-/202008964660?trksid=p2047675.m43663.l10137&nordt=true&rt=nc&orig_cvip=true</p> <p>Mais semelhante na cabeça que o corpo, formato da sela bastante diferente, cabeça virada para a direita sem crina, pode-se ver a abertura</p>

		na barriga e patas, corrosão semelhante
	<p>Amanda Berkowitz</p> <p>13" Chinese Bronze Folk success animal Zodiac Year Tang Horse Statue sculpture</p> <p>Location: -</p>	<p>https://www.pinterest.pt/pin/564638872011012708/?lp=true</p> <p>Corrosão semelhante (possivelmente), aspeto decapado, 5 flores do lado visível, decoração da sela semelhante; rabo parece ser igual, cabeça e crina para a direita</p>
	<p>dragon-antique880</p> <p>26.5CM Chinese Bronze Dragon Phoenix Zodiac Year War Horse Sculpture Statue</p> <p>Location: China</p>	<p>https://www.ebay.com.au/item/312418074995</p> <p>Corrosão semelhante – deszincificação, cavalo muito semelhante, cabeça e crina para a direita, rabo diferente, 5 flores lado direito e 6 lado esquerdo, rabo diferente, decoração a relevo dragão e fénix</p>
	<p>heminghu861127</p> <p>Collectible Decorated Old Handwork Bronze Carved Zodiac Horse Statue</p> <p>Location: zp, China</p>	<p>https://www.ebay.com.au/item/173816982647</p> <p>Cavalo semelhante, pernas e sela mais curtas, decoração floral da sela diferente, 3 flores de cada lado, rabo muito semelhante, crina caída para os 2 lados, cabeça para a direita, aparenta também ser sido tapado na barriga e patas</p>
	<p>heminghu861127</p> <p>Exquisite Chinese hand carved bronze horse Gold plated dragon phoenix statue</p> <p>Location: 南阳, 河南省, China</p>	<p>https://www.ebay.com.au/item/183733887618</p> <p>cavalo muito semelhante, decoração de relevo fénix e dragão diferente, aparenta ter 6 flores de cada lado pátina e aplicação +/- semelhante, rabo diferente, decoração peitoral, cabeça para direita e para a</p>







		esquerda, crina do lado da cabeça
	<p>Chinese Old Antique Store https://chineseoldantique.aliexpress.com/store/228682?spm=2114.10010108.100005.1.670828fdtVRcx2 Rare Cinese vecchio scolpita in bronzo Dinastia Tang Cavallo Scultura, 1 paia = 2 pezzi Location: China</p>	<p>https://www.aliexpress.com/item/Rare-Chinese-old-bronze-carved-Tang-Dynasty-Horse-Sculpture-1-2piece/32659011450.html cavalo muito semelhante, decoreção da sela igual exceto o nº de flores, 3 e 4 flores de cada lado em vez de 5 e 6, rabo diferente, decoreção peitoral, crina caída para o lado da cabeça, cabeça para a direita e esquerda</p>
 <p>ebay_shop:honestshop888</p>	<p>honestshop888 18" Old Chinese Bronze Cloisonne Animal Wealth Success Horse Horses Statue Pair Location: 郑州市, China</p>	<p>https://www.ebay.com.au/item/312529456464?ul_noapp=true Mesmo cavalo pintado com esmaltes</p>

Tabela de objetos diferentes com pátina decorativa semelhante à objeto de estudo

 <p>honesty-seller998</p> <p>honesty-seller998</p>	<p>honesty-seller998 11" Old Chinese fengshui Bronze Zodiac Mouse Animal Mice Rat statue Location: China</p>	<p>https://picclick.com/11-Old-Chinese-fengshui-Bronze-Zodiac-Mouse-Animal-202171302361.html</p>
---	--	--

 <p>Ebay ID: dandan66888-1</p>	<p>dandan66888-1 Chinese Fengshui old bronze Animal pixiu unicorn beast auspicious Statue Pair Location: 南阳市, 河南省 China</p>	<p>https://picclick.com/Chinese-Fengshui-old-bronze-Animal-pixiu-unicorn-beast-264011963215.html</p>
 <p>Ebay ID: Antiqueshop880</p>	<p>antiqueshop880 49" China Taoism Bronze Gilt Kwan-yin Guan Quan Yin Guanyin Goddess Lotus Statue Location: China</p>	<p>https://picclick.com/49-China-Taoism-Bronze-Gilt-Kwan-yin-Guan-Quan-143207759148.html</p>
 <p>Ebay ID: honesty-shop998</p>	<p>honesty-shop998 Old Tibetan Buddhism Bronze gilt TangSeng SanZang Monk Ksitigarbha Buddha Statue Location: 北京 China</p>	<p>https://picclick.com/Old-Tibetan-Buddhism-Bronze-gilt-TangSeng-SanZang-Monk-123333098330.html</p>