

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

**Resinas epoxídicas – estudos de envelhecimento
acelerado e sua aplicação em Conservação e
Restauro de vidro**

Por
Inês Alexandra Ramalho Coutinho

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Ana Maria Ramos

Lisboa
2008

Agradecimentos

Queria começar por agradecer à minha orientadora Professora Doutora Ana Maria Ramos, pelos ensinamentos prestados, pela paciência com que os prestou e respondeu a todas as dúvidas; mas acima de tudo queria agradecer-lhe pela simpatia, amizade e carinho que demonstrou durante todo este ano que teve momentos de tanto stress! Nunca vou esquecer as nossas conversas e os conselhos que me deu!

Queria agradecer à minha co-orientadora Dra. Augusta Lima pelo acompanhamento e pela disponibilidade constantes, pelos conselhos dados e apoio prestado durante todo este ano. Agradeço também a simpatia e amizade que demonstrou! (Para o ano voltamos a Londres?!)

Queria agradecer à Dra. Andreia Ruivo (Vicarte), à Doutora Solange Muralha, à Teresa Medici, à Teresa Almeida (Vicarte), à Dra. Joana Ferreira (DCR) e à Doutora Márcia Vilarigues (DCR) pelo apoio e ajuda directa que tornaram este trabalho mais completo. Agradeço particularmente à Dra. Andreia Ruivo, à Doutora Márcia Vilarigues e à Dra. Filipa Lopes pela amizade e companheirismo demonstrados e que tornaram esta jornada bem mais fácil!

À D. Ana Maria (DCR) um muito obrigado por todo o carinho e paciência com que atende sempre aos nossos pedidos e nos acode nas horas de aflição. Foi sempre o nosso amparo nos momentos mais complicados.

Agradeço também aos serviços laboratoriais do REQUIMTE pelas análises efectuadas e indispensáveis a este trabalho.

Agradeço aos amigos que me acompanharam nesta odisseia, os momentos de descontração, os sorrisos, o apoio incondicional e a compreensão demonstrada pela minha sempre falta de tempo. Gosto muito de vocês, nunca vos vou esquecer!

Agradeço infinitamente aos meus pais o seu apoio incondicional, a sua extrema paciência durante estes últimos 5 anos, onde houve momentos em que senti dificuldade em lidar comigo própria. Obrigada por estarem sempre presentes, pelos conselhos que me deram, pelo vosso amor incondicional, pelo sorriso sempre presente na cara perante o meu mau humor e pelo carinho dado sempre nos momentos exactos!

Agradeço também à minha família que, mesmo indirectamente, deram sempre o seu apoio e tiveram sempre uma palavra amiga para eu escutar.

Por fim, agradeço ao meu namorado pelo apoio sempre presente, pelo orgulho e interesse que demonstra pelo trabalho que desenvolvi ao longo deste ano. Obrigada por seres como és!

Deste estudo resultou a apresentação do trabalho na forma de painel, em duas conferências internacionais.

O primeiro painel intitula-se “*Studies on degradation of epoxy resins used for conservation of glass*”, e foi apresentado na conferência *Holding it all together: ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation* em Londres, Reino Unido de 21 a 22 de Fevereiro de 2008. O tema, tal como indica o título, foi a discussão sobre materiais utilizados para a consolidação, materiais de preenchimento e adesivos para diversas áreas como o vidro, a cerâmica, os metais e a madeira. No âmbito desta conferência foi submetido um artigo para publicação nos Proceedings a serem editados pela Archetype Publications, o qual ainda aguarda a avaliação dos referees.

O segundo painel intitula-se “A non-destructive study of the composition and manufacturing technology of glasses and enamels on twentieth century Portuguese glass vases” e foi apresentado na conferência *Art2008 – 9ª Conferência Internacional* em Jerusalém, Israel de 25 a 30 de Maio de 2008. O tema foi a instrumentação e as técnicas analíticas não destrutivas ou micro-destrutivas que podem ser utilizadas para caracterizar e estudar o património cultural móvel e imóvel.

Esta informação encontra-se nos Anexos I e II.

Resumo

Este estudo tem como objectivo seleccionar um material adequado para efectuar o preenchimento de duas lacunas numa peça de vidro pertencente ao Museu do Vidro da Marinha Grande (MVMG). Após uma primeira avaliação das características dos materiais disponíveis no mercado, seleccionaram-se para este estudo três resinas epoxídicas muito utilizadas em conservação e restauro de vidro quer como adesivos quer como materiais de preenchimento, apesar da sua conhecida tendência para amarelecer sob o efeito da luz. Foram seleccionadas as resinas de cura à temperatura ambiente Araldite 2020 (XW 396 / XW 397), Hxtal NYL-1 e Epo-tek 301, as quais foram submetidas a um estudo de fotodegradação.

Amostras das três resinas foram expostas numa câmara solar equipada com uma lâmpada de xénon, que simula o espectro solar. A avaliação óptica e mecânica da degradação foi efectuada com recurso às seguintes técnicas analíticas: colorimetria (parâmetros CIELab), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), espectroscopia de absorção UV-Vis e testes mecânicos de tracção.

Os resultados obtidos sugerem que a resina Hxtal NYL-1 é a menos susceptível à degradação induzida pela luz e a resina Epo-tek 301 é a mais sensível à fotodegradação.

Palavras-chave: Resinas epoxídicas, fotodegradação, ensaios mecânicos de tracção, colorimetria, calorimetria diferencial de varrimento, espectroscopia de absorção no UV-Vis

Abstract

The main purpose of this study is to select the adequate material in order to perform the filling of two gaps in a glass piece that belongs to the Marinha Grande Glass Museum. After a previous evaluation of the material's characteristics available on the market, three epoxy resins widely used on glass conservation as adhesives or filling materials were selected for this study, despite their yellowing tendency due to light exposure. The selected room-temperature cure epoxy resins were Araldite 2020 (XW 396 / XW 397), Hxtal NYL-1 and Epo-tek 301 which were subjected to a photodegradation study.

Samples of the three resins were prepared and exposed on a solar chamber with a xenon lamp, which simulates the solar spectra. Colorimetry (CIELab parameters), differential scanning calorimetry (DSC), UV-Vis absorption spectroscopy and tensile strength mechanical tests, were used to evaluate optical and mechanical degradation.

The results obtained suggest that Hxtal NYL-1 is the less susceptible to light induced deterioration and Epo-tek 301 is the most light sensitive epoxy resin.

Keywords: epoxy resins, glass, photo-degradation, tensile strength test, colorimetry, differential scanning calorimetry, UV-Vis absorption spectroscopy

Índice de Matérias

Introdução	pág.10
1- Procedimento Experimental	pág.16
a) Preparação do provetes e testes de envelhecimento acelerado	pág.16
b) Métodos analíticos de caracterização	pág.19
2- Apresentação e discussão de resultados	pág.20
a) Ensaio mecânicos de tracção	pág.20
b) Colorimetria	pág.22
c) Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	pág.23
d) Calorimetria Diferencial de Varrimento	pág.24
e) Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	pág.25
3- Conclusões	pág.26
4- Lista de Fornecedores	pág.27
Bibliografia	pág.28

Anexos

pág.30

Anexo I: Abstract aceite para a conferência *Holding it all together: ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation* em Londres, Reino Unido de 21 a 22 de Fevereiro de 2008

pág.31

Anexo II: Abstract aceite para a conferência *Art2008 – 9ª Conferência Internacional* em Jerusalém, Israel de 25 a 30 de Maio de 2008

pág.32

Anexo III: Relatório de caracterização e intervenção da Jarra grande CIP

pág.33

Anexo IV: Cálculos das horas reais da câmara de envelhecimento solar acelerado

pág.47

Anexo V: Tratamento de dados dos ensaios mecânicos de tracção

pág.48

Anexo VI: Gráficos e tabelas com os resultados do FT-IR

pág.49

Índice de Figuras

- Figura 1 (Introdução): Estrutura uma resina epoxídica à base de epicloridrina e de bisfenol A - diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA): (A)cadeia linear antes da reticulação. (B) estrutura reticulada. Imagens retiradas de [3]. pág.15
- Figura 1.1: Preparação dos moldes em forma de alter utilizando silicone de dentista e provete final em resina (leitura das imagens da esquerda para a direita). pág.17
- Figura 1.2: Provetes das três resinas desde as zero horas até às trezentas horas de envelhecimento acelerado. pág.18
- Figura 2.1 Espectro de absorção no UV-Vis dos provetes correspondentes às zero e trezentas horas das resinas em estudo. pág.23
- Figura 1 (Anexo III): A jarra grande em tratamento. É visível na imagem uma das lacunas de grandes dimensões situada no bordo. pág.33
- Figura 2 (Anexo III): Jarro e Copo CIP elaborados pelos mesmos artistas da Jarra grade CIP em estudo e tratamento. pág.34
- Figura 3 (Anexo III): Etiqueta aplicada à Jarra grande CIP onde se lê: “IVIMA Portugal Manual Soprado”. pág.35
- Figura 4 (Anexo III): Pormenor dos desenhos esmaltados que decoram a faixa central da Jarra grande. pág.36
- Figura 5 (Anexo III): Comparação dos espectros de μ -EDXRF de esmaltes de diferentes cores na mesma peça. Condições de análise: Tempo de aquisição - 120s, Intensidade - 0.6mA, Voltagem - 40kV, atmosfera de Hélio. pág.37
- Figura 6 (Anexo III): Comparação dos espectros de μ -EDXRF do esmalte azul da jarra com duas peças (figura 1) do mesmo autor e da mesma fábrica. Condições de análise: Tempo de aquisição - 120s, Intensidade - 0.6mA, Voltagem - 40kV, atmosfera de Hélio. pág.38
- Figura 7 (Anexo III): Espectros de espectroscopia Raman dos a)esmalte branco (Jarro CIP) e b)castanho (Copo CIP) das duas peças CIP pertencentes ao Museu da Marinha Grande (figura 2). pág.39
- Figura 8 (Anexo III): Espectro de espectroscopia de reflectância obtida para o esmalte cor-de-laranja da Jarra grande CIP. pág.39
- Figura 9 (Anexo III): Espectro de espectroscopia de absorção UV-Vis realizada ao esmalte púrpura da Jarra grande CIP. pág.40
- Figura 10 (Anexo III): Base da Jarra grande CIP onde se pode observar a sujidade acumulada no interior da peça, a lacuna situada no corpo da jarra e as fracturas que a mesmo apresenta. pág.40
- Figura 11 (Anexo III): Mapeamento do quadrante 1 da jarra, onde são visíveis a lacuna no bocal, a falha de vidro e a linha de fractura na base. pág.41
- Figura 12 (Anexo III): Mapeamento do quadrante 2 da jarra. pág.41
- Figura 13 (Anexo III): Mapeamento do quadrante 3 da jarra onde é visível a lacuna no corpo da peça, as fracturas e a fissura. pág.42
- Figura 14 (Anexo III): Mapeamento do quadrante 4 da jarra. pág.42
- Figura 15 (Anexo III): Caixa de acondicionamento elaborada para a Jarra grande. pág.43

- Figura 16 (Anexo III): Tratamento de limpeza por via húmida realizado à peça, utilizando pachos humedecidos com água morna e detergente e uma escova de dentes. pág.44
- Figura 17 (Anexo III): Detalhe dos esmaltes do bocal antes (esquerda) e depois (direita) da limpeza por via húmida. pág.44
- Figura 18 (Anexo III): Elaboração do molde da lacuna situada no bordo do Vaso em gesso. pág.45
- Figura 19 (Anexo III): Elaboração do molde negativo em gesso para seguidamente se efectuar a peça positiva em vidro. pág.45

Índice de Quadros

- Tabela 1.1: Proporção de mistura das resinas e os seus tempos de cura fornecidos pelos fabricantes. pág.17
- Tabela 2.1: Resultados dos ensaios mecânicos de tracção. pág.20
- Tabela 2.2: ΔL^* , Δa^* e Δb^* obtidos para a referência (0 hrs) e provetes envelhecidos (100 hrs, 200 hrs and 300 hrs) das resinas epoxídicas Araldite 2020, Epo-tek 301 e Hxtal NYL-1. pág.22
- Tabela 2.3: Temperatura de transição vítrea das resinas em estudo determinada por DSC. pág.24
- Tabela 1 (Anexo III): Composição química de alguns dos esmaltes e vidro da jarra CIP. Obtida por micro-EDXRF (%). Os esmaltes associados à palavra “padrão” são aqueles que se situam na zona anteriormente descrita como a zona de decoração geométrica. pág.37

Introdução

Quando um conservador se depara com uma lacuna numa peça de vidro, deve ter em atenção que nem sempre é necessário que a mesma seja preenchida, principalmente em peças arqueológicas, onde mais facilmente se aceitam as perdas de material. Contudo, existem dois factores principais para se proceder ao preenchimento de lacunas, o factor estrutural e o factor estético. Em relação ao factor estrutural, este está relacionado com a estabilidade da peça, onde se torna necessário preencher a lacuna de forma a manter a integridade do objecto. Quanto ao factor estético, este está inerente ao conceito de património móvel. Para alguns autores, o património móvel tem uma relação mais directa com o conceito de obra de arte, onde os valores estéticos superam os históricos (não querendo com isto dizer que os valores históricos perdem importância face aos estéticos em todos os casos). Dadas as dimensões mais próximas ao observador, o património móvel tende a sofrer mais intervenções de restauro com o objectivo de melhorar a sua apresentação ao público, onde o preenchimento de uma lacuna pode ser fundamental para se ter uma leitura geral correcta do objecto [1,2].

Este trabalho foi desenvolvido perante a necessidade de se realizar uma intervenção de conservação e restauro numa peça de vidro que possui duas lacunas de grandes dimensões (Ver relatório de intervenção no Anexo III). Para além do valor estético da peça estar em causa, uma das lacunas está a comprometer a integridade estrutural da peça podendo mesmo causar o seu colapso, sendo portanto imperativo o seu tratamento.

Perante a necessidade de intervir numa peça de vidro, mais propriamente o preenchimento de uma lacuna, é fundamental ter então em atenção o tipo de material que é escolhido para este tipo de intervenção. Os materiais de preenchimento devem obedecer a alguns requisitos como por exemplo a facilidade de verter em molde, terem o mínimo de retracção possível ao solidificar e devem ser completamente transparentes e incolores, mantendo este último requisito indefinidamente [3].

Os polímeros têm sido ao longo do tempo os escolhidos como adesivos e como materiais de preenchimento nas mais diversas áreas do restauro. Como todos os materiais, também estes sofrem fenómenos de degradação que alteram as suas propriedades físicas e químicas, sendo a degradação então reconhecida através dos efeitos que tem na aparência e propriedades dos mesmos. Alguns dos fenómenos de degradação mais comuns são a descoloração, a perda de brilho, a microfissuração, superfícies que se tornam pegajosas, a insolubilidade, a retracção, a reacção com o substrato e o polímero tornar-se mais frágil e quebradiço. Em condições extremas é ainda possível verificar-se a libertação de produtos voláteis. Resumindo, a degradação é toda e qualquer alteração que provoque efeitos adversos nas propriedades iniciais do polímero [4,5].

A degradação dos polímeros está relacionada com a sua exposição a vários agentes específicos que se resumem em cinco causas principais: o calor, a luz, a atmosfera, a hidrólise e a biodegradação. Neste trabalho será dada ênfase à fotodegradação dos materiais [4].

A degradação induzida pela luz vai ter efeito em todos os polímeros independentemente do estado físico em que se encontrem, sendo no entanto o seu estado bastante relevante para o tipo de degradação que o vai afectar. As macromoléculas são construídas através de ligações com energias que variam entre os 300 e 500kJ/ mol. A energia dos comprimentos de onda da luz visível e infravermelha não é suficiente para quebrar estas ligações, ao contrário da luz ultra-violeta que já possui energia suficiente para promover a sua quebra. Se tivermos em conta que os comprimentos de onda ultra-violeta que chegam à Terra são entre os 280 e os 400nm e que um vidro normal de janela filtra abaixo dos 300nm, ainda sobra energia dos comprimentos de onda ultra-violeta para promover a quebra de ligações nas cadeias macromoleculares, como as ligações C-C, C-O e C-Cl [4].

Para que a luz provoque a degradação de um polímero, é necessário que a mesma seja absorvida, o que requer obrigatoriamente a presença de um cromóforo ou a de uma impureza. O grupo funcional responsável pela absorção de energia está geralmente presente na estrutura do material, como é o caso do grupo carbonilo. Esta absorção de energia leva então à formação de radicais livres no polímero. Quando o radical se encontra formado, vários mecanismos de degradação podem acontecer, como a cisão de cadeias e a reticulação. A temperatura de transição vítrea do material e a presença ou ausência de átomos terciários de hidrogénio vão definir qual dos mecanismos de degradação vai ocorrer. No caso da reticulação, o polímero vai perder a sua flexibilidade e torna-se insolúvel, enquanto que na cisão de cadeias, as propriedades físicas do material vão sofrer uma grande deterioração e a sua solubilidade aumenta, mantendo o polímero sempre solúvel [4-6].

O amarelecimento é um efeito bastante comum da fotodegradação que está relacionado com a formação de estruturas conjugadas, como ligações duplas conjugadas com grupos carbonilo ou estruturas aromáticas [4].

Seguidamente irão ser apresentados alguns materiais que têm vindo a ser utilizados para o preenchimento de lacunas em vidro.

a) Resinas Poliéster

As resinas poliéster utilizadas como material de preenchimento de lacunas são à base de soluções de poliésteres insaturados, que provêm de diferentes materiais com compostos insaturados [7].

Os poliésteres típicos são compostos por propileno glicol, anidrido ftálico e ácidos polibásicos que reagem entre eles, e devido à natureza insaturada das moléculas, dá-se a reticulação das cadeias moleculares com a formação de uma rede tridimensional. Adiciona-se também um peróxido orgânico como catalisador (os peróxidos são muito perigosos e são agentes oxidantes fortes). Como resultado obtém-se um polímero reticulado que tem como características a sua dureza e rigidez [3,7].

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro

As resinas poliéster têm uma retracção linear muito grande, cerca de 10-12% por volume e devido ao facto da reacção de cura ser exotérmica, o calor libertado pode provocar fissuras e até queimar a própria resina deixando-a enegrecida. Estes fenómenos acontecem durante a preparação de grandes quantidades do material. Estas resinas são também muito difíceis de verter em molde, adoptando-se o método de as verter em finas camadas que se vão sobrepondo antes de a anterior estar completamente curada de modo a evitar interfaces visíveis no preenchimento [3,8].

Durante o seu envelhecimento, as resinas poliéster têm uma grande tendência a ficarem quebradiças e pegajosas, sendo muito sensíveis à luz (fotodegradação) o que provoca o seu amarelecimento, a bases, a cetonas e a solventes clorados. Depois do tempo de cura ultrapassado, estas resinas emitem produtos voláteis como o estireno, que é usualmente escolhido como monómero reactivo devido ao seu baixo custo [4,8].

Os poliésteres são usados para preencher zonas muito grandes que possam ser reforçadas com fibra de vidro [7].

As vantagens na aplicação deste material são a possibilidade de se adicionarem pigmentos secos ou em médium, de se poderem polir e de amarelecem mais lentamente do que as resinas epoxídicas, sendo estas últimas mais fotossensíveis do que as resinas poliéster [3,7].

b) Resinas acrílicas

As resinas acrílicas podem ser formuladas a partir de dois monómeros, os acrilatos (derivados do ácido acrílico) e os metacrilatos (derivados do ácido metacrílico). Estas resinas têm boas propriedades ópticas como elevada transparência, não sendo muito pesadas, boas propriedades mecânicas e eléctricas e resistência a elevadas temperaturas, ao envelhecimento e aos agentes químicos [3,9].

As resinas metacrílicas e acrílicas são preparadas através de um sistema de dois componentes constituídos pelo polímero sólido em pó e um monómero líquido com o catalisador dissolvido. Quando adicionados entre si formam uma massa líquida que cura a temperatura ambiente em 7 a 30 minutos dependendo das proporções usadas [3,4].

A taxa de retracção linear destas resinas é cerca de 12% e só podem ser formuladas poucas quantidades de cada vez (cerca de 25g de cada vez) [7].

Um dos produtos mais utilizados é o PB72 (metacrilato) devido à sua estabilidade ao envelhecimento e a ser totalmente transparente e incolor [7,10].

Nos testes de envelhecimento acelerado realizados a este material caracterizaram-se as mudanças no pH, as emissões voláteis, as propriedades mecânicas e o amarelecimento. Tendo em conta os valores da literatura para um intervalo de variação de acidez aceitável, a maioria das resinas acrílicas testadas não sai desse intervalo mesmo depois do amarelecimento [11]. Em relação à emissão de ácidos voláteis, foram identificados apenas ésteres, alcoóis, hidrocarbonetos aromáticos água e éteres. A resina Lascaux 360 HV revelou a emissão de ácido acético, tendo contudo sido a única. Os teste mecânicos revelaram que os acrilatos têm tendência a serem mais flexíveis e mais fracos do que os metacrilatos, contudo todas as resinas testadas se mostraram flexíveis, mesmo depois do teste de envelhecimento que lhes diminuiu a flexibilidade como era esperado. Relativamente ao amarelecimento, todas as resinas analisadas amareleceram, tanto no envelhecimento no escuro como no envelhecimento acelerado à luz [11].

A sua utilização como material de preenchimento foi posta de parte devido ao elevado grau de retracção que apresentam.

c) Resinas polivinílicas

Existem vários tipo de resinas polivinílicas utilizadas em operações de restauro, como o poli(acetato de vinilo) (PVAC), o poli(álcool vinílico) (PVAL) e o polivinilacetato, sendo talvez o PVAC um dos mais utilizados na área do vidro e da cerâmica [5].

O PVAC é um homopolímero que está disponível na forma sólida e em emulsões aquosas, de aparência leitosa, tornando-se transparente e incolor aquando da secagem da água. A temperatura de transição vítrea deste material apresenta um valor perto da temperatura ambiente, o que contribui para a sua resistência e poder adesivo, contudo tem a desvantagem de tornar este adesivo pegajoso, agarrando o particulato atmosférico. Estas resinas têm também a desvantagem de serem bastante instáveis em ambientes fechados libertando ácido acético [5].

d) Poliuretanos

Os poliuretanos são formados através da reacção entre um diisocianato e um glicol, e contêm o grupo -NHCOO- . Em geral estes materiais são tóxicos, inflamáveis e a sua reacção de cura é exotérmica. Trazem também bastantes problemas aquando da cura, pois a mesma depende bastante da temperatura e humidade relativa em que ocorre. Um excesso de humidade vai causar a diminuição do peso específico do produto final, provocando o aparecimento de poros abertos que causam a perda de resistência mecânica destes materiais. São também materiais sensíveis à fotodegradação [8].

Com o envelhecimento, os materiais à base de poliuretanos têm tendência a libertar produtos de degradação com o grupo NCO, ou seja, grupos como isocianatos ou triisocianatos e também produtos contendo aldeídos e outros compostos orgânicos voláteis [12].

Estudos de envelhecimento realizados a estes materiais foram geralmente desenvolvidos em contentores selados contendo oxigénio, ou seja, simulando por exemplo o ambiente de uma vitrina. Os produtos de degradação libertados no trabalho realizado por Harris *et al.* consistiram em alcoóis, ésteres e grupos funcionais de ácidos [13].

Devido aos perigos associados aos poliuretanos, foi também estudado o efeito do envelhecimento térmico destes nos pulmões de cobaias, tendo ficado determinado que os poliuretanos à base de difenilmetano diisocianato são mais perigosos do que os poliuretanos à base de diisocianato de tolueno [14].

Conclui-se portanto que os materiais à base de poliuretanos não são adequados para o preenchimento em peças, visto que normalmente estas são acondicionadas em espaços fechados ou expostas em vitrinas seladas o que representaria um perigo para a saúde dos funcionários da instituição e também possivelmente para os visitantes da mesma.

e) Policarbonatos

Os policarbonatos são polímeros termoplásticos facilmente moldáveis e termo-transformáveis, o que significa que necessitam de temperatura para poderem ser trabalhados, sendo a sua temperatura de fusão cerca de 267°C [15].

Estes polímeros podem dividir-se em dois grupos, os policarbonatos aromáticos e os policarbonatos alifáticos, sendo estes últimos o produto de reacção entre o CO₂ e resinas epoxídicas e são mais biodegradáveis do que os policarbonatos aromáticos [15].

Têm um índice de refração entre 1,584 a 1,6 e uma temperatura de transição vítrea de 150°C [15].

Estes materiais apesar das suas boas propriedades ópticas e mecânicas, exigem temperaturas de manipulação muito elevadas o que torna a sua aplicação pouco expedita como polímero de enchimento, ao ser necessário o seu vazamento em molde.

f) Resinas epoxídicas

As resinas epoxídicas são fundamentalmente poliéteres com a presença do grupo epoxídico antes da reticulação, sendo portanto polímeros sintéticos, de cadeia heterogénea e estrutura tridimensional (figura 1). As resinas mais usadas são formuladas através da condensação de epicloridrina com bisfenol A, constituindo uma resina viscosa que contém o anel epoxídico e que endurece através da reticulação à temperatura ambiente depois da adição de um endurecedor/catalisador que promove a abertura do anel [4,7,16].

Estas resinas, dependendo do peso molecular, variam desde líquidos de baixa viscosidade a resinas com fusão a alta temperatura [13,16].

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro

Neste tipo de resinas são usados como catalisadores diversos produtos, tais como poliaminas, poliamidas, polisulfitos e ácidos, sendo a utilização de aminas e amidas as mais comuns em resinas usadas na conservação e restauro de materiais cerâmicos e vidro, como são o caso da Araldite 2020, Hxtal NYL-1 e Epotek 301 [3,14].

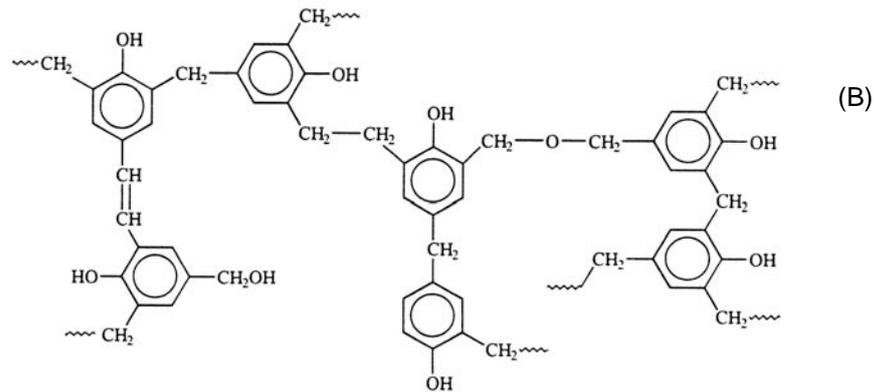
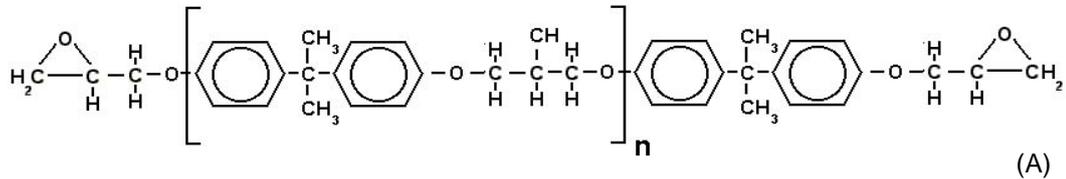


Fig.1: Estrutura uma resina epoxídica à base de epícloridrina e de bisfenol A - diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA): (A)cadeia linear antes da reticulação. (B) estrutura reticulada. Imagens retiradas de [3].

As resinas epoxídicas têm sido usadas como material adesivo, consolidante, de preenchimento de lacunas e revestimento de superfícies. Estas aplicações devem-se às suas características de muito boa adesão à maioria dos materiais, bom desempenho mecânico a uma gama de diferentes temperaturas, uma boa resistência química à humidade e a solventes em geral, curarem à temperatura ambiente, com a adição de cargas e pigmentos e terem a capacidade de imitar quase qualquer tipo de superfície e índice de refração. São também materiais mais agradáveis de trabalhar do que por exemplo um poliéster que liberta vapores fortes e tóxicos (risco para a saúde) e devido à sua estrutura é o material de preenchimento mais exacto, com uma retracção linear mínima (menos de 0.5%), tendo os poliésteres e poliácrlatos uma retracção linear de 10 a 12% [7,8,14,16].

As grandes desvantagens na utilização das resinas epoxídicas são a sua tendência para amarelecer devido à fotodegradação e a sua irreversibilidade quando aplicada em tratamento [8].

Para realizar este estudo foram escolhidas três resinas epoxídicas de cura à temperatura ambiente – Araldite 2020, Hxtal NYL-1 e Epo-tek 301. Seleccionaram-se estas resinas por serem as mais utilizadas no restauro de vidro como foi referido em cima e por terem sido reportadas como as menos susceptíveis à degradação [1,3,19,20]. Segundo a informação dos fabricantes, quimicamente, as resinas Araldite 2020 e Epo-tek 301 consistem numa poliamida alifática diglicidil éter de bisfenol A; a resina Hxtal NYL-1 baseia-se em polioxipropileno triamida diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado.

Relativamente a estas três resinas a literatura refere apenas: a) Epo-tek 301 um estudo de envelhecimento acelerado em câmara solar e ensaio de envelhecimento térmico no escuro (durante 4 anos) acompanhado por espectroscopia de absorção [19,20].

b) Hxtal NYL-1 foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado no escuro a 70°C (durante 3 semanas) e numa câmara solar (até visualização de amarelecimento à vista desarmada). Estas ensaios foram realizados na forma de filme depositado em lamina e foram acompanhados por FT-IR, colorimetria (parâmetros CIELab) e teste de adesão (colagem de duas lâminas de vidro) [21].

c) Araldite 2020 foi realizado um estudo de envelhecimento com cerca de 100 ciclos de duração diferente com variação de temperatura e humidade relativa e sempre com adição de pigmentos tendo sido realizada apenas avaliação visual do comportamento [22].

Neste estudo pretendeu realizar-se uma análise comparativa do comportamento dos três materiais na forma de provetes sólidos tendo em atenção as suas propriedades mecânicas, químicas, calorimétricas, colorimétricas e de absorção de UV.

1- Procedimento experimental

a) Preparação dos provetes e testes de envelhecimento acelerado

Antes de se formularem as resinas seleccionadas, foram preparados moldes em silicone de dentista para onde se vertem as mesmas. Devido às especificações dos testes mecânicos, os provetes das resinas foram elaborados com o formato de alter (figura 1.1) obedecendo a medidas específicas de dez centímetros de comprimento, três milímetros de espessura dois centímetros de largura nas extremidades e meio centímetro de largura no centro dos provetes.

Depois de seleccionados os materiais de preenchimento a estudar, as resinas foram pesadas e preparadas seguindo todas as indicações dos fabricantes. As quantidades de resina e catalisador foram medidas de forma precisa numa balança electrónica ($\pm 0.001g$). Depois dos componentes terem atingido uma mistura homogénea, a resina foi vertida nos moldes preparados previamente. Elaboraram-se quatro replicados de cada resina, sendo que os mesmos ficaram a curar à temperatura ambiente durante o tempo recomendado pelo fabricante (tabela 1.1).

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro

Tabela 1.1: Proporção de mistura das resinas e os seus tempos de cura fornecidos pelos fabricantes.

	Araldite 2020	Hxtal NYL-1	Epo-tek 301
Proporção da mistura de componentes (A:B)	10gA : 3gB	3gA : 1gB	3gA : 1gB
Tempo de cura (23°C)	48hrs	7 dias	24hrs



Fig. 1.1: Preparação dos moldes em forma de alter utilizando silicone de dentista e provete final em resina (leitura das imagens da esquerda para a direita).

Para levar a cabo o teste de envelhecimento, colocaram-se três replicados de cada resina numa câmara solar de envelhecimento acelerado, SolarBox 3000, equipada com uma lâmpada de xénon a uma irradiação constante de 800 W/m^2 . A câmara solar simula a luz do sol filtrada por um vidro normal de janela (filtro aos 300 nm). Foi deixado um provete por resina fora da câmara solar, o qual foi armazenado no escuro para servir de referência às amostras envelhecidas.

As propriedades ópticas e mecânicas das resinas envelhecidas foram avaliadas após 100, 200 e 300 horas de exposição das mesmas. As mudanças ocorridas a nível da cor foram avaliadas usando a colorimetria e a espectroscopia de absorção UV-Vis (de 290 a 400 nm). A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e os ensaios mecânicos de tracção foram utilizados para medir e avaliar as alterações ocorridas a nível físico e mecânico. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para avaliar as alterações químicas ocorridas durante o ensaio de envelhecimento acelerado.

Este estudo tem também como objectivo determinar o período de tempo durante o qual as resinas se mantêm estáveis e a partir de que altura é que as mesmas ficam visualmente envelhecidas, o que corresponde ao seu amarelecimento visível à vista desarmada (figura 1.2).

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro

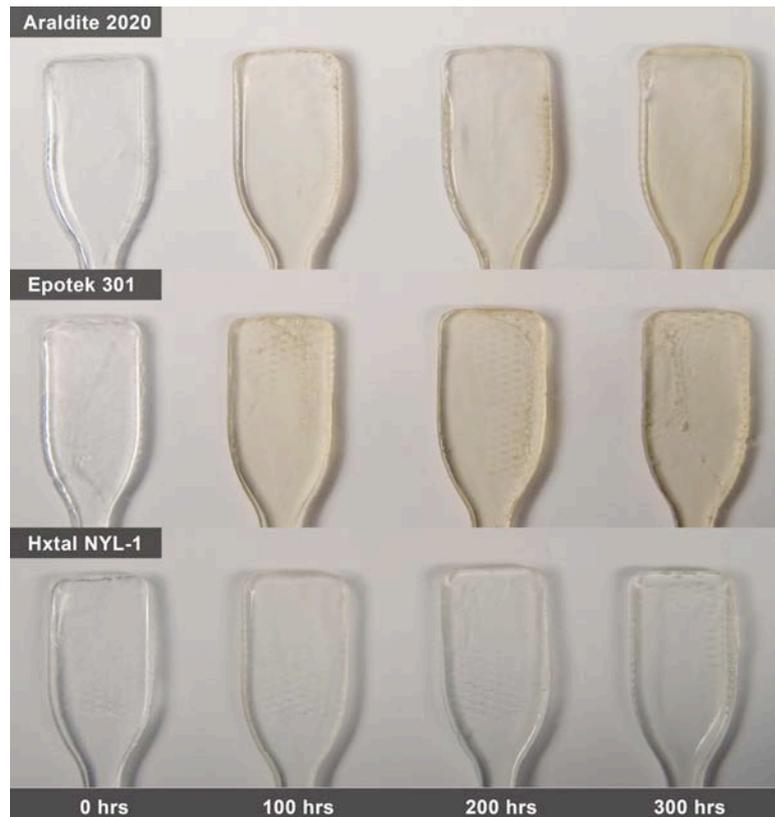


Fig.1.2: Provetes das três resinas desde as zero horas até às trezentas horas de envelhecimento acelerado.

Os cálculos efectuados usando os dados e valores de R.L. Feller [23] mostraram que 100 horas de exposição na câmara solar equivalem a sete anos de exposição numa parede de uma galeria comum (a exposição anual numa parede de uma galeria comum é, de acordo com Feller 1,55% da exposição no exterior), 200 horas equivalem a doze anos e dez meses e 300 horas são equivalentes a dezassete anos e oito meses (ver cálculos no Anexo IV).

A fim de se garantir a reprodutibilidade dos testes de envelhecimento acelerado, visto só um replicado de resina por intervalo de tempo poder ser testado (devido ao elevado custo de cada provete e à escassa disponibilidade de espaço na câmara de envelhecimento), prepararam-se quatro provetes da resina Araldite 2020 que foram submetidos aos ensaios mecânicos de tracção. Os parâmetros medidos foram a tensão de ruptura, a deformação até à ruptura, a tensão de cedência e o módulo de Young ou de elasticidade. Os erros relativos dos parâmetros medidos foram de 6,28% para a tensão de ruptura, de 17,29% para a deformação até à ruptura, de 17,35% para a tensão de cedência e de 11,30% para o módulo de Young.

b) Métodos analíticos de caracterização

i) Ensaio mecânicos de tracção

Os ensaios foram realizados numa máquina de tracção AG-50Kg NG Shimadzu usando os provetes normalizados preparados anteriormente.

ii) Colorimetria

As medições colorimétricas foram efectuadas utilizando um espectrofotómetro Avantes equipado com uma esfera integradora e com software Avasoft 6.2. A área medida nos provetes é um círculo de 10mm de diâmetro. Os provetes foram medidos em cima de um material branco puro utilizado para calibrar o aparelho, respeitando sempre as mesmas condições de análise. Foram medidos dois pontos por provete, sendo que cada medição adquirida é a média de dez medições. Para efectuar as medições foi utilizado o iluminante D65 a 10° sem a interferência de qualquer fonte de luz artificial [17].

O iluminante D65 representa o poder distributivo da luz diária (em média) com uma temperatura de cor correlacionada de 6500k. O iluminante a 10° permite obter uma maior aproximação à percepção visual.

iii) Espectroscopia de Absorção de UV-Vis

Para as medições da absorção utilizou-se um espectrómetro Perkin Elmer lambda 35 UV-Vis. As medições foram efectuadas entre 290 a 400nm, devido ao facto do amarelecimento ser causado por um aumento de absorção de luz na zona azul a roxa, ou seja, a zona complementar à cor amarela [19,20].

iiii) Calorimetria Diferencial de Varrimento

As medições da calorimetria diferencial de varrimento foram efectuadas utilizando um calorímetro de varrimento Setaram DSC 131 equipado com um sistema criogénico de análise. Amostras de 10mg de resina foram colocadas em cadinhos de alumínio e seguidamente seladas. As amostras foram aquecidas desde -20°C a 100°C a uma velocidade de 5°C/min numa atmosfera de azoto.

iiii) Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

Esta análise foi efectuada utilizando um espectroscópio Nicolet Continuum, por A.T.R. com um cristal de Silício.

2- Apresentação e Discussão de Resultados

a) Ensaio mecânicos de tracção

A fim de se compararem os resultados obtidos para os módulos de Young determinados para as resinas em estudo, é importante ter em mente o valor do módulo de Young determinado para o vidro. De acordo com a literatura, o módulo de Young do vidro varia de 61GPa a 75 GPa, dependendo da composição química do mesmo. Estes valores foram calculados a partir da energia necessária para quebrar as ligações Si-O [24,25]. O módulo de Young medido experimentalmente para o vidro é de cerca de 50 MPa, ou seja, um valor mil vezes mais baixo do que o calculado [24,25]. Para a seguinte discussão vai ser considerado o valor experimental (50MPa).

Os resultados dos ensaios mecânicos realizados às resinas em estudo encontram-se na tabela a seguir apresentada.

Tabela 2.1: Resultados dos ensaios mecânicos de tracção.

	Araldite 2020				Epo-tek 301				Hxtal NYL-1			
	Tempo (hrs)				Tempo (hrs)				Tempo (hrs)			
	0	100	200	300	0	100	200	300	0	100	200	300
Tensão de Ruptura (MPa)	17,57	22,50	41,73	45,56	42,56	46,77	48,61	44,67	40,46	42,56	43,69	34,86
Deformação até à Ruptura (%)	46,84	41,12	7,70	6,08	43,82	39,37	4,39	5,58	35,33	30,50	3,58	4,91
Tensão de Cedência (MPa)	13,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Módulo de Young (MPa)	904,90	915,30	1261,80	1357,90	167,83	175,48	1875,20	1545,20	190,63	201,33	1741,80	1326,50

Os cálculos efectuados encontram-se no Anexo V.

Analisando os dados relativos à resina Araldite 2020 (tabela 2.1) os valores da tensão de ruptura vão aumentando ao longo do tempo do ensaio de envelhecimento, assim como os valores do módulo de Young ou elasticidade (E). Esta resposta do material aos testes de tracção pode ser justificada por um aumento na reticulação que o polímero sofre com o envelhecimento causado pela interação com a luz. Este mecanismo de envelhecimento é também confirmado pela diminuição da deformação até à ruptura, visto que, estando o polímero mais endurecido, deforma menos e quebra mais cedo [4,5].

Como é também possível observar na tabela 1.1, a resina Araldite 2020 é a que tem um módulo de Young mais elevado inicialmente, mas a que apresenta uma variação do mesmo (ΔE) menor, de cerca de 400 MPa. A resina em discussão teve o valor para o módulo de Young inicial mais discrepante em relação ao módulo de Young do vidro.

A resina Epotek 301 apresentou valores de tensão de ruptura que aumentaram até ao ensaio das duzentas horas de envelhecimento, assim como o módulo de Young também aumentou neste espaço de tempo. Durante este período, a resina sofreu um mecanismo degradativo de reticulação, que foi também sugerido pela diminuição dos valores da deformação até à ruptura. Contudo, os valores destes parâmetros obtidos, no ensaio das trezentas horas de envelhecimento, apresentaram uma diminuição da tensão de ruptura e do módulo de Young, o que sugere uma mudança no mecanismo de degradação de um aumento da reticulação inicial para cisão de cadeias. O valor da deformação até à ruptura sofreu também um ligeiro aumento, visto a resina ficar menos rígida e conseguir deformar mais antes de quebrar.

Como se pode observar pela análise da tabela 1.1, a resina Epotek 301 é a que apresenta inicialmente um módulo de Young menos elevado, o que significa que é a resina mais elástica e tem o valor mais semelhante ao módulo de Young do vidro, sendo contudo o dobro deste. É o polímero que vai apresentar um valor superior de ΔE , de cerca de 940MPa, sendo então a resina que mais sofre com a fotodegradação.

Tendo agora em atenção os dados relativos à resina Hxtal NYL-1, os valores obtidos para a tensão de ruptura e módulo de Young vão aumentando desde o provete de referência até às duzentas horas de ensaio de envelhecimento. Este aumento pode ser justificado pela reticulação que o polímero sofre derivada da fotodegradação. Como seria de esperar, os valores da deformação até à ruptura sofreram um decréscimo devido à perda de flexibilidade do polímero causada pela reticulação das cadeias.

Os resultados mecânicos das trezentas horas de envelhecimento indicam uma possível mudança do processo de degradação para cisão das cadeias. Esta hipótese é suportada por uma diminuição dos valores da tensão de ruptura e módulo de Young em relação ao ensaio das duzentas horas, e um aumento da deformação até à ruptura devido à maior flexibilidade do polímero em relação ao ensaio do provete anterior (duzentas horas).

b) Colorimetria

Quando dois materiais são colocados lado a lado a diferença na cor pode ser perceptível se a observação for efectuada em condições ideais, se a variação nos parâmetros CIELAB L^* , a^* e b^* for maior ou igual a 0,5 e se a mudança no ΔE^*_{ab} for de 1 ou mais [17]. Na experiência, a coordenada L^* mede a quantidade de luz transmitida que atravessa a amostra e é reflectida pelo fundo branco puro. Consequentemente, se o valor de L^* for menor que 100 significa que a amostra não está a transmitir toda a luz que a atravessou, tendo então um certo grau de opacidade. A coordenada b^* expressa as cores amarela a azul de um material e a coordenada a^* representa as cores vermelha a verde [18].

Para este estudo as mudanças ocorridas na coordenada b^* são as mais importantes, visto representarem e quantificarem o amarelecimento das resinas epoxídicas. O desvio padrão das duas medições é um valor situado abaixo de ± 2 . Os resultados obtidos encontram-se apresentados na tabela 2.2.

Tabela 2.2: ΔL^* , Δa^* e Δb^* obtidos para a referência (0 hrs) e provetes envelhecidos (100 hrs, 200 hrs and 300 hrs) das resinas epoxídicas Araldite 2020, Epo-tek 301 e Hxtal NYL-1.

Tempo (hrs)	Araldite 2020			Epo-tek 301			Hxtal NYL-1		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	86,49	0,41	1,47	87,94	0,23	2,16	88,67	0,11	2,50
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
100	4,35	0,15	5,64	5,56	0,27	9,23	3,28	0,07	1,58
200	4,39	0,31	6,15	4,82	0,53	9,84	1,56	0,15	1,79
300	5,60	0,51	6,35	6,29	0,54	8,10	3,10	0,26	1,15

Como esperado, as três resinas epoxídicas estudadas revelaram um certo grau de amarelecimento devido ao envelhecimento. Contudo, foi interessante notar que as resinas Hxtal NYL-1 e Epo-tek 301 tiveram um amarelecimento crescente até ao ensaio das duzentas horas e decresceram na intensidade da cor amarela na medição colorimétrica do ensaio das trezentas horas. Foi observado um comportamento diferente em relação à resina Araldite 2020, que mostrou sempre um aumento gradual do amarelecimento em relação aos ensaios de envelhecimento, como se pode observar na tabela 3.

Cruzando a informação obtida através da colorimetria para a resina Araldite 2020 com os resultados obtidos para a mesma resina nos ensaios mecânicos de tracção, foi possível observar um aumento do módulo de Young e da tensão de ruptura ao longo do ensaio de envelhecimento, o que pode indicar que a intensificação da coloração amarela se deve a um aumento da reticulação como processo de degradação.

Das três resinas estudadas, a resina Epo-tek 301 foi a que exibiu o maior grau de amarelecimento durante o teste de envelhecimento. A coordenada b^* aumentou consideravelmente até às duzentas horas de exposição à luz. Tendo em conta os resultados dos ensaios mecânicos discutidos anteriormente, os valores do módulo de Young e da tensão de ruptura sofreram também um aumento considerável até às duzentas horas de ensaio, contudo observou-se um decréscimo nas medições efectuadas às trezentas horas. Por este motivo sugere-se que tenha ocorrido uma mudança no mecanismo de degradação, de um aumento da reticulação para uma cisão de cadeias a nível macromolecular, entre as duzentas e as trezentas horas de ensaio. Este fenómeno pode então ser uma explicação para a diminuição da intensidade de amarelo observada, resultante de uma estrutura molecular mais aberta.

No caso da resina Hxtal NYL-1, esta foi dos três polímeros em estudo o que revelou a menor variação na coordenada colorimétrica b^* . Tal como foi mencionado anteriormente, o valor mais elevado para a coordenada b^* foi medido às duzentas horas de exposição à luz, seguindo-se uma ligeira redução na intensidade da cor amarela. Sugere-se que a explicação para este fenómeno, ocorrido na resina Hxtal NYL-1, seja a mesma que foi utilizada para a resina Epo-tek 301.

Ao comparar à vista desarmada os provetes das três resinas em estudo, é possível verificar que o amarelecimento da resina Hxtal NYL-1 dificilmente se nota; já no caso das resinas Araldite 2020 e Epo-tek 301 o amarelecimento é bastante evidente logo a partir dos provetes das cem horas de envelhecimento acelerado.

c) Espectroscopia de Absorção UV-Vis

As medições correspondentes à espectroscopia de absorção no UV-Vis foram realizadas na região espectral do azul ao violeta (290-400nm), visto que o aparecimento de uma banda de absorção nesta zona significa que a amostra está a ganhar uma coloração amarela.

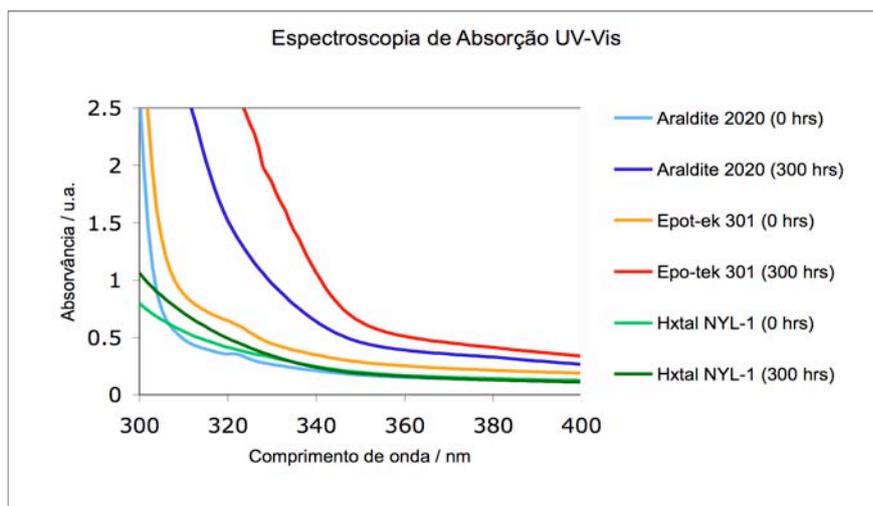


Fig.2.1: Espectro de absorção no UV-Vis dos provetes correspondentes às zero e trezentas horas das resinas em estudo.

Os espectros adquiridos com esta técnica analítica estão de acordo com os resultados obtidos para a colorimetria e em concordância com as outras técnicas utilizadas (figura 2.1).

d) Calorimetria Diferencial de Varrimento

Através deste método foi possível determinar a evolução das temperaturas de transição vítrea (Tg) ao longo dos processos de envelhecimento para as três resinas. Se o processo de degradação for um aumento da reticulação nas cadeias macromoleculares é expectável que a Tg aumente, sendo que passa a ser necessária mais energia para que ocorra o movimento dos substituintes do esqueleto da cadeia, devido ao aumento da sua compactação. No caso do processo degradativo se tratar de uma cisão de cadeias, a Tg das resinas irá descer por já não ser necessária tanta energia para iniciar esse movimento, pois a rede molecular encontra-se mais aberta.

Tabela 2.3: Temperatura de transição vítrea das resinas em estudo determinada por DSC.

Resinas Epoxídicas	Tempo (hrs)	Tg (°C)
Araldite 2020	0	49,8
	100	55,9
	200	55,9
	300	55,9
Epo tek 301	0	49,3
	100	53,9
	200	54,7
	300	51,6
Hxtal NYL-1	0	47,4
	100	48,6
	200	53,4
	300	50,2

Em relação aos resultados da resina Araldite 2020 é possível observar na tabela 2.3 que a Tg medida para a amostra não envelhecida (amostra de referência) é de 49,80 °C, sendo que o valor reportado para esta resina é de 39,50 °C (informação directa do fabricante).

Da análise conjunta dos valores obtidos para os testes mecânicos, para a colorimetria e para a espectroscopia de absorção, seria de esperar que os valores da Tg aumentassem sempre ao longo do tempo de envelhecimento, visto que a resina sofre um fenómeno de degradação de aumento da reticulação; contudo, observou-se que os valores da Tg para as amostras envelhecidas se mantiveram sempre iguais ao longo do tempo a 55,80 °C. Este valor da Tg aumentou em relação ao medido para o provete de referência mas não sofreu mais nenhuma alteração ao longo dos ensaios. Assim, o resultado mostra que apesar do aumento de reticulação da resina, a temperatura de transição vítrea não foi afectada.

A resina Araldite 2020 é a que tem um ΔE (variação de módulo de Young) mais pequeno entre o provete das cem horas e o das trezentas horas, em relação às outras resinas em teste, tendo portanto a menor diferença entre o módulo de Young inicial e final. É possível que esta variação, ou seja, que o aumento de reticulação sucedido não seja suficiente para alterar a Tg das resinas entre a amostra das cem horas e a das trezentas horas de envelhecimento.

Tendo em conta os resultados dos ensaios mecânicos de tracção, da colorimetria e da espectroscopia de absorção no UV-Vis, é espectável que a Tg aumente até às duzentas horas de ensaio seguida de um decréscimo na amostra das trezentas horas, devido às razões previamente explicadas.

O comportamento da resina Hxtal NYL-1 foi o mesmo da resina Epo-tek 301, visto que as mesmas sofreram o mesmo tipo de processo de degradação, como foi anteriormente referido.

e) Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

Através da espectroscopia de infravermelho, foi possível identificar a maioria dos grupos funcionais que constituem as resinas epoxídicas em estudo, e observar a sua evolução ao longo do envelhecimento acelerado que as mesmas sofreram. Em todas as resinas foi possível identificar o grupo epoxídico a 1250cm^{-1} , as flexões da amida primária a cerca de 1660cm^{-1} e da amida secundária a 1580cm^{-1} , o grupo éter a 1110cm^{-1} e vibrações pertencentes aos anéis benzénicos. Os resultados são apresentados sob a forma de espectros e tabelas (consultar o Anexo VI).

Analisando os espectros obtidos para a resina Araldite 2020, conseguiu verificar-se o aparecimento de um pico na análise realizada ao provete das cem horas, por volta dos 1730cm^{-1} , que se manteve até ao provete das trezentas horas. Este pico foi identificado como sendo a distensão da ligação C = O [26,27]. Verificou-se novamente esta situação no aparecimento de um pico aos 1416cm^{-1} , que se identificou como sendo a flexão do grupo OH, e no aparecimento de um pico aos 775cm^{-1} identificado como a flexão do grupo CH [26,27]. Ainda na análise a esta resina, foi possível observar o aparecimento de um pico a 1531cm^{-1} na análise ao provete das cem horas e que foi identificado como sendo uma distensão da ligação C=C [26,27].

Tendo em atenção os espectros relativos à resina Epo-tek 301, verificou-se o surgimento de um pico a cerca de 1730cm^{-1} na análise efectuada ao provete das cem horas e que se manteve até ao provete das trezentas horas, tal como sucedeu na análise à resina Araldite 2020, e que foi novamente identificado como sendo a distensão da ligação C = O [26,27]. No espectro relativo ao provete das trezentas horas observou-se o desaparecimento de um pico por volta de 1570cm^{-1} , o qual foi identificado como a distensão da ligação C=C [26,27]. Este pico esteve presente até à análise do provete das duzentas horas. O pico identificado como a flexão do grupo amida aos 880cm^{-1} manteve-se até à análise do provete das cem horas, tendo seguidamente desaparecido dos espectros seguintes [26,27].

Em relação aos resultados da resina Hxtal NYL-1, verificou-se o desaparecimento dos picos da ligação C = O a 1682cm^{-1} , da amida secundária a 1570cm^{-1} , da ligação C = C a 1524cm^{-1} e da ligação CH do anel benzénico a 810cm^{-1} na análise ao provete das cem horas e que se manteve até à análise realizada ao provete das trezentas horas [26,27]. Na análise efectuada ao provete das trezentas horas, foi possível verificar o desaparecimento do pico identificado como a flexão do grupo CO a 1240cm^{-1} [26,27].

3- Conclusões

O ensaio de envelhecimento acelerado permitiu efectuar uma boa comparação visual e mecânica dos fenómenos de degradação referentes às três resinas mais utilizadas na conservação e restauro do vidro – Araldite 2020, Epo-tek 301 e Hxtal NYL-1.

Tendo em atenção as alterações visuais, a resina Hxtal NYL-1 foi a que revelou um menor grau de amarelecimento com a fotodegradação e foi a única resina na qual a alteração da cor é dificilmente perceptível após as trezentas horas de envelhecimento, um tempo equivalente a cerca de 17 anos e 8 meses em ambiente museológico.

As resinas Araldite 2020 e Epo-tek 301 revelaram um grau de amarelecimento considerável com a fotodegradação, que foi logo constatado nas amostras com cem horas de exposição na câmara de envelhecimento solar, o que equivale a cerca de 7 anos em ambiente museológico. A resina Epo-tek 301 foi a que exibiu uma maior variação na coloração amarela durante o teste de envelhecimento acelerado.

Relativamente às características mecânicas, o módulo de Young, que foi determinado para as três resinas em estudo antes do envelhecimento, já apresentava valores superiores ao módulo de Young do vidro. Com o envelhecimento, esta propriedade mecânica tende a aumentar para as três resinas. A resina Araldite 2020 foi a que revelou uma menor variação, enquanto que a Epo-tek 301 foi a resina que teve uma maior alteração desta propriedade mecânica.

As análises de FT-IR realizadas aos polímeros em estudo, permitiram identificar os grupos principais e característicos das resinas epoxídicas, e observar a sua evolução ao longo do envelhecimento. Conclui-se portanto, que as alterações observadas à vista desarmada e caracterizadas pelas outras técnicas, ocorrem também a nível químico, traduzindo-se em aparecimentos e desaparecimentos de grupos na estrutura das resinas.

Os resultados obtidos a partir do teste de envelhecimento acelerado sob o efeito da luz sugerem que a resina Hxtal NYL-1 é a menos susceptível à fotodegradação e que a resina Epo-tek 301 é a mais sensível à luz, degradando muito rapidamente.

O ensaio de envelhecimento acelerado sob o efeito da luz, foi crucial na selecção da resina epoxídica mais estável para a aplicação na conservação e restauro da jarra grande de vidro em tratamento.

4- Lista de Fornecedores

Araldite 2020: CIBA Polymers, 205 South James Street, Newport 19804-2424, Delaware, USA.
Fornecido por Conservation Resources (UK) Ltd. Unit 2 Ashville Way, Off Watlington road, Cowley Oxford.

Epo-tek 301: EPOXY TECHNOLOGY, INC. 14 Fortune Drive, Billerica, MA 01821-3972. Fornecido por Conservation Resources (UK) Ltd. Unit 2 Ashville Way, Off Watlington road, Cowley Oxford.

Hxtal NYL-1: Fornecido por Conservation Resources (UK) Ltd. Unit 2 Ashville Way, Off Watlington road, Cowley Oxford.

Bibliografia

- [1] Koob, Stephen, *Conservation and Care of Glass Objects*, Archetype Publications, New York (2006).
- [2] Henriques, Fernando, "A Conservação do Património: Teoria e Prática", in *3º Encore LNEC* (2003).
- [3] Davinson, Sandra, *Conservation and Restoration of Glass*, Butherworth Heinemann, Londres (2003).
- [4] McNeill, Ian C., "Fundamental Aspects of Polymer Degradation" in *Polymers in Conservation*, edited by N. S. Allen, M. Edge and C. V. Horie, Royal Society of Chemistry Londres (1992).
- [5] Horie, C. V., *Materials for Conservation, Organic consolidantes, adhesives and coatings*, Butterworth & Co Publishers Ltd. (1987).
- [6] Schaeffer, Terry T., *Effects os light on materials in collections, data on photoflash and related sources*, The Getty Conservation Institute, Research in Conservation, Los Angeles (2001).
- [7] Larsen, Erling Benner, *Moulding and Casting of Museum Objects*, The School of Conservation, Copenhagen (1979).
- [8] (Coordenação) Berducou, Marie Cl., *La Conservation en Archéologie*, Editora Masson, Paris (1990).
- [9] Kaczmarek, Halina, Kamilnska, Alina, van Herk, Alex, "Photooxidative degradation of poly(alkyl methacrylate)s" in *European Polymer Journal*, 36 (2000), 767-777.
- [10] PB-72 Technical and Safety data sheet, Conservation by Design Limited, 1-9.
- [11] Down, Jane (*et al.*), "Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute- an evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives", in *Studies in Conservation*, 41 (1996), 19-44.
- [12] Henriks- Eckerman, Mai-Len (*et al.*) "Exposure to airborne isocyanates and other thermal degradation products at polyurethane-processing workplaces", in *The Journal of Environment Monitoring*, The Royal Society of Chemistry, 4 (2002), 717-721.
- [13] Harris, D. J., Assink, R. A., Celina, M., "NMR Analysis of Oxidatively Aged HTPB/IPDI Polyurethane Rubber: Degradation Products, Dynamics, and Heterogeneity", in *Macromolecules*, 34 (2001).
- [14] Lastbom, Lena (*et al.*), "Effects of thermal degradation products from polyurethane foams based on toluene diisocyanate and diphenylmethane diisocyanate on isolated, perfused lung of guinea pig", in *Scandinavian journal of work, environment & health*, 29, nº 2 (2003), 152-158.
- [15] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., *Polymer Handbook*, volume 1 e 2, John Wiley & Sons, New York (1999).
- [16] Billmeyer, Fred W., *Textbook of Polymer Science*, 3º edição Wiley-Interscience Publication (1984).
- [17] Twitchett, Karey-Mary, "The hyper realist sculpture of Ron Mueck: implications of damage and deterioration for artistic meaning" in *The Conservator*, ICON The Institute of Conservation, 30 (2007), 63-74.

- [18] *The Color Management Company*, Hunterlab (1991).
- [19] Down, Jane L., "The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on Natural Dark Aging". in *Studies in Conservation*, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 29, nº 2 (1984), 63-76.
- [20] Down, Jane L., "The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on High-Intensity Light Aging", in *Studies in Conservation*, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 31, nº 4 (1986), 159-170.
- [21] Bradley, S. M., "Evaluation of Hxtal NYL-1 and Loctite 350 adhesives for glass conservation", in Preprints of 9th Triennial Meeting ICOM, 2 (1990).
- [22] Burck, Jean-Jacques, Bonne, Dominique Germain-, "Glass Gap Replacements: Coloration and Durability Studies" in *Corpus Vitrearum Bulletin 'Le vitrail comme un tout'*, 48 (2001).
- [23] Feller, Robert L., *Accelerated Ageing, photochemical and thermal aspects*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1994).
- [24] Fernandes, Maria Helena Figueira Vaz, *Introdução à ciência e tecnologia do vidro*, Universidade Aberta, Lisboa (1999).
- [25] Navarro, Jose Maria Fernandez, *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional de Vidrio, Madrid (1991).
- [26] Hummel, Dietrich O., *Atlas of Plastic Additives, Analysis by Spectroscopic Methods*, Springer Publications, Berlin (2002).
- [27] Rouessac, Francis, Rouessac, Annick, *Chemical Analysis- Modern Instrumentation, Methods and Techniques*, Wiley Publications, Londres (2007)

Anexos

Anexo I: Abstract aceite para a conferência *Holding it all together: ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation* em Londres, Reino Unido de 21 a 22 de Fevereiro de 2008

Studies on degradation of epoxy resins used for conservation of glass

Inês Coutinho^a, Ana Maria Ramos^b, Augusta Lima^{a,c}

^a Department of Conservation and Restoration, New University of Lisbon (UNL), 2829-516 Caparica

^b REQUIMTE-CQFB, New University of Lisbon, 2829-516 Caparica

^c Research Unit "Vidro e Cerâmica para as Artes" New University of Lisbon (UNL), 2829-516 Caparica

Epoxy-resins are widely used in conservation of glass either as adhesive or filling material despite its known yellowing tendency. Previous studies have focused the photo and thermal degradation of various epoxy-resins in order to identify the most stable ones and elucidate the degradation processes. This is still a topic of discussion. Therefore, the present study aims to obtain a complementary and more accurate knowledge of the ageing mechanisms.

The photo-degradation of three room-temperature-cure epoxy resins – Hxtal NYL-1, Araldite 2020 and Epo-tek 301-1 – considered the most adequate for conservation of glass and ceramics was studied. Samples of the chosen resins - clear and opacified with titanium dioxide - were prepared and exposed on an ageing chamber with a xenon lamp, which simulates the solar spectra. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR), Colorimetry (Cielab parameters), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and shear strength mechanical tests, were used to evaluate the chemical, physical, mechanical and optical, degradation.

A discussion of the results will be presented.

Anexo II: Abstract aceite para a conferência *Art2008 – 9ª Conferência Internacional* em Jerusalém, Israel de 25 a 30 de Maio de 2008

A NON-DESTRUCTIVE STUDY OF THE COMPOSITION AND MANUFACTURING TECHNOLOGY OF GLASSES AND ENAMELS ON TWENTIETH CENTURY PORTUGUESE GLASS VASES

Inês Coutinho^a, Augusta M. Lima^{a,b}, Vânia S. F. Muralha^b, Catarina Carvalho^c and António Pires de Matos^{b,d}

^aUniversidade Nova de Lisboa, Departamento de Conservação e Restauro, Campus da Caparica, 2825-114 Caparica, Portugal, arl@fct.unl.pt, fax +351 212 948 322

^bUnidade de Investigação "VICARTE - Vidro e Cerâmica para as Artes", Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Campus da Caparica, 2825-114 Caparica, Portugal

^cMuseu do vidro, Pç. Guilherme Stephens, 2430-960 Marinha Grande, Portugal

^dInstituto Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal

Three glass vases decorated with polychrome enamels were studied by micro energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (μ -EDXRF), Raman microscopy and reflectance spectroscopy. Colorimetric measurements of the enamels using the CIELAB colour parameters were also performed. All these non-destructive analysis were performed directly on the glass surface without any previous treatment. These glass vases were manufactured in the "Companhia Industrial Portuguesa – CIP" in Marinha Grande and were painted by João Correia following drawings of Jorge Barradas. Their decoration is representative of the Portuguese glass production from the 1930/40s and similar glass objects can be found in various Portuguese museums.

The set of analysis performed proved to be very useful in the chemical characterization of the glasses and enamels of the vases. The production technique was also disclosed and some model enamels were synthesized based on the compositions obtained in the analysis. These model enamels were compared with the enamels in the vases. The results obtained are discussed.

As far as we know there are no studies of this type on Portuguese glass objects from this period. The present research provides important information concerning the manufacturing technique of these particular glass objects giving a contribution not only for the history of the glass production in Portugal but also for the definition of adequate Conservation and Restoration methodologies.

Anexo III: Relatório de caracterização e intervenção da Jarra grande CIP

Contexto histórico

A jarra grande em estudo e tratamento pertencente ao Museu do Vidro da Marinha Grande e foi produzida na antiga fábrica Companhia Industrial Portuguesa (CIP) também conhecida como Fábrica Velha e que passou posteriormente a fábrica vidreira IVIMA. O pintor da peça, João Correia, nascido em 1883 na Figueira da Foz iniciou a sua colaboração com a Fábrica Velha da Marinha Grande no ano de 1904. Foi aqui que desenvolveu, a par com o desenho de peças e de ornatos para lapidação, a pintura a esmalte aplicada ao vidro e tratada a fogo [1].

Ainda na Companhia Industrial Portuguesa, João Correia produziu uma arte que acompanhou os movimentos estéticos nacionais e internacionais do estilo Arte Nova e os movimentos nacionalistas de cariz histórico e popular que levaram à organização da Exposição do Mundo Português [1].

A peça em questão tinha como objectivo apresentar a Companhia Industrial Portuguesa aos seus visitantes devido ao seu tema decorativo, tendo sido portanto propriedade desta. Actualmente está à guarda do Museu do Vidro da Marinha Grande. É possível observar no exterior da base da jarra em tratamento, a data de 1932 acompanhada de três letras CIP as quais correspondem às iniciais da Companhia Industrial Portuguesa e que estão aplicadas a esmalte de cor negra.



Fig.1: A jarra grande em tratamento. É visível na imagem uma das lacunas de grande dimensão situada no bordo.

Foram também estudadas neste departamento duas peças do mesmo autor pertencentes ao MVMG (figura 2). Devido ao estado debilitado de conservação da jarra grande, algumas das análises

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro de caracterização foram efectuadas às duas peças mais pequenas do museu por os seus esmaltes serem semelhantes na composição.



Fig.2: Jarro e Copo CIP elaborados pelos mesmos artistas da Jarra grade CIP em estudo e tratamento.

Descrição da peça

A peça em tratamento designa-se por Jarra grande, e é constituída por um bocal com rebordo arredondado, corpo bicónico e ombro saliente [1]. A base da jarra é troncocónica (figura 2).

Em relação às dimensões da peça, esta tem 52cm de altura, 36cm de diâmetro do bordo sendo também esta a sua largura máxima e 23cm de diâmetro na base. O vidro tem de espessura máxima 0,94cm e de espessura mínima 0,37cm.

Quanto à técnica de fabrico, propõe-se que a jarra tenha sido soprada em molde, uma vez que possui uma etiqueta certificando que a mesma foi elaborada manualmente em vidro soprado (figura 3), e a sua dimensão e simetria sugerem a utilização de um molde. São também visíveis bolhas alongadas no corpo da peça resultantes da conformação através de sopro.



Fig.3: Etiqueta aplicada à Jarra grande CIP onde se lê: “IVIMA Portugal Manual Soprado”.

A Jarra grande é decorada com esmaltes de baixa temperatura, onde a temperatura de cozedura destes é inferior à temperatura de amolecimento do vidro do corpo da peça. Deste modo, a forma da peça não corre o risco de deformar durante a cozedura dos esmaltes, sendo que estes devem ter uma temperatura de cozedura abaixo dos 500°C, pois o vidro da peça, sendo do tipo silicatado sodo-cálcico tem uma temperatura de amolecimento perto dos 500°C [2]. Os motivos decorativos são compostos por vinte cores diferentes formando um padrão geométrico no bocal e ombro, na zona inferior do corpo do vaso e no pé, no qual se alternam elementos pontiagudos e arredondados. A parte superior do corpo da Jarra grande é também decorada com desenhos esmaltados sob o tema de quatro fases do processo de manufactura de objectos de vidro, e que se encontram identificadas por títulos a preto num friso de cor vermelha e que se situa abaixo dos desenhos (figura 4).

Os esmaltes dos desenhos geométricos são transparentes e são compostos pelas cores verde, azul, amarelo e roxo, sendo que todos se encontram contornados com um esmalte preto opaco. Em relação aos desenhos temáticos da jarra, estes são também contornados a preto e preenchidos com diversas cores, que vão desde o verde escuro e claro, a três tons de cinzento, azul escuro e claro, castanho escuro e claro, branco, cor-de-laranja, amarelo vivo e amarelo claro, vermelho e por fim um vermelho mais claro.



Fig.4: Pormenor dos desenhos esmaltados que decoram a faixa central da Jarra grande.

Caracterização química

Procederam-se a um conjunto de análises não-destrutivas a fim de se caracterizarem quimicamente o vidro e os esmaltes que constituem a jarra e de se desvendar a técnica de produção artística utilizada na sua manufactura.

Seleccionaram-se a micro análise por fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF) (equipamento portátil ArtTAX), a espectroscopia Raman, a espectroscopia de reflectância (espectofotómetro Avantes com software Avasoft 6.2), a espectroscopia de absorção UV-Vis e a colorimetria com parâmetros CIELab (espectofotómetro Avantes com software Avasoft 6.2). Devido à limitação de espaço só irão ser apresentados alguns resultados de cada técnica utilizada, a título de exemplo. Estes estudos estão ainda a ser concluídos para uma futura publicação.

Através da análise por μ -EDXRF foi possível identificar e quantificar os elementos químicos presentes no vidro e de alguns esmaltes da peça (tabela 1), o que permitiu propor uma técnica de fabrico para a jarra em questão. É contudo importante salientar que este equipamento só detecta os elementos químicos de número atómico superior a 12. Como é possível observar no espectro apresentado na figura 5, os esmaltes utilizados na decoração central do bojo têm todos uma composição de base muito semelhante, distinguindo-se apenas no ião metálico responsável pela cor. Por este motivo, sugere-se para a produção dos esmaltes a utilização de uma frita base à qual se adicionavam apenas os colorantes necessários para conferir a cor pretendida ao esmalte. A título de exemplo apresentam-se espectros de dois esmaltes distintos da peça.

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro

Os esmaltes da peça foram identificados como sendo do tipo plúmbico, devido à elevada quantidade de chumbo que apresentam na sua composição, o que se justifica com o facto do chumbo servir de fundente para baixar o ponto de fusão dos esmaltes. O vidro da peça é do tipo sódico-cálcico.

A análise por μ -EDXRF de esmaltes existentes em outras peças do museu do mesmo autor e da mesma fábrica, permitiu verificar que esmaltes da mesma cor possuem composição idêntica. A título de exemplo apresenta-se na figura 6 a comparação dos espectros do esmalte azul de três peças distintas.

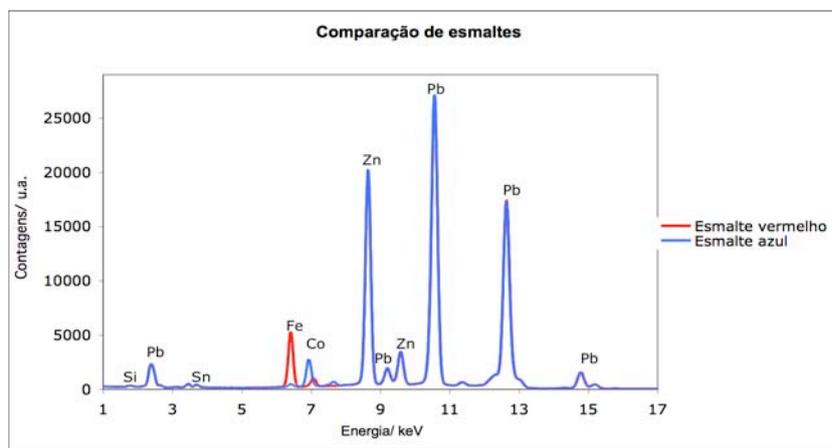


Fig.5: Comparação dos espectros de μ -EDXRF de esmaltes de diferentes cores na mesma peça. Condições de análise: Tempo de aquisição - 120s, Intensidade - 0.6mA, Voltagem - 40kV, atmosfera de Hélio.

Tabela 1: Composição química de alguns dos esmaltes e vidro da jarra CIP. Obtida por micro-EDXRF (%). Os esmaltes associados à palavra “padrão” são aqueles que se situam na zona anteriormente descrita como a zona de decoração geométrica.

	SiO ₂	Cl	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	SnO ₂	BaO	Au	PbO
Preto	17,6	-	-	0,26	0,50	-	3,87	0,12	3,73	0,27	1,24	1,58	-	-	-	-	70,5
Azul escuro	14,6	-	-	-	0,39	-	-	0,28	1,58	-	-	8,53	-	7,00	-	-	62,2
Vermelho escuro	14,6	-	-	-	0,22	-	-	4,93	-	-	-	8,50	-	6,00	-	-	61,1
Amarelo padrão	18,6	-	-	0,31	0,72	0,58	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	68,6
Azul padrão	12,7	-	-	0,31	0,89	-	-	0,09	2,00	0,21	-	-	-	-	-	-	83,8
Verde padrão	3,4	-	-	0,09	-	0,29	-	0,09	0,42	0,05	2,96	0,04	-	-	-	-	91,5
Púrpura padrão	21,7	-	-	0,45	0,92	-	-	0,05	0,22	-	-	0,11	-	0,87	-	0,08	75,8
Vidro da peça	78	0,20	4,17	6,90	0,24	-	0,06	0,08	-	-	-	0,01	0,18	-	0,66	-	1,4

Nota: Nos óxidos com concentração inferior a 1% o erro relativo foi de 29,85% e nos óxidos com concentração superior a 1% foi de 6,84%.

A quantificação dos óxidos dos elementos detectados no vidro e esmaltes foi efectuada com recurso ao software WinAxil.

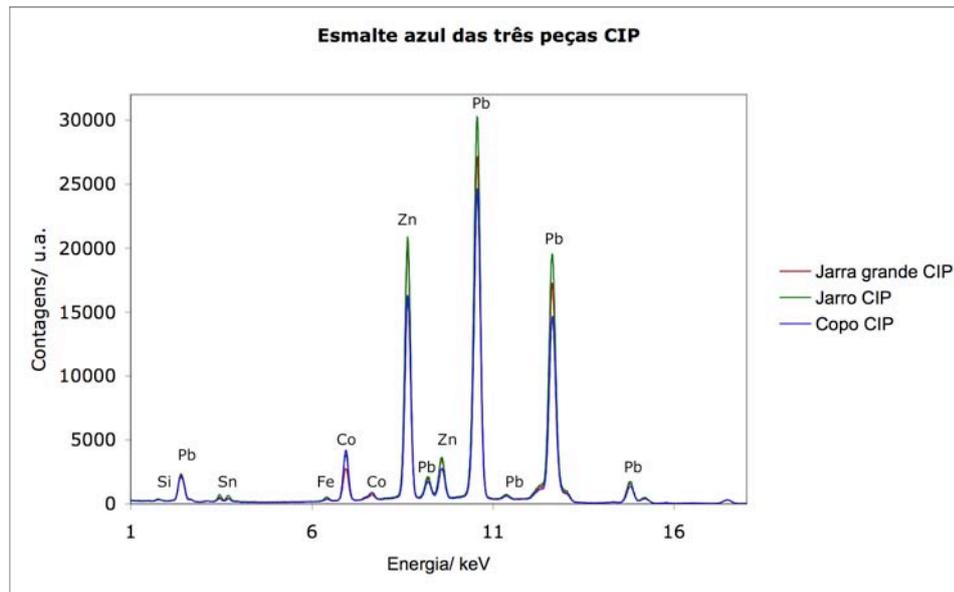
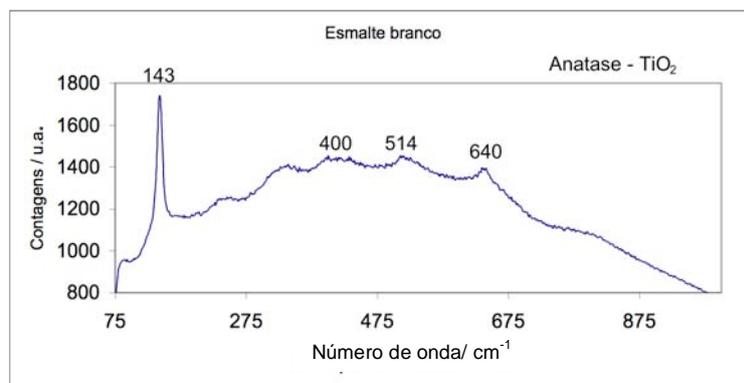


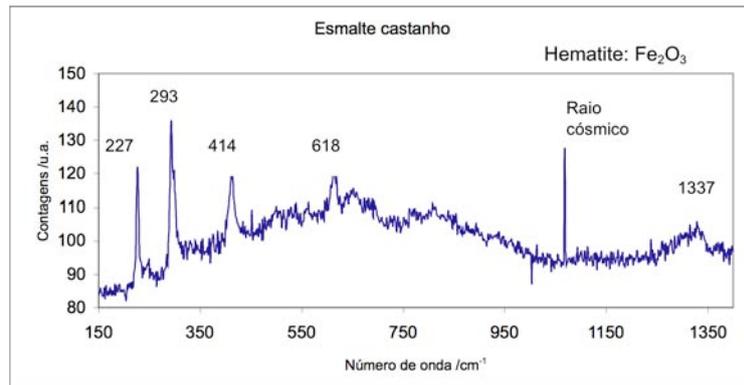
Fig.6: Comparação dos espectros de μ -EDXRF do esmalte azul da jarra com duas peças (figura 1) do mesmo autor e da mesma fábrica. Condições de análise: Tempo de aquisição - 120s, Intensidade - 0.6mA, Voltagem - 40kV, atmosfera de Hélio.

A espectroscopia Raman permitiu a identificação do composto químico responsável pela cor de alguns esmaltes, complementando assim a informação fornecida pela análise por μ -EDXRF. Devido ao estado de conservação da peça, não foi possível analisar directamente a jarra grande. Contudo, uma vez que os esmaltes do mesmo autor possuem composição idêntica, recorreu-se a outras peças semelhantes previamente analisadas por μ -EDXRF. Das cores analisadas (analisaram-se as cores verde, azul, preta, cor-de-laranja, castanha-clara, castanha e branca) identificou-se no esmalte branco o óxido de titânio na forma de anatase (TiO_2) e no castanho o óxido de ferro na forma de hematite (Fe_2O_3) (figura 7) [3,4].



a)

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro



b)

Fig.7: Espectros de espectroscopia Raman dos a) esmalte branco (Jarro CIP) e b) castanho (Copo CIP) das duas peças CIP pertencentes ao Museu da Marinha Grande (figura 2).

Não tendo sido possível analisar todos os esmaltes por espectroscopia de Raman devido à geometria das peças, procedeu-se à espectroscopia de reflectância a fim de se identificarem as espécies colorantes nos esmaltes. Foi então possível identificar o composto responsável pelo esmalte cor-de-laranja como sulfosseleneto de cádmio (figura 8) e pelo esmalte azul como óxido de cobalto [5].

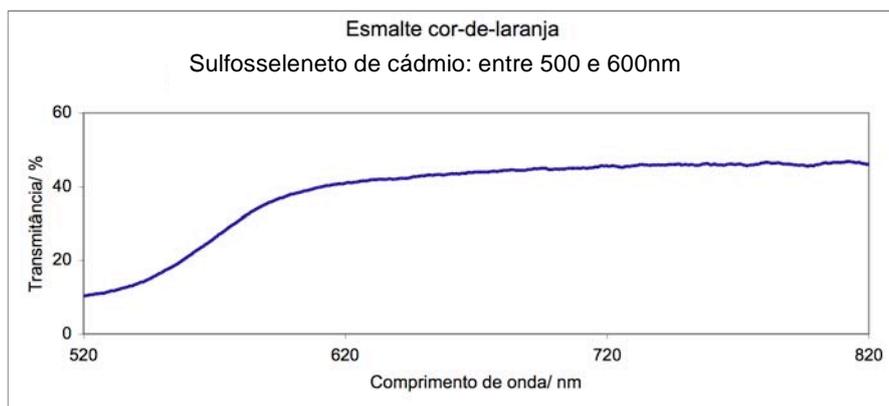


Fig.8: Espectro de espectroscopia de reflectância obtida para o esmalte cor-de-laranja da Jarra grande CIP.

Os esmaltes transparentes do padrão geométrico que decora o bocal, a zona inferior do bojo e base do vaso, foram analisados por espectroscopia de absorção UV-Vis. Através desta técnica foi possível analisar o esmalte de cor púrpura, verificando-se que a sua cor se deve à presença de nanopartículas de ouro (figura 9), confirmando-se na análise por μ -EDXRF. Como se pode observar no espectro, o esmalte púrpura apresenta uma banda de absorção aos 560nm, característica à presença de nanopartículas de ouro [5].

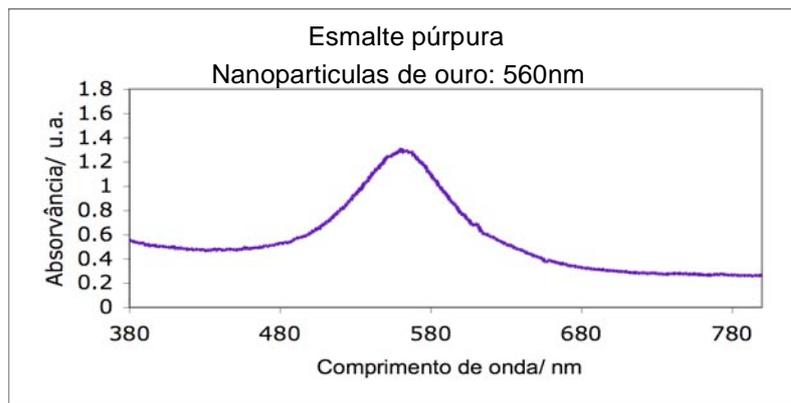


Fig.9: Espectro de espectroscopia de absorção UV-Vis realizada ao esmalte púrpura da Jarra grande CIP.

Por fim realizou-se uma análise colorimétrica a cada esmalte utilizando os parâmetros CIELab. Obteve-se um registo dos parâmetros que caracterizam cada cor dos esmaltes, para futuramente ser possível verificar se os mesmos estão a sofrer algum tipo de corrosão que interfira com a cor e consequentemente com a leitura da peça.

Diagnóstico



Fig.10: Base da Jarra grande CIP onde se pode observar a sujidade acumulada no interior da peça, a lacuna situada no corpo da jarra e as fracturas que a mesmo apresenta.

A jarra grande encontra-se em mau estado de conservação, tendo duas lacunas de grandes dimensões e várias fracturas e fissuras que colocam em risco a integridade estrutural da peça. Uma das lacunas encontra-se situada no bordo, com cerca de 11cm de largura por 4cm de altura, e a outra na parte inferior do corpo da peça com cerca de 11cm de altura por 9 de largura. Nas áreas em redor das lacunas são também visíveis várias falhas superficiais de vidro e esmalte (figura 10). Na zona inferior do bojo e base são também visíveis fissuras e fracturas possivelmente em progressão.

Toda a peça se encontrava coberta por uma camada uniforme de sujidade, constituída por terras e particulato atmosférico a qual confere aos esmaltes um aspecto baço e oculta a verdadeira cor do mesmos. O interior da peça apresentava um depósito de sujidade constituído por terras e lixo que preenchiam toda a base da jarra (figura 10).

Em relação a intervenções anteriores, é possível observar tiras de papel adesivo aplicadas nas zonas de fissuras e fracturas, com o objectivo de estabilizar a peça. Estas fitas envolvem grande parte da jarra.

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro

As lacunas e as fissuras representam um problema estrutural grave (figura 10), e afectam a leitura e o valor estético da peça (consultar mapeamento no final do relatório). Devido ao facto de representarem uma ameaça estrutural e também por valores estéticos, é necessário proceder-se ao preenchimento das mesmas a fim de garantir a integridade da peça. Esta jarra após o tratamento irá ser apresentado numa exposição pelo que se considerou, conjuntamente com o conservador do museu, adequado proceder ao preenchimento e à integração cromática das lacunas.

Mapeamento



Fig. 11: Mapeamento do quadrante 1 da jarra, onde são visíveis a lacuna no bocal, a falha de vidro e a linha de fractura na base.



Fig. 12: Mapeamento do quadrante 2 da jarra.

Resinas epoxídicas- estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em conservação e restauro de vidro

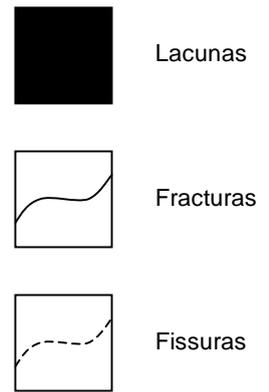
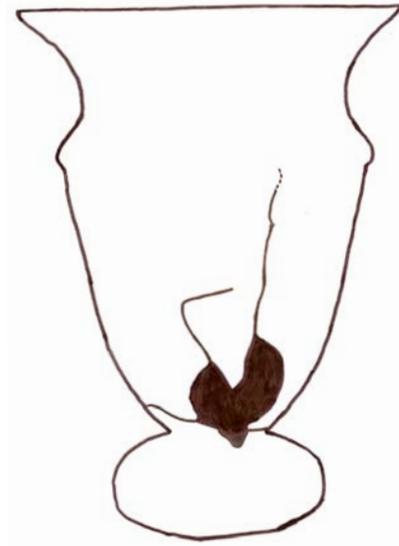


Fig. 13: Mapeamento do quadrante 3 da jarra onde é visível a lacuna no corpo da peça, as fracturas e a fissura.

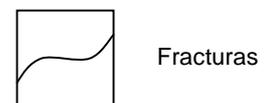
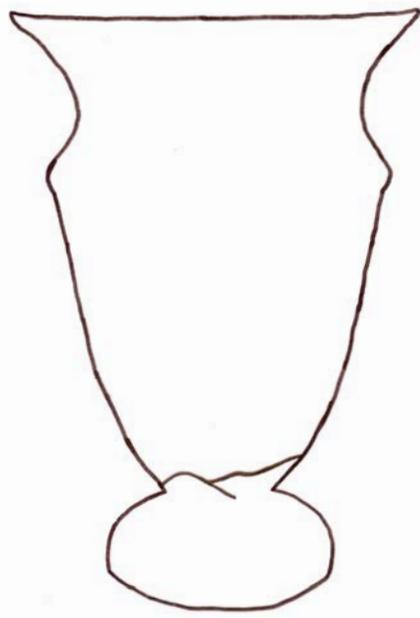


Fig. 14: Mapeamento do quadrante 4 da jarra.

Intervenção

Devido ao precário estado de conservação da jarra, a primeira fase de intervenção passou por efectuar uma caixa de acondicionamento que permitisse o transporte e o manuseio da peça sem a sujeitar a tensões. Dadas as dimensões e o peso da jarra, a caixa foi feita em madeira com uma estrutura em aço. Foi também tida em conta a facilidade de arrumação da peça na caixa, tendo a mesma ficado com duas aberturas, uma lateral e uma superior (figura 15).

A limpeza do interior da peça foi efectuada em primeiro lugar com um aspirador e posteriormente com cotonetes embebidos numa mistura de água destilada e etanol numa solução 1:1.



Fig.15: Caixa de acondicionamento elaborada para a Jarra grande.

Seguiu-se a limpeza do exterior da peça por via húmida utilizando uma escova de dentes macia, água destilada morna (cerca de 35°C), papel absorvente e detergente da marca Fairy (com 15 a 30% de tensioactivos aniónicos e 5 a 15% de tensioactivos não iónicos). Procedeu-se à limpeza aplicando pachos de água morna com algumas gotas de detergente sobre as zonas onde a sujidade se encontrava mais fortemente aderida à superfície, de modo a amolecer a mesma. Seguidamente, com o auxílio da escova de dentes removeu-se a maior parte da sujidade, e através da limpeza mecânica utilizando um bisturi, removeram-se os depósitos mais difíceis de retirar, tendo sempre cuidado para não riscar os esmaltes. Na figura 16 pode observar-se o aspecto da superfície antes e depois da limpeza.

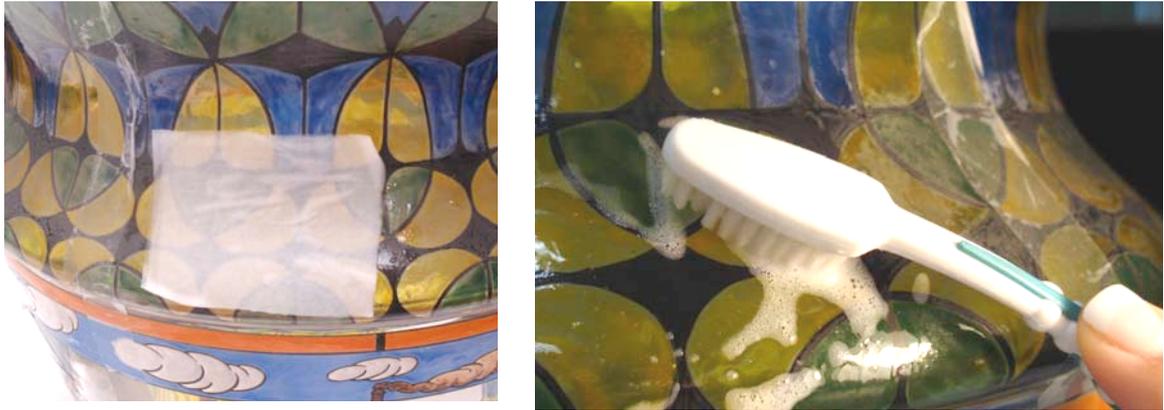


Fig.16: Tratamento de limpeza por via húmida realizado à peça, utilizando pachos humedecidos com água morna e detergente e uma escova de dentes.



Fig.17: Detalhe dos esmaltes do bocal antes (esquerda) e depois (direita) da limpeza por via húmida.

Visto que a peça se encontrava estabilizada com as tiras de papel que haviam sido coladas ao longo das fissuras e fracturas, julgou-se conveniente testar após a limpeza um novo método de preenchimento para as lacunas – o preenchimento com vidro. Com o apoio da Unidade de Investigação VICARTE – Vidro e Cerâmica para as Artes e da artista Teresa Almeida foi feito um fragmento de vidro para o preenchimento da lacuna superior.

Efectuou-se em primeiro lugar o preenchimento da mesma em gesso (figura 18). Deste protótipo do fragmento realizou-se um molde em silicone, que por sua vez possibilitou a realização de um protótipo em cera. Utilizando o método da cera perdida, efectuou-se um novo molde em gesso o qual foi posteriormente preenchido com vidro (figura 19). O fragmento de vidro foi fundido a 880°C.



Fig.18: Elaboração do molde da lacuna situada no bordo do Vaso em gesso.

As fases seguintes da intervenção passam por 1) terminar o fragmento de vidro para o preenchimento da lacuna do bordo, tendo este ainda de ser polido e submetido a um banho de ácido de modo a ganhar brilho e transparência 2) retirar o *facing*, alinhar as fracturas e unir os fragmentos com resina epóxida 3) realizar o fragmento de vidro para o preenchimento da lacuna do bojo 4) união dos preenchimentos de vidro à peça e integração cromática dos mesmos.



Fig.19: Elaboração do molde negativo em gesso para seguidamente se efectuar a peça positiva em vidro.

Bibliografia

- [1] Correia, João, *João Pereira Correia Artista Pintor num tempo de Artes e Ofícios*, M.R. Artes e Ofícios, Lisboa (2008).
- [2] Gudenrath, William, "Enameled Glass Vessels, 1425 B.C.E. – 1800: The Decorating Process". in *Journal of Glass Studies*, The Corning Museum of Glass, volume 48, pp.23-70 (2006).
- [3] Burgio, L., Clark, R. J. H., "Library of FT-Raman" in *Spectroquímica Acta Part A*, número 57, pp.1491-1521 (2001).
- [4] Bouchard, M., Smith, D.C., "Catalogue of 45 reference Raman", in *Spectroquímica Acta Part A*, número 59, pp.2247-2266 (2002).
- [5] Navarro, Jose Maria Fernandez, *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional de Vidrio, Madrid (1991).

Anexo IV: Cálculos das horas reais da câmara de envelhecimento solar acelerado

Para efectuar os cálculos das horas aproximadas do envelhecimento acelerado que foi efectuado numa câmara solar SolarBox 3000, foi necessário recorrer aos dados fornecidos por Feller [21]. Segundo este autor, a energia acumulada no interior de uma galeria medida numa parede branca é cerca de 1,55% da energia acumulada no exterior. Este valor foi medido para Roma, Nova York, Madrid e Londres.

Para efectuar os cálculos é também necessário ter em conta os valores da energia exterior acumulada durante um ano. Utilizam-se então os valores da energia anual solar acumulada da Florida (por serem horas e incidência solares semelhante a Portugal) e da energia anual solar acumulada da Europa.

Tem-se então:

Energia anual da Florida \longrightarrow 3480 MJ / m²
 Energia anual da Europa \longrightarrow 2320 MJ / m²

Utiliza-se então 2/3 do valor da energia da Florida por ser a mais semelhante ao território português e 1/3 do valor da energia da Europa.

Energia anual da Florida \longrightarrow 3480 MJ / m² 2/3 \longrightarrow 3093MJ / m²
 Energia anual da Europa \longrightarrow 2320 MJ / m² 1/3

3093MJ / m² \longrightarrow 100% (energia máxima acumulada durante 1 ano)
 X \longrightarrow 1,55% (percentagem da energia acumulada no interior)
 X= 48 MJ / m²

48 MJ / m² \longrightarrow 1 ano

Energia acumulada \longrightarrow X
 na SolarBox

X= Tempo real aproximado simulado na Câmara solar de envelhecimento.

Anexo V: Tratamento de dados dos ensaios mecânicos de tracção

Os ensaios mecânicos realizados aos provetes das três resinas em estudo têm como resultado uma folha de cálculo por ensaio que necessita de ser tratada de modo a ser possível obter as grandezas relevantes para este trabalho.

Os dados retirados do aparelho são a carga (em kN) e a deformação (em mm), sendo que as grandezas relevantes a ter em conta e importantes para comparar são o módulo de Young (MPa), a tensão de cedência (MPa), a tensão de ruptura (MPa) e a deformação até à ruptura (%).

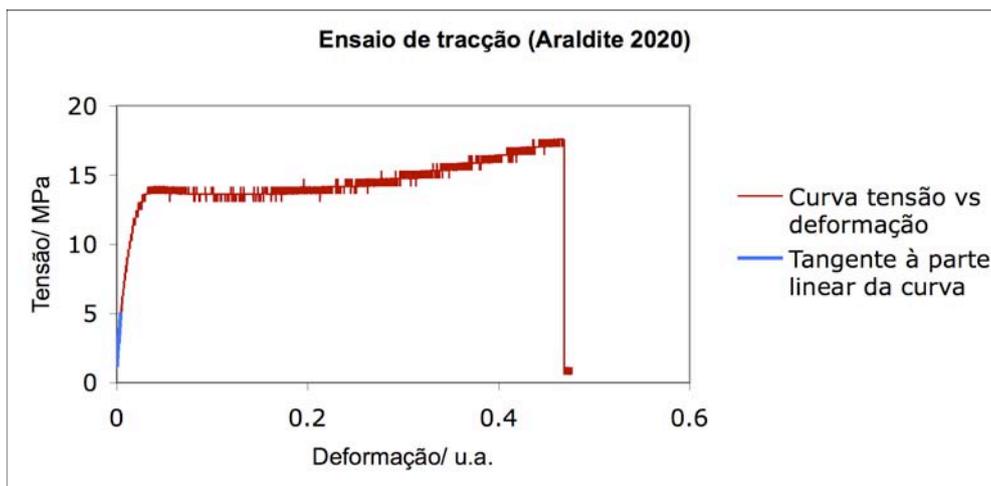
O primeiro passo é colocar a carga em N, multiplicando os valores em kN por 1000. Para obter os valores da deformação em unidades adimensionais, divide-se o valor em milímetros pelo comprimento das garras do aparelho. É necessário também chegar ao valor da tensão em Nmm^{-2} , que se obtém dividindo os valores da carga pela área da secção do provete.

O primeiro gráfico que se obtém é o da deformação (em u.a.) em função da tensão (em Nmm^{-2}), de onde se retiram os valores da tensão de ruptura (em MPa) e tensão de cedência em (MPa). A este gráfico é também traçada uma tangente da qual se determina a regressão linear obtendo a equação da recta, onde o x representa o módulo de Young do material que foi testado.

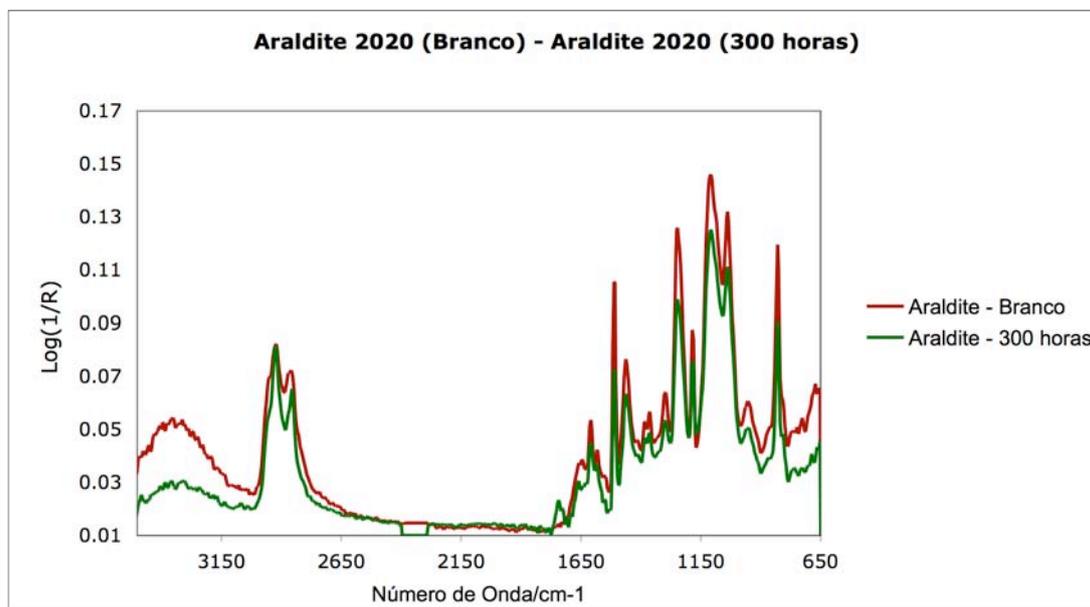
Para obter o valor da deformação até à ruptura (em %) é apenas necessário multiplicar os valores em unidades adimensionais da deformação por 100% e efectuar novamente um gráfico em função da tensão em Nmm^{-2} .

Cada folha de cálculo tratada tinha cerca de 1020 células para cada grandeza.

A titulo exemplificativo apresentam-se na forma gráfica os resultados do ensaio efectuado à resina Araldite 2020.

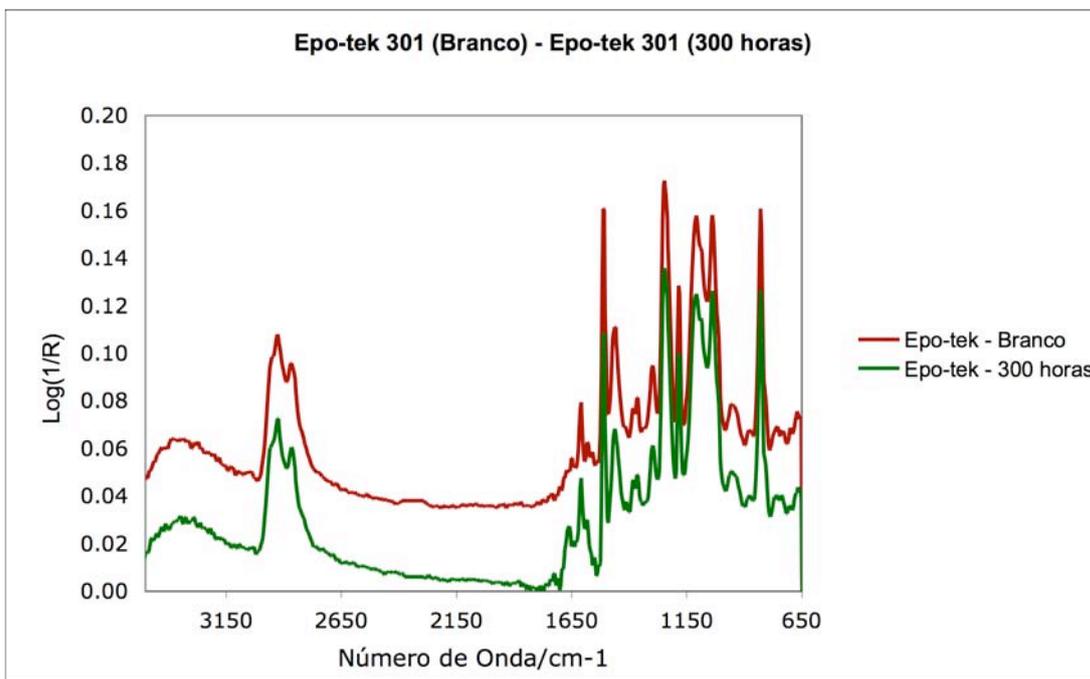


Anexo VI: Gráficos e Tabelas com os resultados do FT-IR



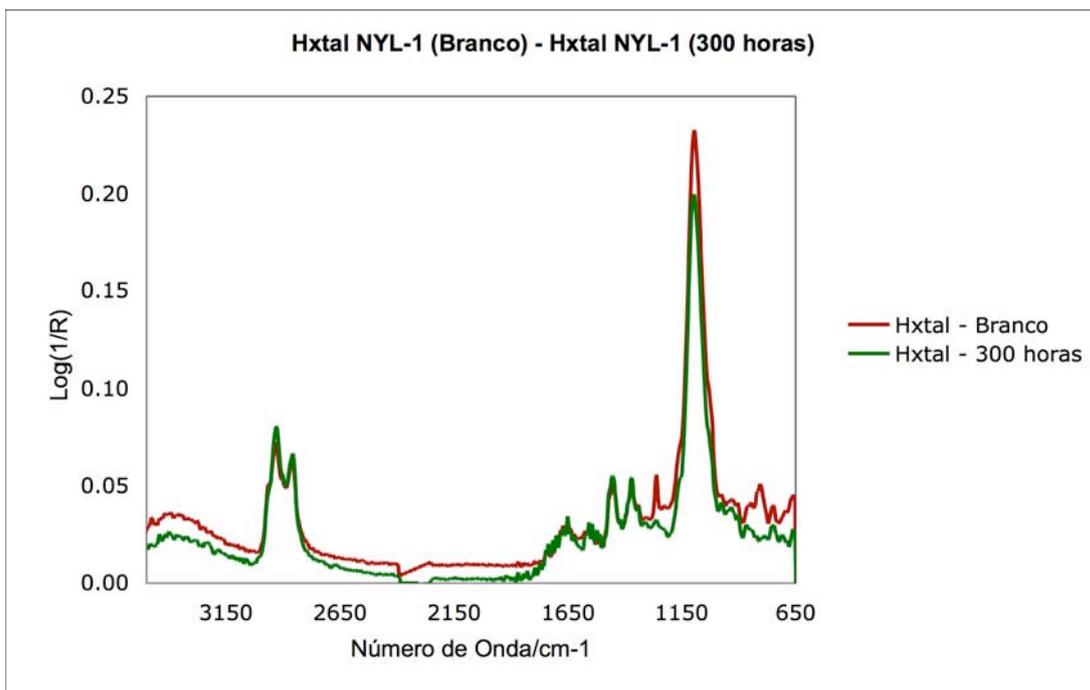
Araldite 2020				
Frequência (número de onda / cm ⁻¹)				Identificação [26,27]
Branco	100 horas	200 horas	300 horas	
3390	3394	3393	3394	OH
2930	2925	2927	2926	CH
2870	2860	2866	2867	CH
-	1728	1730	1732	C=O
1662	1664	1664	1663	NH (primária)
1612	1610	1612	1611	CH (anel)
1585	1589	1585	1589	NH (secundária)
-	1531	-	-	C=C
1558	1562	-	1560	C=C
1512	1510	1508	1508	C=C (anel)
1466	1466	1462	1466	CH
-	1416	1417	1417	OH
1385	1385	1385	1385	OH
1365	1365	1365	1365	OH
1304	1303	1304	1302	CO
1250	1248	1250	1250	Crupo epoxídico
1184	1184	1182	1184	CO
1115	1110	1111	1111	COC
1041	1041	1041	1041	CO
964	964	964	964	CH
829	829	829	829	CH (anel)
-	775	771	771	CH
733	735	737	737	NH

Nota: Utilizadas referências bibliográficas a consultar na bibliografia da tese.



Epo-tek 301				
Frequência (número de onda / cm ⁻¹)				Identificação [26,27]
Branco	100 horas	200 horas	300 horas	
3390	3390	3390	3397	OH
2931	2928	2927	2927	CH
2873	2870	2868	2870	CH
-	1732	1738	1730	C=O
1658	1662	1660	1660	NH (primária)
1608	1608	1608	1608	CH (anel)
1581	1584	1582	1584	NH (secundária)
1570	1570	1569	-	C=C
1508	1508	1508	1508	C=C (anel)
1466	1463	1466	1466	CH
1423	1423	-	1420	OH
1385	1385	1385	1385	OH
1365	1365	1365	1365	OH
1300	1300	1300	1300	CO
1246	1250	1250	1250	Grupo epoxídico
1148	1148	1148	1148	CO
1111	1111	1113	1111	COC
1038	1040	1038	1038	CO
960	960	960	958	CH
883	880	-	-	NH
829	829	829	829	CH (anel)
764	760	765	766	CH
733	736	730	737	NH
702	700	-	704	CH

Nota: Utilizadas referências bibliográficas a consultar na bibliografia da tese.



Hxtal NYL-1				
Branco	Frequência (número de onda / cm ⁻¹)			Identificação [26,27]
	100 horas	200 horas	300 horas	
3400	3400	3400	3400	OH
2935	2935	2930	2935	CH
2866	2866	2862	2862	CH
1751	1740	1743	1743	C=O
1682	-	-	-	C=O
1662	1665	1668	1661	NH (primária)
-	1601	1600	-	CH (anel)
1570	-	-	-	NH (secundária)
1524	-	-	-	C=C
1454	1452	1451	1455	CH
1373	1370	1373	1373	CH
1315	1312	1316	1316	CO
1260	1261	1262	1262	Grupo epoxídico
1234	1240	1238	-	CO
1099	1099	1099	1100	COC
984	984	984	983	CH
941	938	941	941	CH
864	866	864	866	NH
810	-	-	-	CH (anel)
756	753	756	760	CH

Nota: Utilizadas referências bibliográficas a consultar na bibliografia da tese.