

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

Estudo, conservação e restauro de  
*Caixa de Alumínio (Lagostins) e Caixa de Alumínio (Óculos)*  
de Lourdes Castro

Por Sara Sobral Babo

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

Orientação: Professora Doutora Maria João Melo  
Co-orientação: Professor Doutor Rui Silva e Dra. Sara Fragoso

Lisboa  
2009

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Maria João Melo pela orientação deste trabalho e ao Professor Doutor Rui Silva e à Dra. Sara Fragoso pela co-orientação na parte do trabalho relativa ao diagnóstico e conservação dos metais.

Um agradecimento muito especial a Lourdes Castro pela disponibilidade demonstrada e pelo prazer que foi ouvi-la.

À Dra. Isabel Corte Real, da Culturgest, agradeço o facto de ter possibilitado a realização deste trabalho e a confiança e entusiasmo mostrados.

Agradeço também às pessoas do Vicarte, nomeadamente à Dra. Andreia Ruivo, à Dra. Augusta Lima e ao Professor Doutor Pires de Matos, e do Ineti, ao Eng. João Coelho e ao Eng. Pedro Nunes dos Santos, a colaboração na digitalização, impressão e realização da réplica dos óculos.

Agradeço ainda a todas as pessoas da Faculdade que me ajudaram ao longo deste trabalho – Professora Doutora Rita Macedo, Sr. Jorge Imaginário, Professora Doutora Ana Ramos, Professora Doutora Solange Muralha, Dra. Ana Pereira, Eng. Catarina Miguel, Dra. Joana Ferreira, Professora Doutora Márcia Vilarigues, Dra. Elin Figueiredo, D. Ana Maria Martins e a todos os colegas.

Por tudo o resto, um grande obrigada à minha família e aos meus queridos amigos.

## RESUMO

Duas obras da artista portuguesa Lourdes Castro, *Caixa de Alumínio (Lagostins)* e *Caixa de Alumínio (Óculos)*, de 1962, foram estudadas e intervencionadas. Estas consistem numa série de objectos do quotidiano em vários materiais (plásticos, ligas metálicas, vidro, madeira, cerâmica e cartão) colados no interior de uma caixa de madeira e revestidos por uma tinta de alumínio para altas temperaturas. Análises por espectrometria XRF, micro-espectroscopia FTIR e Raman, SEM-EDS e ICP-AES foram efectuadas de modo a caracterizar os materiais presentes e realizar um diagnóstico aprofundado. Limitações no acesso aos objectos condicionaram o diagnóstico e a intervenção de restauro. A artista foi entrevistada fornecendo importante informação acerca dos materiais e técnicas utilizadas bem como opiniões sobre possíveis cenários de intervenção.

As obras apresentavam vários problemas de conservação, destacando-se o escurecimento e perda de adesão do adesivo original (à base de policloropreno), a decomposição de uns óculos em nitrato de celulose e a corrosão de vários elementos em ligas de ferro e em cobre. Concluiu-se que os problemas detectados resultavam não só da utilização de alguns materiais pouco duradouros mas, principalmente, da mistura de materiais incompatíveis, como o cobre com o nitrato de celulose e as ligas de ferro com o adesivo de policloropreno.

Na intervenção optou-se por substituir os óculos em nitrato de celulose por uma réplica, realizada com o auxílio das técnicas de digitalização e impressão 3D; o tratamento dos elementos em liga de ferro foi realizado com diferentes misturas de ácido fosfórico, ácido tânico, ácido oxálico e EDTA com  $\text{pH} \approx 1$ , sendo adicionalmente protegidos com uma tinta rica em zinco.

O controlo da evolução dos processos de degradação passará em grande parte pelo controlo das condições ambientais do local onde as obras estiverem inseridas (baixa HR e T) e pela monitorização do estado de preservação das obras após o tratamento. São propostas reavaliações periódicas, de forma a detectar precocemente alterações e considerar eventuais intervenções mais drásticas.

## ABSTRACT

Two works by the Portuguese artist Lourdes Castro, *Caixa de Alumínio (Lagostins)* and *Caixa de Alumínio (Óculos)*, from 1962, were studied and restored. Both works are assemblages of objects found in everyday life (of metal, plastic, wood, glass, cardboard, ceramic) adhered together, over which an aluminium paint was applied.

The works were analysed using XRF, micro-FTIR, micro-Raman, SEM-EDS and ICP-AES in order to identify the materials and characterize the degradation processes involved. The morphology of the works determined the study and the intervention process. The artist was interviewed and provided important information about the materials and techniques employed and was consulted with regard to several possible intervention scenarios.

Visual examination showed three main problems: darkening and loss of adhesion of the original adhesive (a polychloroprene polymer); severe degradation of a cellulose nitrate object (eyeglasses in *Caixa de Alumínio (Óculos)*); and corrosion of several metal objects. The study revealed that the aforementioned problems resulted from the use of unstable materials and the combination of incompatible materials (i.e. copper with cellulose nitrate and iron alloys with the polychloroprene based adhesive) used in the original design.

The cellulose nitrate glasses were replaced by a replica, using 3D scanning and printing techniques. The iron alloy components were treated with several mixtures of phosphoric acid, tannic acid, oxalic acid and EDTA, with  $\text{pH} \cong 1$ , followed by a coating of paint with a high content of Zn.

Control of the degradation processes in the future will depend largely on controlling the ambient conditions where the works are situated. Monitoring the condition of the works over time will also be of great importance – periodic evaluations are proposed in order to detect any undesired alteration and to consider more drastic interventions.

Eu faço objectos  
Eu faço esculturas  
Eu faço relevos  
Eu colo coisas  
Eu colo tudo o que é para deitar fora,  
todas as tralhas que já não servem para nada,  
velhas coisas usadas, novas, muito novas,  
sem graça;  
coloco-a umas ao lado das outras,  
empilhadas ou seguindo linhas, não sei  
quais; espaços em volta ou espaços nenhuns,  
cheios.  
Pinto tudo a alumínio. É isto.

Lourdes Castro, Novembro 1961

in *Além da Sombra* (catálogo),  
Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1992

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	7
1.1. Lourdes Castro .....	7
1.2. As Caixas de Alumínio .....	7
1.3. Problemas de conservação esperados .....	8
1.3.1. Degradação dos polímeros sintéticos .....	8
1.3.2. Corrosão do Ferro .....	11
2. MATERIAIS, TÉCNICAS E ESTADO DE CONSERVAÇÃO .....	12
2.1. Processo de construção e caracterização geral .....	13
2.2. A tinta .....	15
2.3. Os adesivos .....	19
2.4. Objectos de plástico .....	21
2.5. Objectos em metal .....	25
2.6. Análise geral do estado de conservação .....	30
3. ESTRATÉGIA DE CONSERVAÇÃO .....	30
3.1. Considerações prévias .....	30
3.2. Intervenção .....	31
3.3. Manutenção .....	33
4. CONCLUSÃO .....	34
REFERÊNCIAS.....	34
ANEXOS	
Anexo I – Fichas Matriz das duas <i>Caixas de Alumínio</i> .....	38
Anexo II – Fotografias das obras .....	46
Anexo III – Fotografias das obras no catálogo do 40º Salon de Montrouge .....	48
Anexo IV – Parte experimental.....	49
Anexo V – Radiografias Digitais .....	54
Anexo VI – Resultados Fluorescência de Raio-X .....	56
Anexo VII – Resultados SEM-EDS .....	61
Anexo VIII – Cortes Estratigráficos .....	66
Anexo IX – Moléculas e espectros FTIR de referência dos plásticos identificados.....	69
Anexo X – Espectroscopia Raman .....	71
Anexo XI – Intervenção de conservação e restauro .....	74
Anexo XII – Entrevista a Lourdes Castro .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Lourdes Castro

Lourdes Castro, uma das principais artistas contemporâneas portuguesas, nasceu no Funchal em 1930. Estudou pintura na Escola de Belas-Artes de Lisboa entre 1950 e 1956 mas não se adaptou ao academismo então vigente. Como muitos artistas da sua geração, optou por sair do país na esperança de poder trabalhar e evoluir livremente na pintura, o que era difícil no mercado artístico português da altura. Em 1958, depois de uma breve estadia em Munique, parte com René Bertholo para Paris e torna-se bolsista da Fundação Calouste Gulbenkian. Em Paris, o casal, juntamente com António Costa Pinheiro, Gonçalo Duarte, Jan Voss, Christo, José Escada e João Vieira, cria o Grupo KWY e a respectiva revista (1958-1964), que se afirma como um meio de grande experimentação artística e proporciona uma série de contactos entre a comunidade artística europeia. Durante este período, Lourdes Castro abandona os suportes tradicionais de pintura e começa a criar assemblagens com objectos do quotidiano, reunidos sem uma lógica aparente e cobertos uniformemente com uma tinta de cor cinzenta metalizada. Inicia assim a linha de trabalho que irá seguir, coerentemente apesar da experimentação de novos géneros e suportes, até aos dias de hoje: a exploração do contorno e da sombra e das dualidades interior/exterior e presença/ausência [1] [2] [3] [4].

### 1.2. As Caixas de Alumínio

As obras em estudo, *Caixa de Alumínio (Lagostins)* e *Caixa de Alumínio (Óculos)*, Figura 1 e Anexo I, são duas das assemblagens que Lourdes Castro realizou a partir de 1961.

Sabe-se que uma influência importante para que começasse a fazer estes trabalhos foi a exposição de Louise Nevelson (1899-1988) que viu em Paris em 1960 [5], quando começou a cansar-se de fazer pintura abstracta. Como outra grande influência, Lourdes Castro referiu um tio da Madeira, Luís Gonzaga (engenheiro electrotécnico de formação e curioso e habilidoso de natureza), que colecionava tudo o que encontrava. A artista passou algumas das férias de verão em casa do tio, que descreveu como “uma das minhas caixas mas em versão casa”, e foi aí que fez as suas primeiras colagens [6].

Nestes trabalhos, Lourdes Castro utilizou objectos do quotidiano, usados por si, que os amigos lhe ofereciam ou que encontrava em mercados do tipo “feira da ladra”. Os objectos não eram procurados para servir uma ideia pré-definida de composição, a autora colecionava-os formando uma espécie de depósito que funcionava como uma paleta a que recorria enquanto trabalhava: “Eu ia fazendo, tinha ali aquelas... montanhas de coisas! E ia buscando isto e aquilo como quem vai buscar uma cor, depois colava” [7]. Evitava os objectos bonitos, preferia os banais que, descontextualizados e cobertos de tinta, ganham novos sentidos e qualidades. Como descreve José-Augusto França [8]: “De entre um sem número de objectos inertes, dez ou doze são eleitos, recuperados, repostos em circulação. Estes refugos de Feira da Ladra adquirem, então, um sentido novo na nova vida que se lhes atribui: tornam-se artificiais, isto é, o seu valor de uso é substituído por um valor livre do qual somente a imaginação pode ser garantia.” A utilização deste tipo de objectos demonstra outra característica de todos os seus trabalhos: a atenção e valorização dos pormenores do dia-a-dia a que normalmente não se dá importância.

Depois de colados, estes objectos eram cobertos com uma tinta de alumínio, inicialmente escolhida para primeira camada de protecção devido às suas propriedades anti-ferrugem mas que foi, de imediato, assumida como camada final visto a autora ter gostado do efeito estético que produzia. Ao esconder os objectos com uma camada de tinta uniforme, Lourdes Castro consegue reduzi-los à sua forma essencial, realçando assim as suas linhas e volumes. Para este fim, contribui o carácter metálico da tinta que, através do brilho, acentua os contrastes luz/sombra.

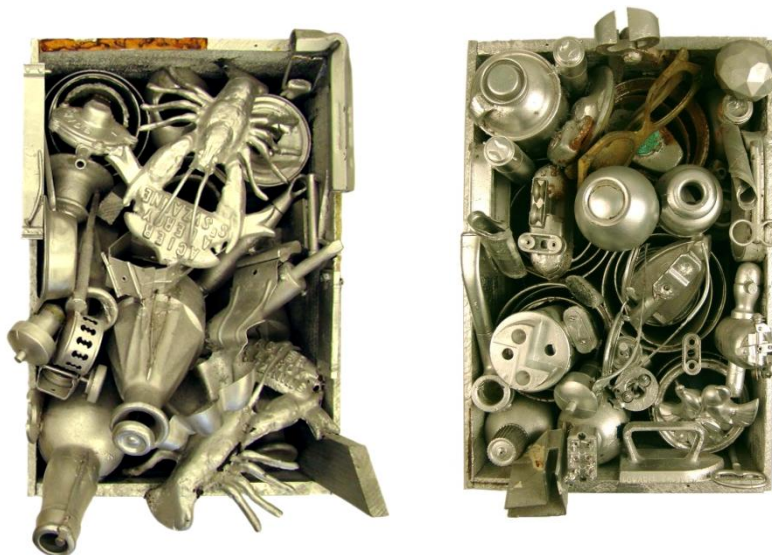


Figura 1: Vista geral das obras em estudo. À esquerda *Caixa de Alumínio (Lagostins)* e à direita *caixa de Alumínio (Óculos)*.

### 1.3. Problemas de conservação esperados

As obras em estudo apresentam dois dos problemas característicos na conservação de arte contemporânea: a utilização de materiais menos duradouros que os materiais tradicionais e a mistura de materiais incompatíveis. Um primeiro olhar para as peças, com base apenas na tipologia dos objectos, permite antever quais os elementos que levantarão maiores problemas em termos da sua conservação: os plásticos e objectos em ligas de ferro. Os mecanismos de degradação gerais para estes materiais são apresentados de seguida.

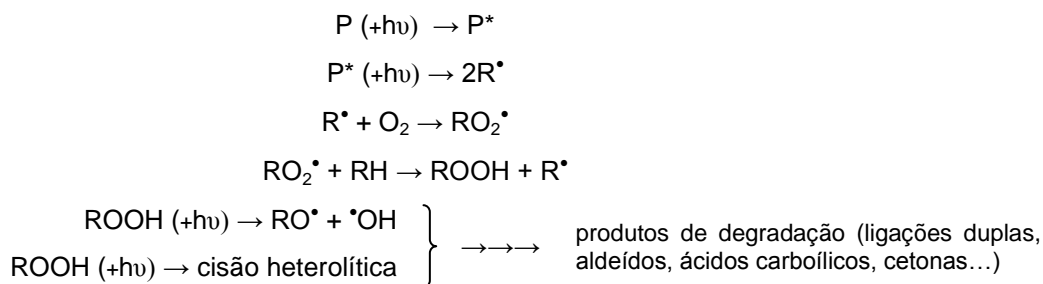
#### 1.3.1. Degradação dos polímeros sintéticos

Os plásticos são uma invenção humana e fruto do avanço da tecnologia. Estes polímeros são investigados sistematicamente a partir do séc. XIX, nomeadamente como substitutos de materiais naturais, como fibras têxteis, marfim, casca de tartaruga ou madrepérola, e são extensamente comercializados a partir do século XX, sendo considerados um ícone deste mesmo século. A partir de 1982 a produção de plásticos ultrapassa mundialmente a do aço iniciando-se assim a Era dos Plásticos [9]. Actualmente são materiais omnipresentes no dia-a-dia, que se encontram tanto numa caixa de *Tupperware*, num brinquedo da *Chicco* como num objecto cobiçado de design ou alta-costura. São materiais concebidos para tornar a vida mais agradável mas não foram desenvolvidos para durar séculos, ou seja, são materiais que não foram originalmente desenhados para ser utilizados em Arte. No entanto, logo nos primeiros anos da comercialização dos primeiros plásticos



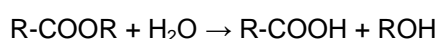
sintéticos os artistas começam a experimentá-los, utilizando-os nas suas obras<sup>1</sup>. No caso das obras em estudo, a utilização destes materiais está relacionada com a utilização de objectos do quotidiano mas, na maior parte das vezes, a presença de plásticos em obras de arte resulta de uma escolha própria devido às características e possibilidades que estes oferecem em termos de cor, transparência, textura, leveza e modelagem. Do ponto de vista dos museus, a sua utilização representa muitas vezes um problema, uma vez que a maioria dos plásticos começa a apresentar sinais de deterioração 5 a 35 anos após a sua aquisição [9]. A compreensão dos problemas de degradação envolvidos e a conservação destes materiais constitui uma das áreas mais activas da conservação e restauro<sup>2</sup>.

O envelhecimento e conseqüente degradação química dos plásticos conduz a alterações na aparência e propriedades, como descoloração, endurecimento, aparecimento de fissuras, perda de adesão e coesão, entre outras. Isto é, as modificações moleculares, que se traduzem em reticulação, cisão e formação de intermediários reactivos, acarretam uma perda de eficácia do material e controlam o seu tempo de vida. No estado actual dos conhecimentos [10], é aceite que o principal mecanismo de degradação molecular de um polímero é a foto-oxidação. Ou seja, por acção conjugada da luz e do oxigénio estes materiais iniciam uma série de reacções em cadeia, radicalares, que conduzem ao seu colapso. Abaixo apresentam-se os passos mais relevantes do mecanismo de foto-oxidação de um polímero (representado por P). Cada radical obtido desencadeará novas reacções [11] [12]:



Alguns iões metálicos podem catalisar a oxidação, acelerando a decomposição dos hidroperóxidos (ROOH), o elemento crucial na degradação do material. A eficiência dos metais como catalisadores depende do seu estado de oxidação e o ião do cobre,  $Cu^{2+}$ , é considerado especialmente eficaz a acelerar os processos de degradação. Shashoua [9], com base na observação de várias peças em plástico em contexto museológico, refere que este efeito do  $Cu^{2+}$  é sobretudo detectado nos materiais semi-sintéticos derivados da celulose.

A degradação dos materiais pode ainda ocorrer por hidrólise, nomeadamente por ataque de ácidos ou bases. Os polímeros que contêm ligações éster, como os ésteres de celulose, são especialmente susceptíveis de serem hidrolisados:



<sup>1</sup> Como é o caso dos Russos Antoine Pevsner e Naum Gabo, que começam a criar esculturas em nitrato de celulose a partir de 1910.

<sup>2</sup> A este respeito note-se a criação do Grupo de Trabalho "Modern Materials" em 1996 no ICOM-CC ou, mais recentemente, do projecto POPART (Preservation of Plastic Artefacts in museum collections).

Como estes materiais devem as suas propriedades ao elevado peso molecular das suas moléculas/cadeias, mesmo que apenas um pequeno número de ligações seja quebrado (ou reticulado), isto traduz-se em alterações nas propriedades mecânicas [12] [13].

Apesar da grande variedade de polímeros sintéticos e semi-sintéticos existentes, os principais problemas de conservação nas colecções deste tipo de materiais estão associados, quase sempre, a um pequeno número de plásticos: o poli(cloreto de vinilo) (PVC), o nitrato de celulose, o acetato de celulose e o poliuretano (especialmente a esponja de poliuretano) [9] [14]. A este grupo, Williams [15] junta a borracha dura vulcanizada (Ebonite e Vulcanite) e apelida-os de 'plásticos malignos' pois, para além de serem menos estáveis que os restantes plásticos, os seus produtos de degradação são perigosos para os materiais que se encontrem na proximidade, contribuindo activamente para a sua degradação.

De seguida apresentam-se mais detalhadamente os mecanismos de degradação propostos na literatura para o nitrato de celulose visto ser o único 'plástico maligno' encontrado na obra.

### Degradação do Nitrato de Celulose

O nitrato de celulose foi o primeiro polímero semi-sintético descoberto, tendo sido desenvolvido em 1846 pelo químico suíço Schönbein, a partir do tratamento de polpa de celulose com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico. No entanto, dado ser extremamente inflamável, foi apenas utilizado como explosivo até cerca de 1870, altura em que o americano Hyatt, em busca de um substituto do marfim, experimentou adicionar ao nitrato de celulose cânfora e aquecer a mistura sob pressão. O material obtido, sob o nome de *Celluloid*, podia ser moldado em várias formas, passando a ser utilizado para fabricar inúmeros objectos. A sua aplicação mais importante, no entanto, foi como base de filme (fotográfico ou cinematográfico), desenvolvida pela Kodak a partir de 1889. [9]

O nitrato de celulose tem uma estrutura semelhante à celulose, da qual deriva, sendo constituído por cadeias lineares de anéis de anidrogucose com ligações  $\beta$ -1,4 e substituintes nitro (-NO<sub>2</sub>) nas posições C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub>, Figura 2.

Segundo Selwitz [16] a degradação do polímero dá-se através de três vias: 1) clivagem do éster do nitrato (CH• + •ONO<sub>2</sub>); 2) cisão homolítica da ligação O-N (CHO• + •NO<sub>2</sub>), Figura 2; e 3) perda dos anéis de anidrogucose.

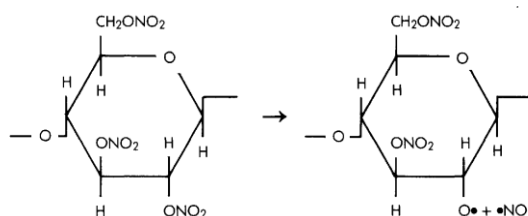
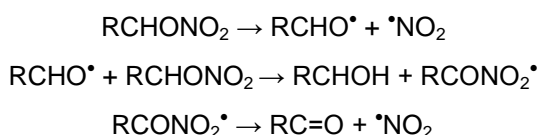


Figura 2: Cisão homolítica da ligação N-O através de decomposição térmica ou fotodegradação. A cisão ocorrerá preferencialmente em anéis trinitrados, em grupos nitrato localizados em carbonos secundários [16].

A formação e grupos carbonilo na sequência da cisão do grupo ester foi proposta por L. Phillips [17]:



Através de decomposição térmica ou fotodegradação, o principal produto de degradação formado é o radical  $\text{NO}_2^\cdot$ , o qual desencadeia novos ciclos radicalares dando origem a  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$ .

Os produtos de reacção produzidos nas vias acima descritas vão, por sua vez, reagir com o nitrato de celulose através de mecanismos de degradação secundários. A degradação do polímero entra assim num estado autocatalítico, muito mais rápido e extensivo que a fase inicial. De notar que o ciclo autocatalítico depende da presença de água e/ou oxigénio. [18]. Para além do polímero, é necessário considerar também o processo de fabrico e a presença de plastificantes e outros aditivos na composição do material final. Exemplos deste tipo de influência são descritos em [19] [20]: a presença de iões sulfato, provenientes de resíduos de ácido sulfúrico não devidamente removido durante o processo de fabrico, acelera a taxa de degradação do polímero pois aumenta a produção de  $\cdot\text{NO}_2$ ; pelo contrário, material que continha óxido de zinco como carga mostrou uma taxa de degradação inferior ao material sem carga. A compreensão total dos processos de degradação, no caso de objectos, terá ainda de ter em conta a forma e o uso dos mesmos.

Ao nível macroscópico, os mecanismos de degradação descritos resultam no endurecimento do polímero e, conseqüentemente, num aumento de fissuração e da tendência para se fracturar. É também comum o aparecimento de pequenas gotas ácidas na superfície [14].

### **1.3.2. Corrosão do Ferro**

A corrosão metálica é a oxidação indesejada de um metal através de um processo electroquímico que envolve a transferência de electrões, ou seja, reacções de oxidação-redução. Para o seu desenvolvimento é necessário existir um ânodo (onde se dá a oxidação), um cátodo (onde se dá a redução), contacto eléctrico (para permitir a transferência de electrões) e uma ligação iónica (um electrólito para manter a transferência de iões). Existem vários tipos de corrosão, mas destaca-se aqui apenas a corrosão uniforme ou por ataque generalizado e a corrosão galvânica ou de par bimetalico. A primeira é caracterizada por uma reacção electroquímica que se desenrola de modo uniforme em toda a superfície do metal exposta ao ambiente corrosivo e a segunda pela formação de uma pilha galvânica/electroquímica devido à diferença de potenciais electroquímicos entre dois metais dissimilares em contacto [21]. O termo corrosão galvânica é normalmente utilizado quando o ânodo e o cátodo são dois metais diferentes, mas também podem existir pilhas galvânicas microscópicas dentro do mesmo metal causadas por diferenças de composição ou de estrutura nas zonas de limites de grão, entre fases ou devido a impurezas presentes [21] [22].

A transferência de electrões entre a zona anódica e a zona catódica é normalmente assegurada pelos próprios metais através de um electrólito, que pode consistir numa camada vestigial de água nas superfícies metálicas. Parte dos iões metálicos formados reagem com as espécies circundantes e podem precipitar, sendo os compostos assim formados designados por produtos de corrosão.

A corrosão do ferro tem algumas características específicas: em geral avança de forma uniforme para o interior do metal pois tem um fraco carácter intergranular; o ferro e alguns dos seus produtos de corrosão são facilmente lixiviados para a superfície; a fronteira entre as camadas de corrosão é inexistente ou pouco definida; os produtos de corrosão do ferro são especialmente volumosos. Os principais estados de oxidação do ferro são +2 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e +3 ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Em ambientes interiores (caso que se aplica às obras em estudo), não poluídos e com baixa humidade relativa (HR), o ferro forma geralmente uma camada escura, fina, estável e protectora de óxidos (à base de magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e magmite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Na presença de humidade essa camada é hidratada, dando lugar a um filme descontínuo que já não oferece protecção ao metal. Dão-se então as condições necessárias para a corrosão e, através de uma série de reacções, forma-se uma camada castanha alaranjada constituída por vários óxidos e oxihidróxidos de ferro (tipicamente goetite,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , e lepidocrocite,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ), designada por ferrugem. A corrosão do ferro é igualmente promovida através da presença de poluentes ou impurezas tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{Cl}^-$ , que interferem na formação de camadas passivantes agravando a corrosão do metal. Em atmosferas contendo os poluentes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ , desenvolve-se uma corrosão por picada no interior de pequenas protuberâncias e, para além dos óxidos e hidróxidos de ferro anteriormente mencionados, poderão ser detectados carbonatos como a siderite,  $\text{FeCO}_3$ , e sulfatos como o  $\text{FeSO}_4$  nos produtos de corrosão. No que respeita ao efeito dos óxidos de azoto, tanto o  $\text{NO}$  como o  $\text{NO}_3$  transformam-se facilmente em ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , que é bastante corrosivo dando origem a nitratos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  [22] [23]. Os cloretos são especialmente nocivos para o ferro pois desempenham uma acção catalítica na formação de ferrugem: uma vez que têm bastante mobilidade, formam com o Fe compostos iónicos muito solúveis e resultam em processos autocatalíticos. A corrosão de ferros contaminados por cloretos apresenta dois aspectos típicos: a presença de akaganeite,  $\beta\text{-FeOOH}$ , nos produtos de corrosão (nos casos em que a contaminação com iões  $\text{Cl}^-$  é elevada) e o “iron sweating” (“suor do ferro”), expressão que designa pequenas gotas ou bolhas de cor amarela, laranja ou castanha nas superfícies metálicas. A formação destas bolhas está relacionada com a natureza higroscópica dos sais de cloretos de ferro e depende dos valores de HR. Quando a HR é elevada os sais de cloretos de ferro absorvem água e dissolvem-se formando gotas alaranjadas, sobre as quais se forma uma capa de óxidos de ferro precipitados. Quando a HR desce, as gotas secam permanecendo apenas as bolhas dos óxidos precipitados [22]. De notar que embora estes fenómenos estejam normalmente associados a objectos provenientes de escavações ou ambientes salinos, os cloretos também podem provir do suor das mãos (casos de peças muito manuseadas) ou de outros materiais constituintes da própria peça ou do seu sistema de montagem e exposição (plásticos e adesivos).

## 2. MATERIAIS, TÉCNICAS E ESTADO DE CONSERVAÇÃO

Neste capítulo do trabalho apresentam-se tanto os dados adquiridos através da observação atenta das obras e das entrevistas realizadas à autora, como os resultados obtidos nas análises relativas ao estudo material. Através do cruzamento de informações, pretendeu-se caracterizar as obras de forma aprofundada e avaliar o seu estado de conservação. Para facilitar a leitura, optou-se por discutir separadamente a tinta, os adesivos, os plásticos e os metais. Assim, em vez da habitual divisão “caracterização material” e “estado de conservação” do conjunto, apresenta-se para cada grupo a caracterização seguida, imediatamente, de considerações sobre o seu estado de conservação. No entanto, num primeiro ponto é feita uma caracterização geral das obras e no último ponto apresenta-se uma avaliação global do estado de conservação que pretende realçar as inter-ligações dos diferentes problemas de conservação encontrados.

Para além de uma entrevista telefónica, foi realizada uma entrevista a Lourdes Castro nas instalações do Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro (NDCR) na presença das peças em estudo e dos responsáveis pela Colecção. Ambas foram registadas (em áudio e em vídeo, respectivamente) mas, na presente tese, optou-se por apenas transcrever pequenos excertos ou expor as informações obtidas onde tal se mostrava pertinente<sup>3</sup>. O filme da entrevista realizada nas instalações do NDCR é disponibilizado em Anexo XII.

Para a análise material foram utilizadas as seguintes técnicas: espectrometria por fluorescência de raio-X dispersiva de energias (XRF), espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia de varrimento electrónica acoplada a espectrometria de dispersão de energias de raio-X (SEM-EDS), espectrometria de emissão atómica com plasma (ICP-AES) e microscopia óptica. As especificações das diferentes técnicas e aparelhos encontram-se descritas no Anexo IV.

As análises por XRF, que tinham como principal objectivo caracterizar os metais presentes, foram realizadas directamente nas peças a todos os objectos a que se conseguiu aceder. Para as restantes análises e para a montagem dos cortes estratigráficos foram retiradas micro-amostras ou, no caso da tinta e da ferrugem, utilizaram-se pequenos fragmentos já destacados. Os locais de amostragem e as análises realizadas são indicados no Anexo IV. Procurou-se retirar amostras de todos os plásticos observados e amostras representativas dos vários tipos de adesivos e produtos de corrosão detectados. Para o estudo da camada de tinta, foram retiradas amostras de vários locais de forma a detectar a influência dos vários substratos e diferenças de composição devido a eventuais repintes.

## 2.1. Processo de construção e caracterização geral

As peças Caixa de Alumínio (Lagostins) e Caixa de Alumínio (Óculos) têm como base caixas de madeira iguais. Tratam-se de duas caixas de transporte de manteiga, conforme indica a inscrição nas faces maiores “Beurre Pasteurisé / COSNIER / Extre fin / ECOUCHE (ORNE)”, de dimensões 34x23,3x16,5cm. No interior dessas caixas foram colados vários objectos<sup>4</sup> como latas, garrafas, material eléctrico, pregos, ferramentas, utensílios de cozinha, Anexo II. Em cada uma das peças destaca-se um par de objectos que dá nome às obras, na primeira dois lagostins em ferro e na segunda dois óculos. Ambas as Caixas se encontram assinadas e datadas no canto inferior direito com a inscrição “LOURDES CASTRO 62” a tinta branca num dos objectos da zona inferior, a primeira na ripa de madeira e a segunda no pequeno ferro. A Caixa de Alumínio (Lagostins) apresenta assinaturas adicionais na face lateral direita da caixa de madeira e no verso, onde também é referido o mês e local: “LOURDES CASTRO 62 mars paris”, Anexo II.

Lourdes Castro não fazia qualquer tipo de projecto para as suas peças, ia escolhendo os objectos e fixando-os, um a um, com cola para Formica<sup>5</sup> (um adesivo à base de policloropreno conforme descrito abaixo) e, no final, aplicava uma camada de tinta de alumínio (também descrita abaixo) com um pulverizador<sup>6</sup> pois, nessa altura, a tinta não existia em spray [6] [7].

---

<sup>3</sup> A edição das entrevistas em texto para apresentação em anexo implicaria cortes, alterações do discurso e a revisão e aprovação da artista. Apesar do valor documental que possuem, a sua inclusão nada acrescentaria ao presente trabalho visto as informações relevantes serem mencionadas ao longo do texto.

<sup>4</sup> Em *Caixa de Alumínio (Lagostins)*, 43 objectos independentes e em *Caixa de Alumínio (Óculos)* 56.

<sup>5</sup> A autora não se recorda da marca do adesivo, apenas que era a cola utilizada para colar fórmica, tampos de cozinha, etc. Referiu ainda que era um pouco elástica e que se aplicava de um lado e de outro, esperando-se algum de tempo antes de unir os dois objectos a colar (descrição típica de uma cola de contacto).

<sup>6</sup> Lourdes Castro referiu que utilizava um pulverizador das tintas de Christo (marca Sprido, não encontrada na pesquisa realizada) e descreveu-o como uma espécie de péra de borracha.



Figura 3: Radiografias digitais das peças. À esquerda *Caixa de Alumínio (Lagostins)*, vista lateral esquerda, voltagem 90kV. À direita *Caixa de (Óculos)*, vista lateral esquerda, voltagem 130kV.

As radiografias realizadas, Figura 3 e Anexo V, permitiram observar o formato e as dimensões de todos os objectos, bem como o modo como se encontram encaixados entre si. Dois objectos que se consideravam perdidos foram detectados no fundo das caixas através desta técnica. As diferenças de densidade e de eficiência de absorção de radiação X entre os materiais permitiram, adicionalmente, ter uma ideia do tipo de materiais presentes e detectar alguns componentes dos objectos que não se encontram visíveis (principalmente nos elementos eléctricos). Esta técnica costuma ser utilizada no diagnóstico de metais para detectar zonas corroídas uma vez que os metais são mais densos que os seus produtos de corrosão, no entanto, não se observaram esses contrastes o que provavelmente se deve à corrosão existente ainda ser superficial.

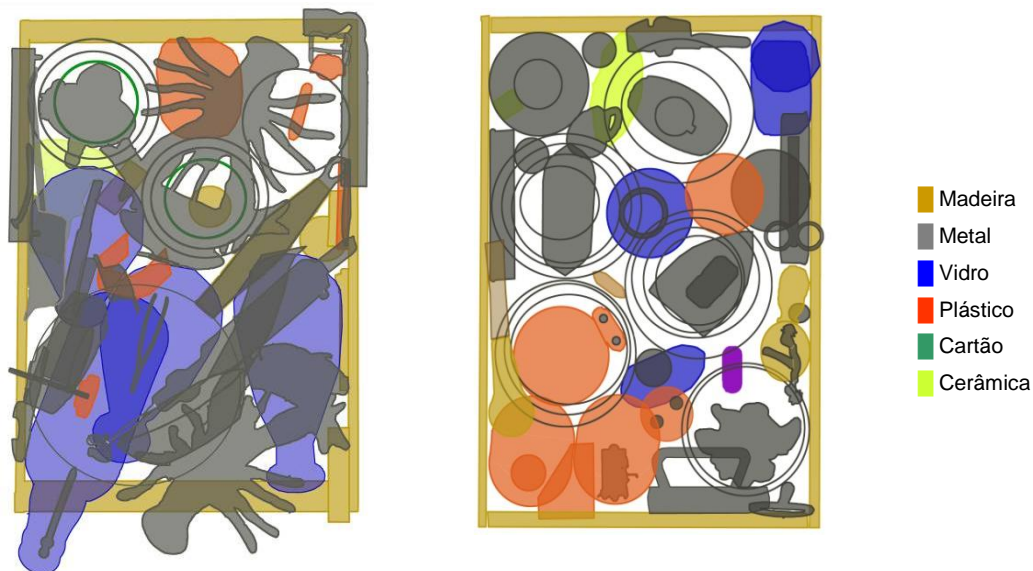


Figura 4: Distribuição dos diferentes tipos de materiais (madeira, metal, plástico, vidro, cartão, cerâmica) nas obras. À esquerda para *Caixa de Alumínio (Lagostins)* e à direita para *Caixa de Alumínio (Óculos)*. Note-se que na segunda não estão representados os elementos que se encontravam soltos.

A caracterização detalhada de todos os materiais presentes mostrou-se impossível sem o acesso à totalidade dos elementos, o que implicaria a desmontagem das peças. Mais do que o grande número de elementos presentes, dificuldades de acesso e amostragem limitaram a caracterização. Numa primeira abordagem procurou-se identificar os objectos presentes segundo a sua função/tipologia (como frascos, casquilhos, interruptores, etc.). Com base na tipologia dos objectos, numa observação

visual e táctil dos mesmos (ter em conta que se encontravam revestidos por uma camada de tinta) e com o apoio das radiografias digitais, Figura 3, identificaram-se os materiais presentes segundo as categorias: metal; madeira; plástico; cartão; vidro; cerâmica. A Figura 4 apresenta a localização desses materiais nas duas peças.

## 2.2. A tinta

As superfícies das duas obras em estudo estão revestidas na totalidade com uma camada de tinta cinzenta metalizada. Segundo a autora, trata-se de uma tinta de alumínio da marca francesa *Eclador*, vendida para isolar tubos de aquecimento, Figura 5. Esta tinta, resistente a altas temperaturas, teria também uma função protectora contra a ferrugem e por esta razão Lourdes Castro optou inicialmente por utilizá-la como camada de protecção. No entanto, a autora conta que lhe agradou tanto o efeito estético obtido nas obras após a aplicação da tinta que decidiu mantê-la como camada final de acabamento: «Era uma tinta que era utilizada em França para proteger da ferrugem e que me aconselharam a usar para proteger os metais. Ao princípio apliquei para proteger os metais mas depois gostei e não fui capaz de pintar com outra cor por cima. Gostei muito do efeito do alumínio e deixei ficar só com essa protecção» [7].



Figura 5: Lata de tinta de alumínio *Eclador* cedida por Lourdes Castro.

Lourdes Castro mencionou ainda que muitas das caixas que realizou foram já repintadas, pontualmente ou na totalidade, por ela própria, de forma a esconder eclosões de ferrugem que foram aparecendo e a reforçar a protecção dos metais. Estas “intervenção de manutenção”, conforme ela própria as vê, já não terão sido realizadas com a tinta original por desaparecimento da marca no mercado. A autora não se recorda se as duas obras em estudo, concretamente, foram repintadas [7]. O carácter protector quanto à oxidação dos metais desta camada de revestimento é especialmente importante para as obras em estudo, tendo em conta o que foi descrito anteriormente. Assim, procurou-se caracterizar a tinta utilizada através de XRF, FTIR, SEM-EDS e ICP-AES de forma a determinar a sua composição química e avaliá-la em relação a este aspecto. O conteúdo de uma pequena lata de tinta *Eclador*, gentilmente cedida pela artista, Figura 5, e várias amostras retiradas das duas obras foram analisados e os resultados obtidos comparados.

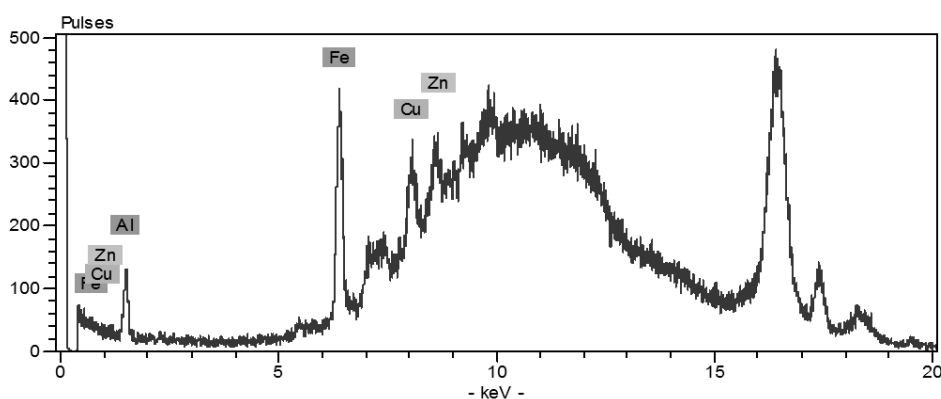


Figura 6: Espectro de XRF da tinta *Eclador* fornecida pela artista onde foram detectados os elementos Al, Fe, Cu e Zn.

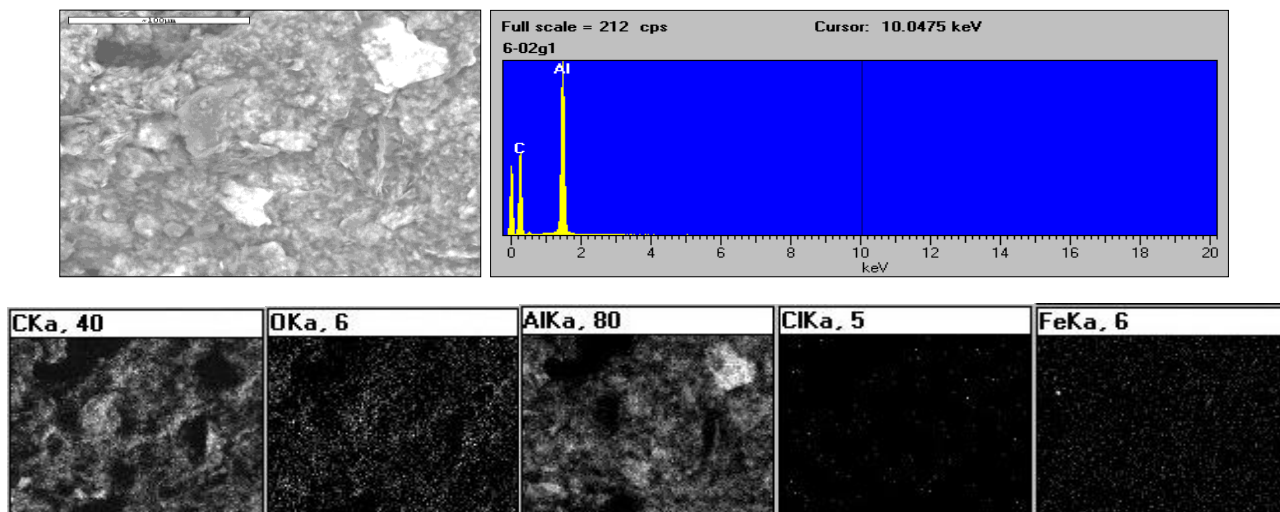


Figura 7: Resultados obtidos através do SEM-EDS para a tinta *Eclador*. Em cima à esquerda, imagem da zona da amostra analisada com uma ampliação original de 500x e em cima à direita o respectivo espectro geral onde apenas se detectou C e Al. Em baixo, mapeamento dos elementos C, O, Al, Fe e Cl previamente detectados nas análises pontuais. As zonas brancas correspondem à presença do elemento em análise e como se pode novamente observar, os elementos maioritários são o C e o Al.

### *Tinta Eclador*

Com base nos dados de XRF, Figura 6 e Anexo VI, e SEM-EDS, Figura 7 e Anexo VII, efectuou-se análise por ICP-AES da tinta *Eclador* para quantificar os metais Al, Cu, Fe e Zn. Cerca de 3mg de tinta seca<sup>7</sup> foram digeridos em HNO<sub>3</sub> concentrado com o auxílio de ultra-sons e analisados<sup>8</sup> após serem traçadas as rectas de calibração para os quatro metais (ver Anexo IV para mais detalhes e rectas de calibração). Uma amostra branca preparada simultaneamente foi também analisada para detecção de possíveis contaminantes. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 1, confirmam a predominância do alumínio e a quase inexistência de zinco.

Tabela 1: Resultado da análise por ICP-AES à tinta *Eclador*:

Amostra	Al (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Zn (mg/l)
Branco	Não detectado	0.055	0.004	0.007
Tinta <i>Eclador</i>	177.4	0.106	0.493	0.060

Para além dos metais presentes, que funcionam como pigmentos, também se procurou caracterizar o ligante desta tinta através de FTIR. A presença das partículas metálicas em grande quantidade oculta o sinal do ligante no infravermelho e, deste modo, foi necessário proceder à sua extracção para se poder analisar de forma isolada<sup>9</sup>. O espectro obtido sugere a presença de uma resina de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) mas a caracterização mais detalhada do ligante utilizado na formulação da tinta ainda se encontra em progresso.

<sup>7</sup> Uma porção de tinta da lata fornecida pela artista foi aplicada num vidro de relógio, depois de seca, a quantidade necessária foi raspada.

<sup>8</sup> Análises realizadas pela técnica Carla Rodrigues da UNL em 29 de Junho de 2009.

<sup>9</sup> Procedimento descrito no Anexo IV.



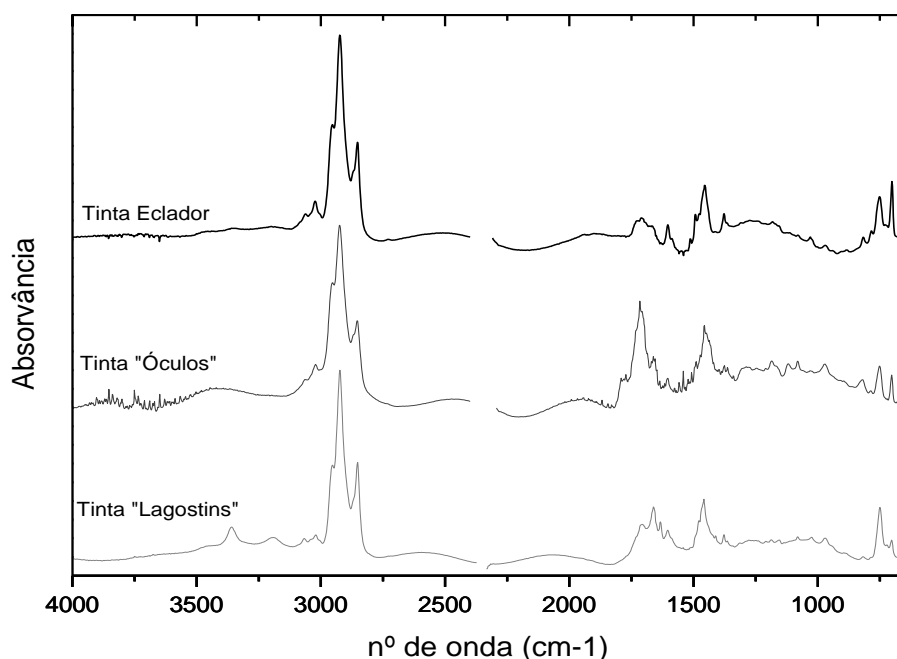


Figura 8: Espectros de infravermelho dos ligantes extraídos das diferentes amostras de tinta: em cima – *Eclador*; ao centro - *Caixa de Alumínio (Óculos)*; em baixo - *Caixa de Alumínio (Lagostins)*.

#### *Tinta amostras das obras*

Os ligantes das tintas utilizadas em *Caixa de Alumínio (Óculos)* e *Caixa de Alumínio (Lagostins)* foram analisados através do mesmo processo. Os espectros obtidos, Figura 8, apresentam um envelope espectral semelhante, pois possuem absorções nas mesmas zonas embora com intensidades relativas um pouco diferentes, indicando ligantes de natureza idêntica.

As análises por XRF realizadas às amostras retiradas das caixas mostraram composições ligeiramente diferentes para as duas obras e entre si dentro da mesma obra, principalmente na *Caixa de Alumínio (Lagostins)*. Na *Caixa de Alumínio (Óculos)* foram detectados os elementos Zn, Fe, Al, Cu e Ca de forma constante e Cl, S e K pontualmente; o Zn apresenta o sinal mais forte em todos os espectros obtidos. Em *Caixa de Alumínio (Lagostins)* foram detectados os mesmos elementos com excepção do Cu que não aparece de forma constante e do Ba que foi detectado na amostra retirada do exterior da caixa de madeira; o Zn e Fe alternam como elementos com maior sinal<sup>10</sup>. Os espectros obtidos encontram-se em Anexo VI. Comparando estes resultados com os obtidos para a tinta *Eclador*, verifica-se que há uma maior quantidade de Zn na composição destas tintas. No entanto, nas análises por SEM-EDS só se detectou Zn numa amostra, na estratigrafia “*Oculos-Est1*” retirada da lâmpada em *Caixa de Alumínio (Óculos)*, e de forma pouco significativa, Figura 9. Os elementos detectados nos espectros gerais das amostras de ambas as peças foram: Al, C e O. Pontualmente foi detectado Cl, Ca e Zn em *Caixa de Alumínio (Óculos)* e S, K, Ca e Si em *Caixa de Alumínio (Lagostins)*. Os espectros e mapeamentos obtidos através desta técnica encontram-se em Anexo VII.

<sup>10</sup> De notar que as análises por XRF não são quantitativas e, desta forma, o facto de um elemento apresentar um sinal mais forte que os restantes não significa que exista em maior quantidade. No entanto, a comparação dos vários espectros obtidos através da mesma técnica e nas mesmas condições permitiu retirar algumas conclusões respeitantes às quantidades relativas entre os elementos.

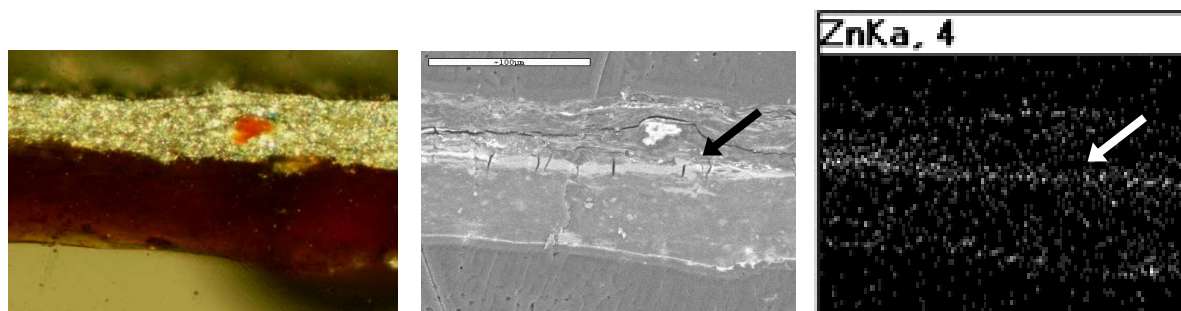


Figura 9: Corte estratigráfico de uma amostra de tinta retirada de Caixa de Alumínio (Óculos). À esquerda imagem obtida ao microscópio óptico com luz visível e ampliação original de 200x. Ao centro imagem obtida com o SEM através de electrões retrodifundidos e ampliação 500x. À direita mapeamento do Zn na amostra através de SEM-EDS: apesar de estar presente em pouca quantidade é possível observar que se encontra depositado no fundo da camada de tinta.

### Conclusões

A comparação dos resultados obtidos nas análises efectuadas à tinta Eclador e à tinta das duas obras revela, com excepção do teor de Zn, bastantes parecenças: o ligante apresenta um espectro semelhante e os elementos presentes são, na generalidade, os mesmos, com pequenas variações entre cada amostra analisada que poderão resultar da heterogeneidade da tinta e de contaminações. No entanto, as diferentes concentrações de Zn detectadas através da mesma técnica (XRF) são demasiado evidentes e são, provavelmente, indicativas da existência de duas tintas diferentes<sup>11</sup>. Esta hipótese está de acordo com o que a autora afirmou acerca de ter repintado algumas das suas obras. A observação dos cortes estratigráficos seria uma forma fácil de detectar a presença de várias camadas distintas mas, neste caso, tal não se sucede. Só se observaram duas camadas de tinta distintas numa das dez estratigrafias preparadas, Anexo VIII. Tal poderá estar relacionado com o facto de as tintas serem muito semelhantes e terem sido pulverizadas, as camadas poderão ser mais finas e menos coesas e misturar-se entre si ou perderem-se durante o polimento das estratigrafias, mas não foi possível comprovar esta hipótese.

No que respeita ao estado de conservação da tinta nas peças, a detecção de Cl em algumas das amostras poderá ser preocupante uma vez que o Cl é um contaminante perigoso para os metais. Este Cl tem, provavelmente, origem no adesivo utilizado à base de cloroprenos. Macroscopicamente, a tinta das peças encontra-se ligeiramente escurecida e pulverulenta.

A quantidade de Al detectada confirma o efeito protector da tinta relativamente à ferrugem conforme pretendido pela artista. A presença de mais Zn na tinta das peças do que na tinta original será à partida benéfico. A protecção exercida por este tipo de tintas funciona por duas vias: por um lado, enquanto a camada se mantém contínua, formam uma barreira física isolando o metal subjacente da atmosfera e de potenciais electrólitos; por outro, exercem uma protecção catódica (galvânica) devido à presença de metais com um potencial de redução menor que o do Fe<sup>12</sup>, garantindo assim que, mesmo que a camada seja interrompida e o metal exposto, os metais da tinta irão agir como ânodo, ou seja, como elementos sacrificiais que irão corroer em vez do Fe. Apesar de tanto o Al como o Zn terem um potencial de redução inferior ao do Fe em condições padrão e os óxidos de ambos serem bons protectores físicos, o Zn apresenta vantagens como protector catódico, uma vez que, em termos

<sup>11</sup> Foi levantada a hipótese de existir uma camada de preparação em Zn, comum nos revestimentos anti-ferrugem, mas a autora afirmou que nunca aplicou outra camada para além da tinta e, de facto, tal não se observou nas estratigrafias.

<sup>12</sup> Potenciais de redução respectivos:  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ ,  $E_0 = -0,04\text{V}$ ;  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ ,  $E_0 = -0,44\text{V}$ ;  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ ,  $E_0 = -0,76\text{V}$ ;  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$ ,  $E_0 = -1,66\text{V}$

cinéticos, a reacção de oxidação do Al é mais favorável que a do Zn [24] e, portanto, o Al esgota-se mais rapidamente.

### 2.3. Os adesivos

Por observação visual, tanto a luz natural como a luz UV, conseguiram-se distinguir quatro tipos de adesivos com características diversas. Estes quatro tipos de adesivos foram identificados por FTIR, Tabela 2 e Figura 10, por comparação com a base de dados do NDCR.

Tabela 2: Adesivos identificados nas duas obras

Aspecto das amostras	Polímero identificado por FTIR
Castanho, elástico	Cloropreno
Amarelo claro, muito duro	Resina epóxida
Branco, muito duro (apenas em "Lagostins")	Resina epóxida + carga
Castanho/laranja, quebradiço	Cianoacrilato

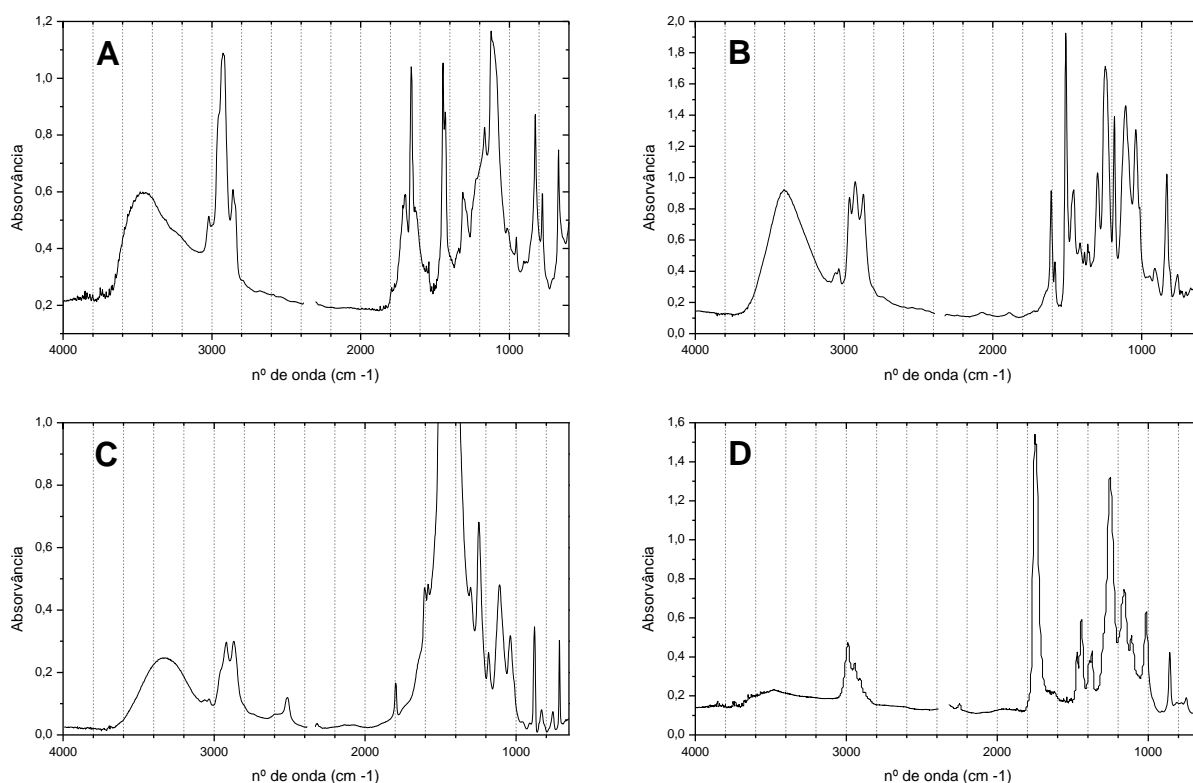


Figura 10: Espectros de infravermelho representativos dos diferentes tipos de adesivo identificados nas obras. A: adesivo cloroprenos; B: epóxida; C: epóxida + CaCO<sub>3</sub>; D: adesivo de cianoacrilatos.

A Figura 10A mostra o espectro de infravermelho de uma micro-amostra de adesivo identificado como sendo de policloropreno (ou poli-2-clorobutadieno), o polímero utilizado como base das colas de contacto, em que as unidades dieno podem existir na matriz polimérica sob a forma de quatro isómeros, sendo o trans-1,4, Figura 11, o mais comum [25]. A presença deste adesivo está de acordo com as declarações da artista, que afirma ter utilizado uma cola de contacto usada para a Formica na realização destas obras [6] [7]. De

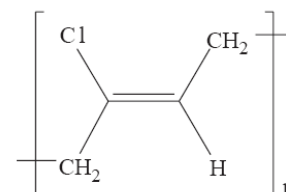


Figura 11 - policloropreno, poli-2-clorobutadieno, isómero trans-1,4

facto, este adesivo foi encontrado de forma generalizada nas duas peças e em zonas de difícil acesso e corresponderá, portanto, ao adesivo original.

O material foi identificado segundo as suas bandas características:  $1660\text{cm}^{-1}$ , correspondente à distensão  $\text{C}=\text{C}$ ;  $2925, 2858, 1447, 1431, 1340$  e  $1123\text{cm}^{-1}$ , relativas às múltiplas extensões, flexões e oscilações das ligações  $\text{C}-\text{H}$  e  $\text{C}-\text{C}$ ;  $670\text{cm}^{-1}$  referente à distensão  $\text{C}-\text{Cl}$  [26] [27]. A banda característica a  $826\text{cm}^{-1}$  é atribuída a diferentes vibrações consoante os autores: rocking  $\text{CH}_2$  [26], distensão  $\text{C}-\text{Cl}$  [27] ou  $\text{C}=\text{C}$  [28].

Os espectros obtidos permitem ainda avaliar o estado de degradação do adesivo através da comparação com um espectro de polímero não envelhecido<sup>13</sup>, Figura 12. Destacam-se as seguintes alterações: formação de uma banda larga entre  $3100\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  com máximo a cerca de  $3460\text{cm}^{-1}$ , que poderá corresponder ao aparecimento de grupos hidroxilo ou hidroperóxidos; diminuição do pico a  $1660\text{cm}^{-1}$ , indicativo da diminuição de ligações duplas; aumento do pico a  $\sim 1700\text{cm}^{-1}$  e desvio para a direita para  $1716\text{cm}^{-1}$ , relativo ao aparecimento de novos grupos funcionais carbonilo resultantes da foto-oxidação, nomeadamente, cetonas e ácidos carboxílicos [28]; diminuição do pico a  $670\text{cm}^{-1}$  resultante da perda de  $\text{Cl}$  [29]; e diminuição do pico a  $825\text{cm}^{-1}$  o que poderá estar ligado à diminuição de ligações duplas ou à quebra das ligações  $\text{C}-\text{Cl}$ , consoante a atribuição do pico referida acima. É de mencionar que Celina et al [27] defendem que a quebra da ligação  $\text{C}-\text{Cl}$  não é um processo favorecido na degradação do polímero (é bastante mais difícil que no  $\text{PVC}$  por exemplo) pois os átomos de  $\text{Cl}$  estão presentes em unidades vinil pouco reactivas. Para os autores, o mecanismo de degradação é principalmente auto-oxidativo sendo a perda de  $\text{Cl}$  uma reacção minoritária.

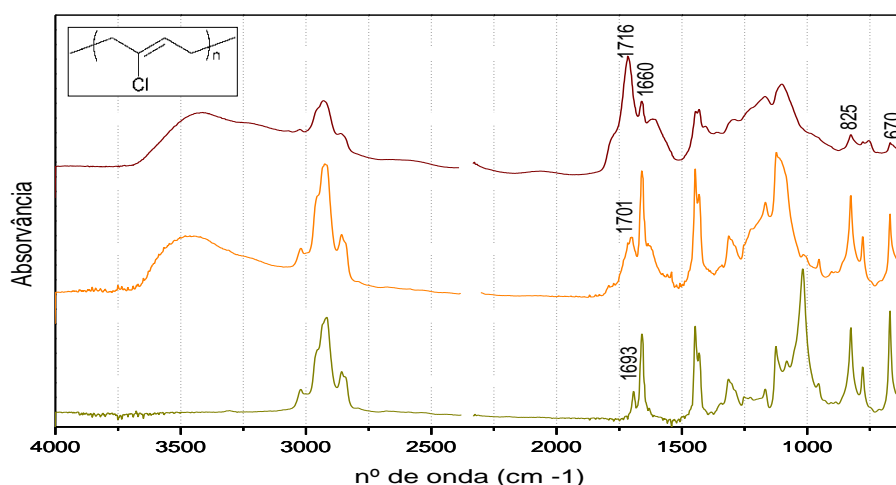


Figura 12: Espectros de infravermelho do adesivo de policloroprenos novo e em dois estados de degradação. Em baixo policloropreno *Denka* novo, no centro amostra "Óculos\_Am1" e em cima amostra "Lagostins\_Am1" (esta última encontrava-se mais escurecida/oxidada que a anterior).

Os adesivos à base de resinas epoxídicas, Figura 10 B e C, foram identificados por comparação com a base de dados disponível no aparelho e apresentam as bandas características deste tipo de materiais. O adesivo amarelado (espectro B) apresenta uma banda larga entre  $3140\text{-}3660\text{cm}^{-1}$  relativa às ligações  $\text{OH}$  e  $\text{NH}$ ; bandas a  $2870\text{-}2970\text{cm}^{-1}$  relativas aos grupos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ; bandas finas a  $1608, 1580$  e  $1508\text{cm}^{-1}$  relativas à distensão das ligações  $\text{C}=\text{C}$  dos núcleos aromáticos; banda a  $1244\text{cm}^{-1}$  da ligação  $\text{O}-\text{fenil}$ ;  $1039\text{cm}^{-1}$  da distensão da ligação  $\text{C}-\text{O}$  e a  $831\text{cm}^{-1}$  uma banda fina e alta

<sup>13</sup> Dado que não é possível obter uma amostra do adesivo original não envelhecido, utiliza-se o polímero base, policloropreno, para comparação, no entanto, na apreciação dos espectros, é necessário ter em conta que na formulação dos adesivos existem outros componentes para além do polímero.

relativa à flexão fora do plano dos dois hidrogénios adjacentes do anel aromático para-di-substituído.[30]. O espectro do adesivo branco (C) apresenta aproximadamente as mesmas bandas e, adicionalmente, bandas a 2515, 1797, ~1440 (grande e larga), 877, 713  $\text{cm}^{-1}$ , que permitiram identificar o elemento responsável pela cor branca como  $\text{CaCO}_3$ . Estes adesivos poderão corresponder a reparações da artista, uma vez que esta afirmou que alguns dos objectos foram-se soltando tendo sido necessário voltar a colá-los. Nessas “reparações”, Lourdes Castro afirmou ter utilizado *Araldite®*, uma conhecida marca de adesivos à base de resinas epóxicas. É de notar que a artista descreveu este processo como um procedimento geral que realizou neste tipo de peças, não se recordando de ter ou não reparado estas duas Caixas especificamente [7]. Tanto por observação visual como por análise do espectro de infravermelho, não se detectaram alterações neste material. A Figura 10D apresenta o espectro obtido para uma amostra de um adesivo castanho e quebradiço encontrado pontualmente nas obras em estudo e identificado como poli(etil cianoacrilato)<sup>14</sup> através das bandas 2249, 1748, 1471, 1444, 1371, 1252, 1157, 1112, 1014 e 858  $\text{cm}^{-1}$  por comparação com a base de dados existente. O facto de Lourdes Castro nunca ter referido a utilização deste adesivo indica que, provavelmente, é produto de uma intervenção mais recente. É de notar que reservas relativas ao envelhecimento destes adesivos juntamente com a dificuldade em removê-los, faz com que o seu uso não seja recomendado em intervenções de conservação e restauro [31]. Alguns dos espectros obtidos mostram que começa a surgir uma banda larga na zona das vibrações associadas ao grupo hidroxilo e a formarem-se dois picos a 1660 e 1620 $\text{cm}^{-1}$ . Para além disto, este material perdeu o seu poder adesivo e encontra-se escurecido e quebradiço.

#### 2.4. Objectos de plástico

A caracterização dos plásticos existentes foi realizada através de micro-espectroscopia FTIR. A Tabela 3 resume os polímeros identificados em *Caixa de Alumínio (Óculos)* e a Figura 13 a sua localização. Espectros de infravermelho representativos de cada polímero identificado apresentam-se na Figura 14. Em Anexo IX apresentam-se os respectivos espectros da literatura juntamente com as moléculas dos polímeros. Dos plásticos presentes em *Caixa de Alumínio (Lagostins)*, apenas foi possível amostrar um, o do interruptor igual a P11 identificado como poliestireno.

Tabela 3: Polímeros sintéticos presentes *Caixa de Alumínio (Óculos)*:

Objecto	Material
P0 – Óculos amarelos	Nitrato de celulose
P1 – Garrafas azuis	Polietileno
P2 – Elemento canto	Polietileno
P3 – Interruptor	Poliestireno
P4 – Tampa branca	Resina de ureia-formaldeído
P5 – Elemento	Resina de fenol-formaldeído (Bakelite)
P6 - Ficha eléctrica	Borracha
P7 – Elemento c/ rosca	Resina de fenol-formaldeído (Bakelite)
P8 - Tampa vermelha	Polietileno
P10 – Ficha eléctrica	-
P11 - Interruptor	Poliestireno

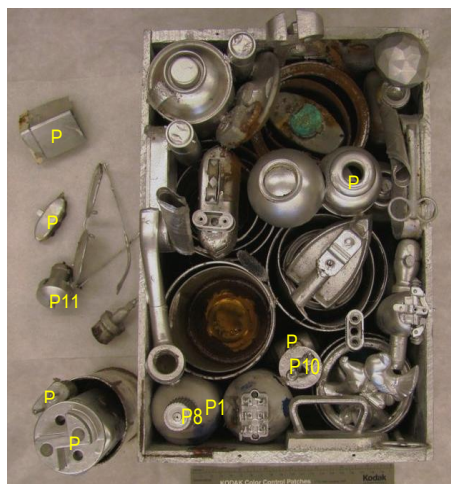


Figura 13: Localização dos plásticos amostrados em *Caixa de Alumínio (Óculos)*. Os óculos P0 já tinham sido retirados e isolados da obra.

<sup>14</sup> Polímero base das chamadas “super colas” ou adesivos instantâneos.

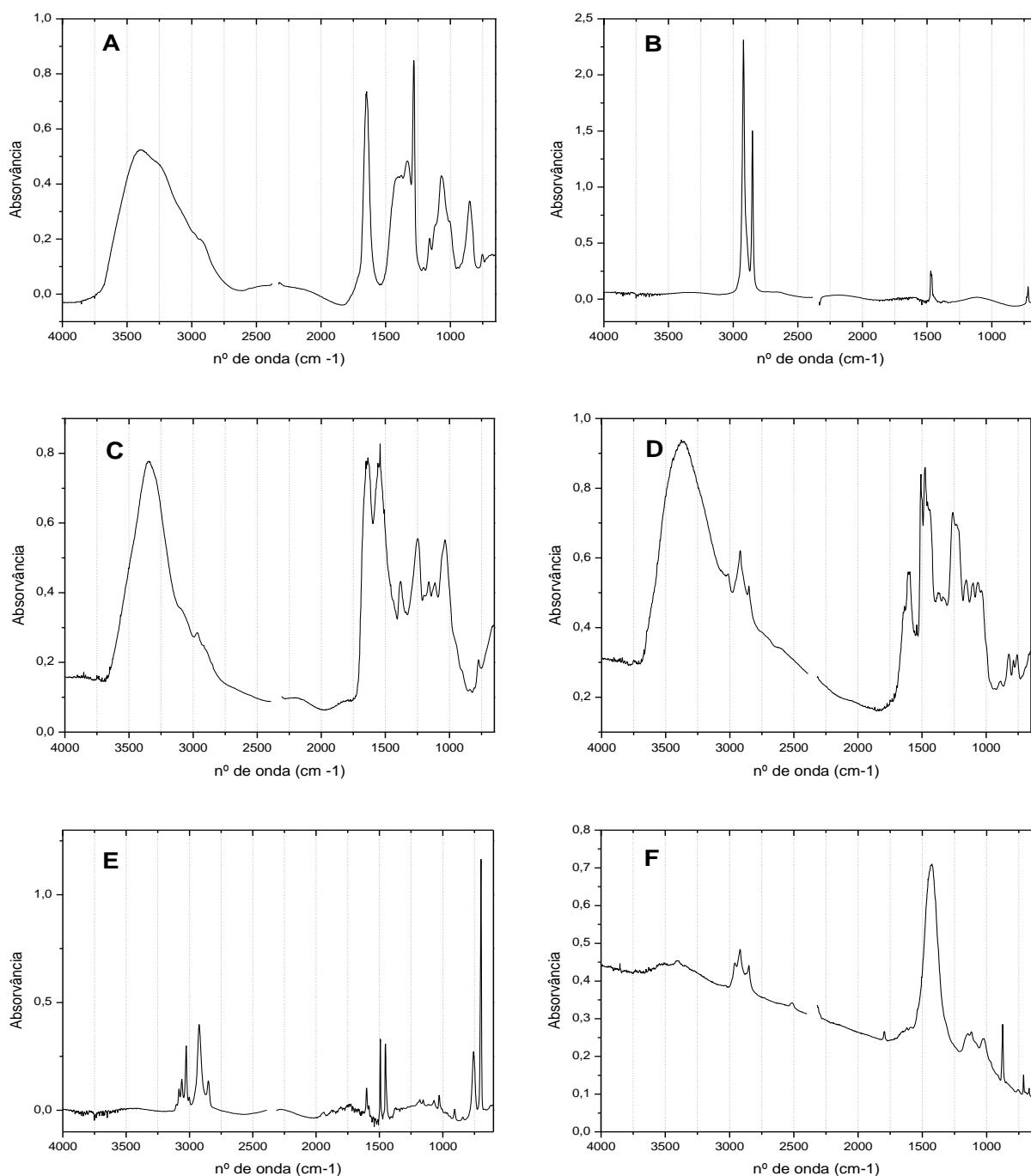


Figura 14: Espectros de infravermelho dos plásticos encontrados. A: P0, identificado como nitrato de celulose; B: P2 identificado como polietileno; C: P4, identificado como resina de ureia-formaldeído; D: P7 identificado como resina de fenol-formaldeído; E: P11, identificado como poliestireno; F: P6, borracha.

Dos objectos em plástico presentes na obra, os óculos em nitrato de celulose eram, sem dúvida, os que apresentavam maiores problemas de conservação. Facto facilmente detectável por mera observação visual, Figura 15, e de acordo com o descrito na introdução acerca deste polímero. Os óculos encontravam-se muito degradados: tinham perdido praticamente a totalidade da superfície original (e ao contrario do restantes objectos, não apresentavam uma cor cinzenta metálica)<sup>15</sup>; estavam amarelados; extremamente frágeis em termos físicos (o interior do material apresentava uma rede de fissuras generalizada); a superfície encontrava-se gelatinosa; e aparentemente estavam a contribuir para a aceleração da degradação dos materiais vizinhos (ponto desenvolvido abaixo).

<sup>15</sup> Fotografias em catálogos de exposição mostram os óculos revestidos com tinta de alumínio tal como o resto da obra, ver Anexo III.



Os espectros de infravermelho obtidos mostravam, para além das bandas características do nitrato de celulose ( $\sim 2937\text{cm}^{-1}$  das distensões C-H;  $1647$  e  $1282\text{cm}^{-1}$  das distensões, e  $752\text{cm}^{-1}$  das flexões do grupo  $\text{NO}_2$ ;  $1069\text{cm}^{-1}$  distensão C-O e a  $1006\text{cm}^{-1}$  distensões das ligações R-O-R) [9] [19] [30], uma banda larga na zona das distensões O-H e bandas a  $1332$  e  $1380\text{cm}^{-1}$  que poderão corresponder às respectivas flexões, Figura 14A. Estes resultados estão de acordo com o previamente descrito na introdução: o aparecimento de grupos hidroxilo tanto pode resultar da hidrólise do éster do nitrato como da formação de radicais  $\text{RCHO}^\bullet$  na sequência da oxidação fotoquímica. Outra explicação para o aparecimento da banda a  $1332\text{cm}^{-1}$  é a formação de sais de nitrato à superfície, conforme observado nas esculturas estudadas por Derrick et al [18]. De notar que não se verificou o aparecimento de nenhuma banda a  $1720\text{cm}^{-1}$  como consequência da formação de grupos carbonilo, conforme descrito em alguns estudos de envelhecimento realizados por outros autores [32], no entanto, este mecanismo é normalmente proposto para envelhecimento térmico e, portanto, talvez não se verifique nesta situação de envelhecimento natural. Estes óculos encontram-se claramente no estado de degradação autocatalítico referido na introdução. O processo não pode ser travado e evolui a grande velocidade, como infelizmente se constatou durante o período em que estiveram nas instalações do NDCR e em que, de facto, se observou um agravamento do seu estado. Outro aspecto que terá contribuído para o avançado estado de degradação dos óculos é estarem colocados sobre uma tampa de cobre, Figura 15 à esquerda. Este metal, como já referido, tem a capacidade de catalisar a oxidação do polímero e são conhecidos vários exemplos em que a convivência nitrato de celulose/cobre teve resultados negativos acelerando a destruição de ambos os materiais [9] [18].



Figura 15: Imagens captadas dos óculos em nitrato de celulose. À esquerda vista geral ainda na peça, ao centro pormenor em que são visíveis os únicos vestígios de superfície original existente e à direita pormenor em que é visível a rede de fissuras.

Os objectos em polietileno (identificados através das bandas características a  $2920$ ,  $2850$ ,  $1471$  e  $719\text{cm}^{-1}$  atribuídas à distensão C-H, deformação e rocking dos grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente) não apresentam sinais visíveis de alterações. A degradação de objectos em polietileno, em ambiente de museu, encontra-se bem estudada por van Oosten et al [33] e no presente caso não se observa o aparecimento de bandas correspondentes à sua degradação, ou seja, com base no espectro de infravermelho, Figura 14B, o polímero apresenta um bom estado de conservação. Estes resultados estão de acordo com o que se conclui no mesmo estudo: que o polietileno tem uma longa durabilidade, compatível com o que se espera para objectos museológicos.

A tampa branca (P4) também não apresenta sinais visíveis de alterações físicas. O espectro de infravermelho obtido, Figura 14C, permitiu identificar o polímero como uma resina de ureia-formaldeído por comparação com a base de dados e através das vibrações a  $1636\text{cm}^{-1}$  da distensão da ligação C=O da amida secundária; a  $1541$  e  $1248\text{cm}^{-1}$  associadas às distensões e flexões das

ligações N-H e N-C; da banda larga com o máximo a  $3345\text{cm}^{-1}$  e do ombro a  $\sim 3110\text{cm}^{-1}$  das distensões O-H e N-H, respectivamente [30].

Também os objectos identificados como sendo de resina de fenol-formaldeído, os dois elementos eléctricos P5 e P7, não mostravam alterações significativas em termos visuais. De notar, no entanto, que a observação visual é limitada pelo facto dos objectos se encontrarem cobertos pela camada de tinta. O polímero foi identificado através das seguintes bandas características: banda  $3650\text{-}3080\text{cm}^{-1}$  (distensão O-H do fenol), banda a  $3016\text{cm}^{-1}$  (distensão C-H aromática), bandas a  $2917$  e  $2850\text{cm}^{-1}$  (distensão C-H<sub>2</sub> alifática), várias bandas entre  $1610\text{-}1470\text{cm}^{-1}$  (distensão do anel benzeno), banda a  $1220\text{-}1260\text{cm}^{-1}$  (distensão da ligação C-O entre o anel e o fenol), bandas entre  $1163\text{-}1035\text{cm}^{-1}$  (flexão/deformação no plano das ligação C-H aromáticas), bandas entre  $825\text{-}757\text{cm}^{-1}$  (flexão fora do plano das ligação C-H aromáticas) [34] após comparação com a base de dados, Figura 14D.

Tanto a resina de ureia-formaldeído como a de fenol-formaldeído são polimerizadas por condensação. Estes polímeros obtidos por condensação (através da reacção de várias espécies moleculares que incluem os grupos funcionais álcool, amina ou ácido carboxílico) têm estruturas moleculares mais complexas que os polímeros obtidos por adição e, normalmente, contêm uma grande parte de fibras de celulose (restos de madeira, etc.) como carga, para além dos outros aditivos. Deste modo, a atribuição das bandas visíveis nos espectros de infravermelho torna-se mais complexa e, conseqüentemente, também a avaliação de alterações a nível molecular. Assim, não foi possível retirar conclusões acerca de alterações ao nível molecular no que diz respeito a estes polímeros.

O plástico dos três interruptores analisados foi identificado como poliestireno através das seguintes bandas:  $3060$  e  $3026\text{cm}^{-1}$  correspondentes às distensões C-H aromáticas;  $2922$  e  $2848\text{cm}^{-1}$  correspondentes às distensões C-H alifáticas;  $1601$ ,  $1493$  e  $1453\text{cm}^{-1}$  correspondentes às distensões do anel benzeno;  $1027\text{cm}^{-1}$  correspondente à flexão no plano das ligações C-H aromáticas;  $756$  e  $699\text{cm}^{-1}$  correspondente às flexões fora do plano das ligações C-H aromáticas, Figura 14E. O poliestireno é considerado um material estável mas especialmente susceptível à radiação UV [35]. Este facto não é preocupante no caso em questão uma vez que os objectos estão cobertos por uma camada de tinta. Nos espectros obtidos não se observam bandas correspondentes aos produtos de degradação, tais como funções carbonilo, hidroxilo e hidroperóxido, ou seja, tal como o polietileno, o polímero ainda não sofreu alterações expressivas. Também ao nível do diagnóstico por observação visual, este plástico não apresenta problemas, com excepção de uma zona pontual do interruptor da obra *Caixa de Alumínio (Lagostins)*, correspondente a um local de colagem. Nessa zona, a superfície do plástico apresenta umas bolhas, este fenómeno deve-se com certeza a algum tipo de reacção com o adesivo utilizado, Figura 16.

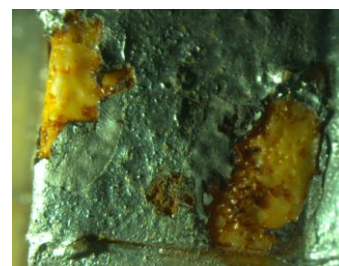


Figura 16: Pormenor do interruptor de poliestireno onde é visível a superfície degradada por baixo da zona de colagem.

O material da ficha eléctrica (P6) foi identificado como borracha, no entanto, o espectro obtido, Figura 14F, é de difícil interpretação não permitindo concluir acerca do tipo de borracha e do estado de conservação. A observação visual durante o processo de amostragem revelou algumas alterações no material.



No que respeita ao estado de conservação dos plásticos, é possível concluir que o nitrato de celulose dos óculos encontra-se extremamente degradado, a borracha da ficha eléctrica analisada apresenta algumas alterações e os restantes polímeros, de momento, não apresentam problemas visíveis.

## 2.5. Objectos em metal

A caracterização dos metais foi realizada por XRF e, dada a morfologia das obras e a opção de não desmontar a peça, limitou-se aos objectos a que se conseguiu aceder com o aparelho (Anexo IV). Pelas mesmas razões, em alguns casos não se conseguiram analisar mais do que um ponto do mesmo objecto para confirmação de resultados. Na interpretação dos resultados obtidos, é ainda necessário ter em conta que sobre cada material há sempre, ou quase sempre, uma camada de tinta metálica (descrita acima), o que origina a presença constante de uma série de certos elementos e, por vezes, existe também uma camada do adesivo de cloroprenos (presença de Cl). O espectro na Figura 17 exemplifica o tipo de resultados obtidos, o cobre e o zinco indicam-nos que temos um objecto em latão, a presença de alumínio e de ferro foi atribuída à tinta. A Tabela 4 e a Tabela 5 resumem os materiais identificados. Alguns dos metais que não puderam ser analisados directamente foram identificados através dos seus produtos de corrosão.

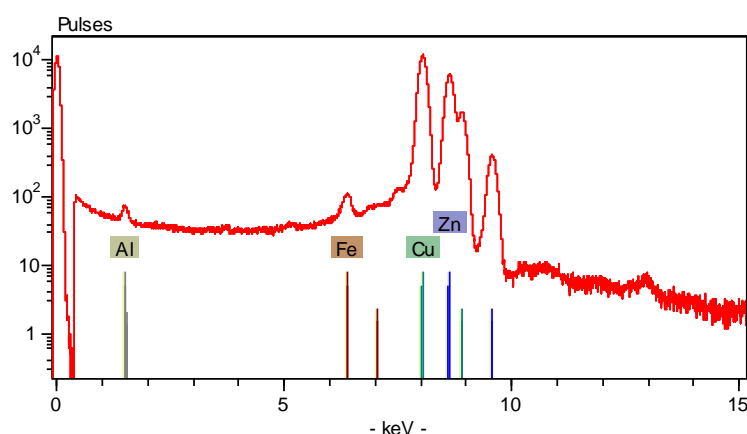


Figura 17: Análise por XRF. À esquerda, um dos momentos da análise de *Caixa de Alumínio (Óculos)*: é possível observar as dificuldades experimentadas devido à forma da obra e o tamanho da cabeça de detecção do aparelho. À direita, exemplo de um dos espectros obtidos para a mesma obra, o espectro do objecto L2.

Tabela 4: Ligas metálicas presentes em *Caixa de Alumínio (Óculos)*

Objecto	Resultados XRF	Material
C1 - Chave da lata	Zn, Fe, Ca, (Al), (Cu)	Aço zincado
D1 - Passarinhos	Pb, Cu, Zn, Fe, Ca, Al	Latão com alto teor de Pb (?)
E1 - Chave lata canto inf. dir.	Fe (Cu, Zn, Ca, Al)	Liga de Ferro / aço
F1 - Ferro de engomar miniatura	Cu, Zn, Fe, (Mn, Ni, Al, Cl, Pb)	Latão
G1 - Lata baixa (lado esq.)	Fe, Sn, (Al, Cl, Mn, Ni, Cu, Pb)	Folha-de-flandres
H1 - Peça pequena em cima do ferro de engomar miniatura	Fe, Ni, (Al, Zn, Mn, Pb)	Liga de Ferro
I2 - Tampa/casquilho – vidro	Pb, K	Vidro de chumbo
I3 - Tampa/casquilho – argola	Ni, Cu	Cuproníquel
I4 - Tampa/casquilho – tubo fino	As, Ca, Fe, Cu, Zn, Al, (Cl, Mn)	Liga de Arsénio
I5 - Tampa/casquilho – tampa	Zn, Cu, (Cl, Ca)	Latão
I6 - Tampa/casquilho – bolinhas na tampa	Pb	Chumbo
J1 - Aros óculos metálicos	(Al, Fe, Ca, Ba, Cu, Zn) Mau sinal	Liga de Alumínio

K1 - Cadeado, arco	<b>Fe</b> , Ni, (Cu, Zn, As, Al)	Liga de Ferro
L2 - Argola em cima da lâmpada	Cu, Zn, (Fe, Al)	Latão
M1 - Tampa lata baixa lado dir.	<b>Fe</b> , (Al, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn)	Folha-de-flandres
N1 - Torquês	<b>Fe</b> , (Al, Cu, Zn, Ca)	Liga de Ferro
O1a/d - Tampa (saliências) O1b/c - Tampa (centro)	<b>Pb</b> <b>Mn</b> , Pb, (As), Zn, Al	Liga de Chumbo ?
P - Tampa frasco alto	<b>Fe</b> , Sn, (Cu, Al, Ca)	Liga de Ferro
Q - Elemento eléctrico	Cu, Zn, Pb, F, Sn	Latão
R1 R2	Fe (Cu, Al, Mn) Zn, Fe, Cu, Al Mau sinal	Liga de Ferro Latão ?
Latas redondas (produtos de corrosão)	óxidos de ferro	Liga de Ferro
Tampa frasco por baixo dos óculos (produtos de corrosão)	Cu	Liga de Cobre

Nota: a negrito elementos maioritários e entre () elementos minoritários.

Tabela 5: Ligas metálicas presentes em Caixa de Alumínio (Lagostins)

Objecto	Resultados XRF	Material
A - Tubo secção hexagonal canto sup. dir.	<b>Fe</b> , Cu, Zn, (Al, Ni, Ca, K)	Liga de Ferro
B - Tampa de gás	<b>Cu, Zn</b> , Fe, (Pb, Al, Ca)	Latão
C - Elemento limite esq.	<b>Zn</b> , Pb, Cr, Fe, (Al, Ca)	Liga de Zinco
D - Prego	<b>Fe</b> , (Ni, Cu, Zn, Ca, Al, Mn)	Liga de Ferro
E1 - Fio metálico	<b>Cu</b> , Ni, Fe, Al, Ti, Zn, Ca, Mn	Liga de Cobre
E2 - Placa	Fe, Ca, Zn, Al, Ti, (Ni, Cl)	?
F - Ponta de soldar	<b>Pb</b> , Cu, Fe, Sn, (Al, Ti)	Liga de Chumbo
G - Forma em forma de flor	<b>Fe</b> , Al, Ca, Cu, Zn	Liga de Ferro
H2 - Elemento metálico centro	<b>Fe</b> , Al, Ca, Cu, Zn	Liga de Ferro
I - Prego colado à garrafa canto inf. esq.	<b>Fe</b> , (Cl, Ca, Cu, Zn, Ni, Cr)	Liga de Ferro
J - Passador do leite	<b>Fe, Al, Cu, Zn</b> (Mn, Ca, Pb)	Liga de Alumínio
K - Rodinha/guizo	<b>Fe</b> , (Cu, Zn, Al, Mn, Pb)	Liga de Ferro
L - Lagostins	<b>Fe</b> , Cu, Zn (Ni, Mn, Ca)	Ferro fundido

Nota: a negrito elementos maioritários e entre () elementos minoritários.

Os resultados obtidos demonstram que o metal predominante nos objectos analisados é o ferro, presente em formas tão diferentes como o ferro fundido nos lagostins, ou como a folha-de-flandres<sup>16</sup> nas latas. Esta predominância é especialmente visível em *Caixa de Alumínio (Lagostins)*, pois em *Caixa de Alumínio (Óculos)* também se identificaram bastantes componentes em latão. Verifica-se igualmente que existe uma grande diversidade de ligas metálicas presentes em cada peça, o que acontece não só pela mistura de objectos existente, mas porque cada objecto é muitas vezes constituído por diferentes materiais, como é exemplo o casquilho em *Caixa de Alumínio (Óculos)* que contém partes em diferentes ligas metálicas<sup>17</sup>. Ao nível da conservação, esta coexistência de metais diferentes pode ser perigosa e ter como consequência a corrosão galvânica de alguns dos componentes metálicos<sup>18</sup>. Nas peças em estudo, e dentro das limitações do diagnóstico realizado, não se observou nenhum caso de corrosão galvânica evidente. Para este facto, terá contribuído a tinta de alumínio utilizada que, para além de constituir uma barreira física que isola todos os

<sup>16</sup> Folha de aço de baixo teor de carbono revestida num dos lados (o interior) com estanho, muito utilizado nas latas de conserva.

<sup>17</sup> Esta característica faz sentido nos elementos eléctricos devido à necessidade de diferentes condutividades.

<sup>18</sup> Na corrosão galvânica a região catódica e a região anódica localizam-se em metais diferentes, nestes casos, a corrosão do metal mais activo (com menor potencial de redução ou mais abaixo nas séries galvânicas) é acelerada em relação à sua taxa de corrosão normal, enquanto que a corrosão do metal menos activo, ou mais nobre, é reduzida ou mesmo bloqueada.

elementos (pois a parte orgânica é não condutora<sup>19</sup>), poderá ainda ter desempenhado alguma protecção galvânica desejável uma vez que na sua composição está maioritariamente presente o Al (conforme discutido acima), metal com potencial de redução muito baixo e que, portanto, é oxidado preferencialmente em relação aos metais subjacentes. É ainda de notar que a maioria dos pontos de contacto entre os objectos tem adesivo a uni-los, o que funciona igualmente como isolante entre os metais.

O principal problema verificado em ambas as peças foi a corrosão dos elementos em ligas de ferro, observando-se várias áreas com produtos de oxidação (ferrugem) que atravessaram a camada pictórica. A observação com lupa binocular permitiu ver com maior pormenor a morfologia destes produtos de corrosão, reconhecendo-se em algumas zonas o fenómeno de “iron sweating”, por norma associado a contaminações com cloretos e descrito na introdução, Figura 18.

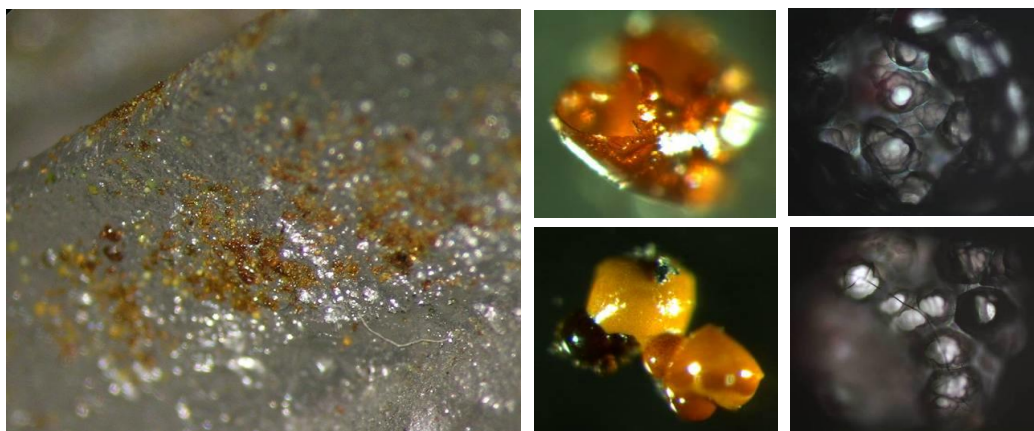


Figura 18: “Iron sweating” a diferentes escalas.

Os produtos de corrosão do ferro (locais de amostragem em Anexo IV) foram caracterizados através de microespectroscopia Raman e FTIR, identificando-se em ambas as obras goetite ( $\alpha$ -FeOOH) e, em algumas das amostras recolhidas das zonas com “iron sweating”, akaganeite ( $\beta$ -FeOOH). Alguns dos espectros obtidos apresentam bandas características da hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), no entanto, estas devem-se provavelmente à formação de hematite a partir da goetite e da magnetite devido à intensidade do laser durante as análises<sup>20</sup>, uma vez que a hematite só se forma a temperaturas elevadas (300°C) [36].

Na Figura 19 são apresentados dois espectros representativos dos produtos de corrosão encontrados nos objectos em ferro de *Caixa de Alumínio (Lagostins)*. Os restantes espectros encontram-se em Anexo X.

<sup>19</sup> A não condutividade da tinta nas duas peças foi confirmada através de um multímetro.

<sup>20</sup> Esta ocorrência é bastante comum uma vez que a maioria dos óxidos e oxihidróxidos de ferro são fracos difusores de luz e tornam necessário o uso de potências mais elevadas para a obtenção de espectros.

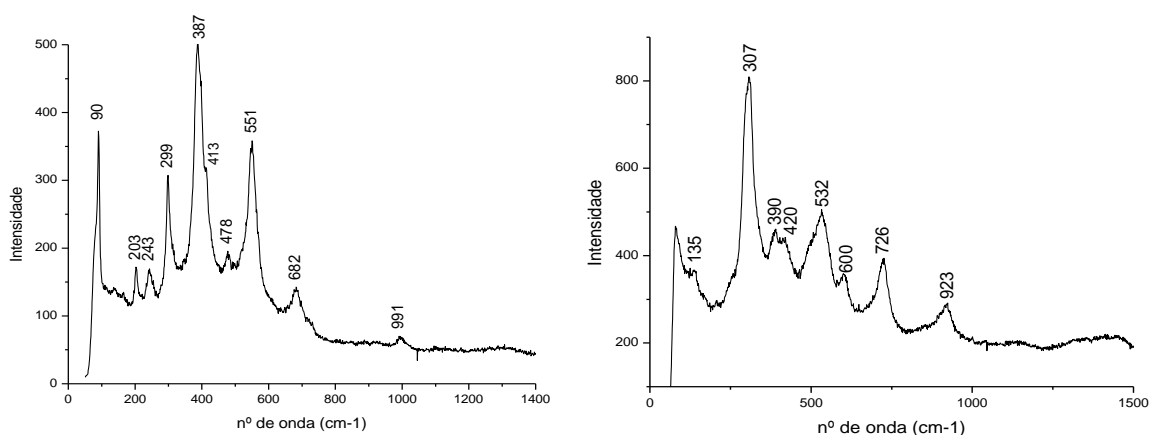


Figura 19: Espectros Raman dos produtos de corrosão dos ferros em *Caixa de Alumínio (Lagostins)*. À esquerda uma amostra retirada de um dos lagostins identificada como goetite e à direita uma amostra de "iron sweating" retirada da chave inglesa identificada como akaganeite.

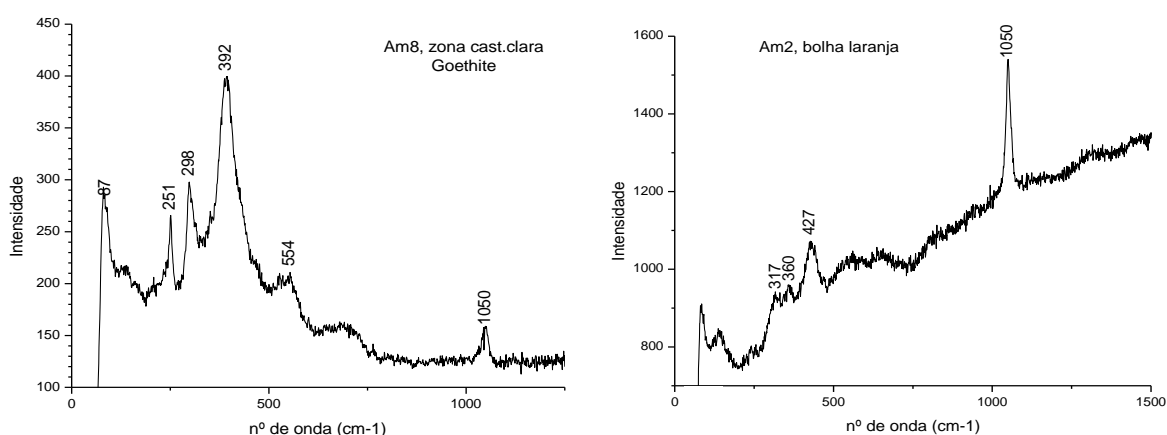


Figura 20: Espectros Raman dos produtos de corrosão encontrados na lata por baixo dos óculos em nitrato de celulose em *Caixa de Alumínio (Óculos)*. À esquerda são visíveis bandas características da goetite e uma banda a 1050cm<sup>-1</sup> atribuída aos nitratos. No espectro à direita é visível a mesma banda.

No espectro do lado esquerdo identifica-se claramente  $\alpha$ -FeOOH, através das bandas a 203, 243, 299, 387, 413, 551, 682 e 991cm<sup>-1</sup>, com diferenças <5cm<sup>-1</sup> das referenciadas na literatura [36] [37] [38]. No espectro do lado direito, de uma das bolhas do "iron sweating", é possível identificar bandas atribuídas a  $\beta$ -FeOOH, a cerca de 307, 390, 532 e 726 cm<sup>-1</sup> [38] [39] [40], apesar de para este oxihidróxido de ferro, o consenso na bibliografia em relação à localização das principais bandas ser menor que para  $\alpha$ -FeOOH ou  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença deste oxihidróxido de ferro comprova uma acentuada contaminação com cloretos e é bastante preocupante pois indicia uma corrosão activa. Os cloretos estão provavelmente associados à utilização do adesivo à base de policloropreno. Foi realizado um teste de Oddy<sup>21</sup> a este adesivo e os resultados preliminares estão de acordo com esta hipótese.

Na obra *Caixa de Alumínio (Óculos)*, o principal produto de oxidação identificado foi também  $\alpha$ -FeOOH, alguns dos espectros obtidos apresentam adicionalmente uma banda a ~1050cm<sup>-1</sup>, atribuída à distensão N-O dos grupos nitrato [41] [42] [43], Figura 20 e Anexo X. Esta banda aparece nas amostras retiradas dos elementos junto aos óculos em nitrato de celulose. Os produtos de degradação do polímero, nomeadamente o NO<sub>2</sub><sup>•</sup> e o HNO<sub>3</sub>, são oxidantes poderosos e contribuíram para a corrosão dos metais na proximidade, Figura 21.

<sup>21</sup> Placas de prata foram colocadas em tubos de ensaio com e sem o respectivo adesivo e H<sub>2</sub>O e mantidas a 60°C durante 30 dias.

A tampa de cobre, localizada também por baixo dos mesmos óculos, foi o outro problema grave encontrado nos elementos metálicos, apresentando-se completamente coberta por produtos de corrosão de cor verde, Figura 22 à esquerda. Os espectros de infravermelho e Raman obtidos demonstram igualmente a presença de nitratos através de uma banda a  $1050-1040\text{ cm}^{-1}$ , Figura 22 à direita. Os restantes picos do espectro Raman, a  $1431, 1320, 720, 495, 404, 259$  e  $270\text{ cm}^{-1}$  permitiram identificar o nitrato básico de cobre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  (gerhardtite) [42] [43]. Como já referido, a relação entre o cobre e o nitrato de celulose é especialmente problemática. Para além do metal catalisar a degradação do polímero, o próprio metal também é especialmente sensível aos produtos de degradação do polímero pois é solúvel em ácidos oxidantes como é o caso do ácido nítrico. Segundo Stambolov [44], o ácido nítrico concentrado oxida o cobre formando óxido de cobre (II), que reage com o ácido para formar o sal correspondente (nitrito  $-\text{NO}_2^-$ ), que vai por sua vez acelerar a dissolução do cobre. Na presença de oxigénio ou outros agentes oxidantes (como o  $\text{Fe}^{3+}$ ) o cobre também é susceptível de ser atacado pelos ácidos não-oxidantes, como o ácido acético ou o ácido clorídrico [44] que, no caso da peça em questão, podem-se formar a partir dos produtos de degradação da madeira ou do adesivo de cloroprenos, respectivamente. No entanto, nos espectros obtidos, não se observaram bandas que pudessem ser atribuídas a outros produtos de corrosão que não o nitrato de cobre. Acrescente-se que os nitratos formam com os metais, incluindo o cobre, sais solúveis e, deste modo, pouco protectores.



Figura 21: Caixa de Alumínio (Óculos), vista da zona dos óculos em nitrato de celulose após a sua remoção.

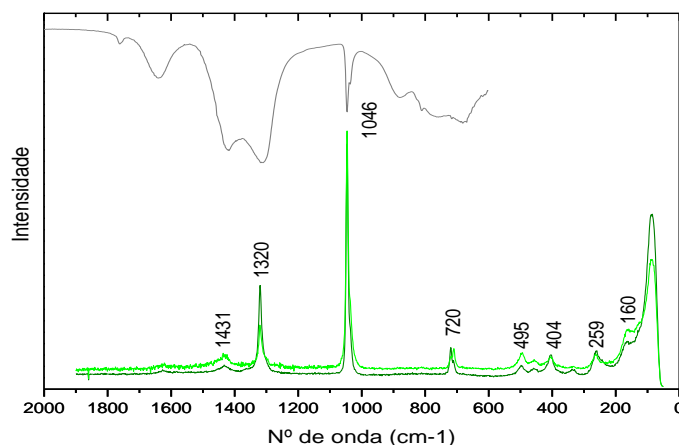
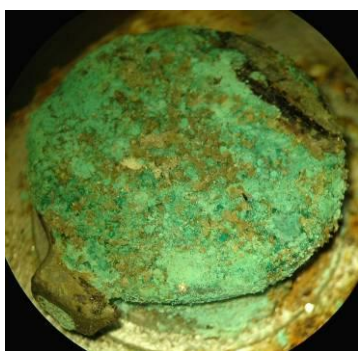


Figura 22: À esquerda pormenor da tampa em cobre coberta por produtos de corrosão e à direita os respectivos espectros. A verde espectros Raman e a cinzento espectro FTIR.

Dos restantes elementos em ligas metálicas, apenas o elemento de abertura da lata em aço zincado (*Caixa de Alumínio (Óculos)*) apresentava alterações visíveis – pequenos pontos brancos sobre a camada de tinta. Apesar do óxido de zinco ser bastante estável e até exercer uma função protectora, a presença de contaminantes pode originar produtos de oxidação menos benignos e estimular a corrosão do metal. Ácidos orgânicos e os iões  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{NO}_x$ , são alguns dos compostos que podem atacar o Zn [22], no entanto, não se determinou qual o produto e corrosão que estaria a ser formado.

Os outros elementos em metal não apresentavam sinais visíveis de corrosão ou outro tipo de deterioração.

Em relação ao estado de conservação dos elementos em metal, é importante lembrar que, muitos deles já estariam com problemas de conservação aquando da realização das obras uma vez que a autora utilizou objectos já “velhos”. Em relação à ferrugem, por exemplo, Lourdes Castro admitiu que “muitas das coisas já tinham ferrugem” [7].

## **2.6. Análise geral do estado de conservação**

A diversidade de materiais empregue nestas duas obras originou vários problemas de conservação, muitos deles interligados. Do exposto acima, pode concluir-se que os principais problemas detectados surgiram não só da utilização de materiais pouco estáveis mas, principalmente, da junção de materiais incompatíveis, originando o que podemos apelidar de “misturas perigosas”. Destas, a mais visível foi sem dúvida a dos óculos em nitrato de celulose com os elementos em liga de cobre e ferro. Por um lado, o polímero ao degradar-se libertava  $\text{NO}_2^*$  e  $\text{HNO}_3$  que contribuíam directamente para a oxidação dos metais circundantes; por outro lado, o  $\text{Cu}^{2+}$  da tampa de cobre por baixo dos óculos catalisava as reacções de foto-oxidação do polímero, acelerando a sua decomposição. A outra mistura que pode catalisar a degradação da obra é o uso do adesivo de policloropreno com as ligas de ferro – ao degradar-se, o adesivo pode libertar iões cloro que impossibilitam a formação de camadas estáveis de oxidação nos ferros, mantendo assim a corrosão activa. De um ponto de vista macroscópico, podemos dizer que estes fenómenos se manifestaram por uma deterioração irreversível dos óculos e pelo aparecimento de várias áreas com produtos de oxidação (ferrugem e nitratos de cobre) que atravessaram e destacaram a camada pictórica afectando gravemente a leitura da obra, pois a sua cor contrastava fortemente com o prateado monocromático da superfície.

Outros problemas detectados foram: o escurecimento/amarelecimento dos adesivos (o que punha em evidência as zonas de colagem, quebrando igualmente a uniformidade da obra); elementos soltos devido à perda de flexibilidade e adesão das colas; destacamentos da camada pictórica e lacunas, principalmente nos pontos de colagem entre elementos; excessos de adesivo utilizado em intervenções posteriores; e sujidade superficial. Fotografias de pormenor que documentam as alterações detectadas encontram-se em Anexo II. Dois elementos que se julgavam perdidos foram encontrados no fundo da caixa através das radiografias, Anexo V.

## **3. ESTRATÉGIA DE CONSERVAÇÃO**

### **3.1. Considerações prévias**

Uma intervenção de conservação e restauro implica escolhas em que, inevitavelmente, alguns dos valores do objecto são sacrificados em função de outros, estabelecendo-se compromissos. [45] Isto significa que, para além de um diagnóstico profundo e da compreensão de todos os aspectos materiais envolvidos, é também necessário perceber os aspectos imateriais da obra, as suas significâncias, de forma a avaliar de forma consciente o que deve ser preservado e o que pode ser sacrificado. No entanto, estas escolhas/decisões podem variar consoante as circunstâncias e as pessoas envolvidas, ou seja, uma intervenção de conservação e restauro é uma interpretação e, por

essa razão, implica o risco de ser uma interpretação errada ou anacrónica. [46]. É a consciência destes factos que fundamenta os princípios da intervenção mínima e da reversibilidade. A estes dois princípios Muñoz Viñas, na sua *Teoria Contemporânea da Conservação* [47], acrescenta ainda o princípio da sustentabilidade e defende que no centro das escolhas não estão os objectos mas as pessoas que usufruem ou irão usufruir no futuro desses objectos. Estas escolhas podem ser especialmente difíceis no caso da conservação de arte contemporânea por três razões: a fragilidade e o envelhecimento imprevisível de alguns dos materiais utilizados; o papel dos materiais e do processo de criação na significância da obra (na arte tradicional, normalmente subjugada ao que é representado); a falta de distância histórica para uma interpretação consensual das obras. [48] Neste contexto, a contribuição dos próprios artistas é preciosa para obter informações tanto acerca dos aspectos técnicos e materiais das obras como dos aspectos relativos ao significado. Devem ser consideradas as suas opiniões acerca dos objectivos e consequências das intervenções a realizar sem esquecer, no entanto, que as ideias do artista podem já não ser as mesmas das da altura da produção da obra e que não é uma competência do artista decidir o que deve ou não ser feito em termos de conservação e restauro. [45] [48].

As entrevistas realizadas [6] [7] ajudaram a entender como é que a autora vê o envelhecimento, a conservação e o restauro das suas *Caixas de Alumínio*. Lourdes Castro afirma aceitar o envelhecimento das suas obras, alegando que a maioria dos objectos já não eram novos quando as obras foram criadas e que, portanto, devem seguir o seu ciclo natural. No entanto, diz que as obras devem ir sendo tratadas para que não envelheçam demasiado: “se vão para uma exposição ou se vejo um problema, ponho mais um bocadinho de tinta se alguma parte está a ficar ferrugenta ou ponho um pouco de cola se algum objecto se estiver a soltar”. Existem, portanto, restrições relativas às manifestações desse envelhecimento. Como importa definir o que será um envelhecimento aceitável e um não aceitável, foram pedidos exemplos. Para a autora, aceitável é a perda de brilho da tinta de alumínio que reveste os objectos ou as pequenas concreções de ferrugem sob a camada de tinta; inaceitável é ver-se ferrugem. A autora refere que a ferrugem dá às peças um “aspecto de ruína”.

Em relação aos cenários de intervenção apresentados, a autora não se mostrou muito confortável com a hipótese de desmontagem das caixas, demonstrando algum receio com os riscos envolvidos. De facto, esse foi o único motivo apresentado: o medo de que acontecesse algum acidente durante o processo, pois estas obras são especialmente fundas, e de que, no fim da intervenção, não apresentassem o mesmo aspecto: “Desmontando, com certeza que depois seria colado tudo muito bem e eu prefiro quando se vê ainda um pouco de cola, gosto das irregularidades” [7]; nunca foi referida nenhuma preocupação com uma eventual perda de autenticidade. Pelo contrário, mostrou-se completamente confortável com a hipótese de repintar totalmente a obra. Relativamente à substituição dos óculos, inicialmente Lourdes Castro sugeriu a substituição por uns outros óculos desde que parecidos mas, quando confrontada com a hipótese de se realizar um molde e substituir por uma réplica, não mostrou qualquer objecção.

### **3.2. Intervenção**

Com base no diagnóstico realizado foram definidos os seguintes objectivos gerais:

- Substituir os óculos de nitrato de celulose em *Caixa de Alumínio (Óculos)* – irrecuperáveis e fonte de problemas para os outros objectos da obra;
- Eliminar os produtos de corrosão e proteger os metais;
- Eliminar/controlar as origens dos problemas: potenciais contaminantes, humidade, oxigénio;
- Re-aderir elementos soltos;
- Re-pintar zonas de lacuna.

De acordo com estes objectivos foram consideradas várias opções de intervenção. Estas foram avaliadas tendo em conta todos os factores descritos acima, escolhendo-se as seguintes opções:

- Remover os óculos em nitrato de celulose e substituí-los por uma réplica em Araldite 2020, realizada a partir de uma digitalização e impressão 3D dos óculos originais. Este procedimento inovador encontra-se descrito detalhadamente no Anexo XI. A substituição dos óculos era inevitável dado o estado do material original e o perigo que este acarretava para os restantes objectos. Esta substituição apresentava-se particularmente delicada em termos éticos uma vez que estes óculos têm um papel de destaque na obra, não são apenas um dos muitos objectos do conjunto, são um dos dois pares de “óculos” que dão o nome à obra. Para decidir por o que é que eles deviam ser substituídos era fundamental entender o que é que era mais significativo nestes óculos: a sua história, função ou forma? Do estudo da Obra de Lourdes Castro e das entrevistas realizadas, ficou claro que na base da escolha dos objectos para a construção de cada obra estão as suas características formais, ou como a própria autora especifica, “o contorno” [7]. Por esta razão, na impossibilidade de preservar o objecto original, optou-se por preservar “o contorno” original. A digitalização 3D a laser foi o método escolhido por permitir captar esse contorno até um nível de pormenor muito alto (apesar de neste caso, dada a transparência de algumas zonas do material original, também se verificarem algumas limitações<sup>22</sup>) e não implicar qualquer contacto físico com o objecto original, o que se revelou muito vantajoso, dada a extrema fragilidade do mesmo. A escolha do material de substituição teve em conta os seguintes aspectos: ser estável em termos químicos e compatível com os restantes materiais da peça; ser tecnicamente possível de trabalhar através do enchimento de moldes; ter uma textura semelhante para que fosse verosímil enquanto substituição (a cor não era condicionante uma vez que iria ser revestido por tinta). Optou-se assim por utilizar um plástico e, de entre os polímeros existentes, uma resina epóxida bisfenol A, por estas catalisarem quimicamente (podendo ser vertidas à temperatura ambiente para o interior de molde) e porque, como são muito utilizadas no restauro de cerâmica e vidro, o seu comportamento e envelhecimento já se encontrar estudado. O principal problema destas resinas é a sua tendência para amarelecem, devido à formação de estruturas conjugadas na parte do bisfenol A e não devido à formação de grupos carbonilo como consequência da degradação do polímero [49]. Como o amarelecimento não era um factor problemático neste caso, pois os óculos iriam ser pintados, dentro do leque das resinas consideradas melhores para a conservação e restauro, optou-se pela resina com melhor envelhecimento mecânico, Araldite 2020 [50].
- Não desmontar as obras, tratando parcialmente os objectos a que se tem acesso e apostar numa correcta manutenção e rigorosa monitorização das evoluções. A desmontagem das obras

---

<sup>22</sup> Estas limitações fizeram com que no recente projecto da Tate de documentação das esculturas de Naum Gabo realizadas nos primeiros plásticos, se esteja a utilizar esta técnica em conjunto com a fotogrametria e o *touch probe sensing* [51].



acarretaria grandes riscos para a sua integridade física pois os elementos estão fortemente colados uns aos outros (muitos deles com um resina epóxida) e alguns são bastante frágeis (por exemplo, a lâmpada presente em *Caixa de Alumínio (Óculos)*). Para além deste aspecto técnico, julga-se que dada a natureza destas obras, desmontá-las seria remover grande parte da “mão do artista” afectando assim também a sua integridade imaterial. No entanto, esta opção tem como consequência limitações no que respeita ao tratamento das peças, não permitindo fornecer garantias relativas à estabilização de todos os processos de degradação detectados. (o que implicaria realizar um tratamento “objecto a objecto” e remover todo o adesivo de policloroprenos).

- Tratar os elementos em metal com problemas de corrosão da seguinte forma:

Ligas de ferro: eliminação da ferrugem das áreas afectadas mecanicamente e estabilização das superfícies com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) a 5% e pH=1. O ácido fosfórico ajuda a remover os sais existentes e forma uma camada passivante de fósforo sobre o ferro, que tem a vantagem de ser cinzenta (facilitando depois as reintegrações). Durante a intervenção percebeu-se que a utilização de uma solução de ácido oxálico e EDTA na remoção dos produtos de corrosão e de uma mistura de ácido de tânico (5%) e ácido fosfórico (5%) com pH c.1 na passivação dos mesmos optimizava o processo.

Ligas de cobre: limpar mecanicamente os produtos de corrosão e aplicar um inibidor de corrosão e uma camada de protecção, benzotriazol e uma resina respectivamente.

- Utilizar uma tinta (ou uma combinação de tintas/camadas de protecção) rica em zinco e com características semelhantes à original.

### 3.3. Manutenção

Tendo em conta que na origem de todos os problemas detectados está a oxidação dos diferentes materiais, as obras deveriam, idealmente, ser mantidas em ambientes livres de oxigénio. Isto implica colocar as obras em ambientes fechados o que é especialmente arriscado dadas as “misturas perigosas” anteriormente apresentadas, pois promoveria a acumulação de produtos de reacção nocivos. Deste modo, teriam de ser desenvolvidas caixas específicas para o acondicionamento (e eventualmente exibição<sup>23</sup>) destas obras que garantissem a renovação do ar ou a absorção dos poluentes e, simultaneamente, permitissem recolher e analisar os produtos extraídos do interior de forma a detectar alterações nos materiais. No presente, e enquanto tais caixas não forem desenvolvidas, aconselha-se a manutenção das obras num local ventilado de forma a evitar este efeito.

A humidade é, para além do oxigénio, o outro agente que contribui para as alterações observadas. As condições óptimas para os metais são abaixo de 30% de HR, no entanto, estes valores são incompatíveis com os materiais orgânicos também presentes nas obras. Para os últimos considera-se usualmente desejável uma HR por volta dos 50%.

A monitorização do estado de conservação das obras após o tratamento assume extrema importância; serão necessárias reavaliações periódicas do estado de conservação, de forma a detectar precocemente alterações e considerar eventuais intervenções mais drásticas. Estas avaliações deverão ser feitas não só em termos macroscópicos mas também em termos microscópicos.

---

<sup>23</sup> Embora não lhe agrade muito, a autora não põe de lado a exibição das suas obras dentro de caixas [5] [6].

## 4. CONCLUSÃO

O caso de estudo apresentado ilustra algumas das dificuldades normalmente apontadas à conservação e restauro de arte contemporânea, nomeadamente, a instabilidade de alguns dos materiais utilizados, a mistura de materiais incompatíveis e a dificuldade em definir os valores principais a preservar. No entanto, também contou com o privilégio de poder contactar com a artista e poder obter informações e opiniões directamente da autora da obra. Neste contexto, o diálogo estabelecido entre o Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro, a artista e a responsável pela colecção da Caixa Geral de Depósitos foi importante para o desenvolvimento do trabalho.

A identificação dos materiais presentes foi fundamental para perceber e avaliar os problemas de conservação observados, de onde se destacavam a decomposição de uns óculos em nitrato de celulose e a corrosão de alguns elementos em metal. No diagnóstico realizado percebeu-se que estes problemas resultavam não só da utilização de alguns materiais pouco duradouros mas, principalmente, da mistura de materiais incompatíveis como o cobre com o nitrato de celulose e ligas de ferro com um adesivo de policloropreno.

A caracterização dos plásticos foi especialmente importante pois, com base no conhecimento actual, conseguem-se estabelecer previsões sobre o envelhecimento destes polímeros. Com excepção do nitrato de celulose, os plásticos identificados não costumam ser muito problemáticos mas será importante vigiá-los atentamente pois poderão surgir evoluções inesperadas resultantes do contexto em que se inserem, pois podem verificar-se outras 'misturas perigosas' não detectadas. Uma avaliação regular do estado de conservação das obras por alguém especializado é portanto indispensável. Tendo em conta que estas obras pertencem a uma colecção, é de notar que esta abordagem é igualmente importante para as restantes obras.

Alerte-se para o facto de o nitrato de celulose ser perigoso não só para a obra mas para o espaço expositivo ou de reserva, uma vez que é um material com elevada inflamabilidade e capacidade de iniciar mecanismos explosivos.

Outras propostas para trabalhos futuros que se julgam interessantes são o desenvolvimento de caixas de acondicionamento que garantam condições ideais para a conservação destes objectos, nomeadamente ausência de oxigénio, controlo da humidade e extracção de produtos de reacção nocivos para os materiais, e a realização de um workshop com a própria artista de forma a registar o processo de construção destas Caixas para a eventualidade de um dia ser necessário reconstruí-las.

## REFERÊNCIAS

- [1] Restany, P., "Lourdes Castro: A presença da ausência" (1965) in *Além da Sombra*, catálogo da exposição (Lisboa, Centro de Arte Moderna), Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1992), 36-38.
- [2] Freitas, M. H., "O Duplo do Mundo" in *Além da Sombra*, catálogo da exposição (Lisboa, Centro de Arte Moderna), Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1992), 45-47.
- [3] Candeias, A. F., "A Revista KWY" in *KWY Paris 1958-1968*, catálogo da exposição (Lisboa, Centro Cultural de Belém), coord. Accialiuli, M., Assírio & Alvim, Lisboa (2001), 87-101.
- [4] Leal, J. C., *Lourdes Castro*, in <http://www.camjap.gulbenkian.pt/l1/ar%7BD2B27546-03B0-4185-A5F8-0B5ACC3E203C%7D/c%7Bdde28b57-c318-4569-bfde-009e4b96e3cb%7D/m1/T1.aspx> (acedido pela última vez em 15/09/2009)

- [5] Macedo, R. A., *Desafios da Arte Contemporânea à Conservação e Restauro - Documentar a Arte Portuguesa dos Anos 60/70*, dissertação de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa (2008).
- [6] Castro, L., Entrevista presencial, 19 de Junho de 2009
- [7] Castro, L., Entrevista telefónica, 5 de Maio de 2009
- [8] França, J.A., texto Exposição Paris 1963, in *Além da Sombra*, catálogo da exposição (Lisboa, Centro de Arte Moderna), Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1992), 34.
- [9] Shashoua, Y., *Conservation of Plastics – materials science, degradation and preservation*, Elsevier – Butterworth-Heinemann (2008).
- [10] Ranby, B. e Rabeck, J.F., *Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers*, Wiley & Sons, London (1975).
- [11] McNeill, I. C., “Fundamental Aspects of Polymer Degradation”, in *Polymers in Conservation*, ed. N. S. Allen, Edge e C. V. Horie, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992), 14-31.
- [12] Wiles, D. M., “Changes in Polymeric Materials with Time”, in *Saving the 20<sup>th</sup> Century: the Conservation of Modern Materials, Ottawa, 1991: proceedings*, ed. D. Grattan, Canadian Conservation Institute, Ottawa (1993), 105-112.
- [13] Blank, S., “An introduction to plastics and rubbers in collections”, *Studies in Conservation*, **35** (1990), 53-63.
- [14] Quye, A. e Williamson, C. (ed.), *Plastics - Collecting and Conserving*, NMS Publishing Ltd., Edinburgh (1999).
- [15] Williams, R. S., “Care of plastics: malignant plastics”, *WAAC Newsletter*, **24** (1) (2002).
- [16] Selwitz, C., *Cellulose Nitrate in Conservation*, The Getty conservation Institute (1988).
- [17] Phillips, L., “Thermal Decomposition of Organic Nitrates”, *Nature*, **165**, (1950), 564.
- [18] Derrick, M., Stulik, D., Ordonez, E., “Deterioration of cellulose nitrate sculptures made by Gabo and Pevsner” in *Saving the Twentieth Century: the Conservation of Modern Materials, Ottawa, 1991: proceedings*, ed. D. Grattan, Canadian Conservation Institute, Ottawa (1993), 169-182.
- [19] Stewart, R., Littlejohn D., Pethrick, A., Tennen, N. e Quye, A., “Degradation studies of cellulose nitrate plastics”, in *From Marble to Chocolate - The Conservation of Modern Sculpture*, ed. J. Heuman, Archetype Publications, London (1995), 93-97.
- [20] Stewart, R., Littlejohn D., Pethrick, A., Tennen, N. e Quye, A., “The use of accelerated ageing tests for studying the degradation of cellulose nitrate” in *Preprints of the 11<sup>th</sup> ICOM-CC Triennial Meeting, Edinburgh, 1-6 September 1996*, ed. J. Bridgland, James&James Ltd., London (1996), 967-970.
- [21] Smith, W.F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais* (tradução de M.E. Rosa, M.A. Fortes, L. Guerra-Rosa, M. F. Vaz), McGraw-Hill de Portugal, Lisboa (1998), p. 707-753.
- [22] Selwyn, L., *Metals and Corrosion – A Handbook for the Conservation Professional*, Canadian Conservation Institute, Ottawa (2004).
- [23] Samie, F., Tidblad, J., Kucera, V. e Leygraf, C., “Atmospheric corrosion effects of HNO<sub>3</sub> – comparison of laboratory-exposed copper, zinc and carbon steel”, *Atmospheric Environment*, **41** (2007), 4888-4896.
- [24] Smithells, C.J.(edição), *Metals Reference Book*, 5ª ed., Butterworths, Londres e Boston (1976).
- [25] Comyn, J., *Adhesion Science*, The Royal society of Chemistry, Cambridge (1997).
- [26] Arjunan, V., Subramanian, S., Mohan, S., “Vibrational spectroscopy studies on trans-1,4-polychloroprene” in *Turk J Chem*, **27** (2003), 423-431.
- [27] Celina, M., Wise, J., Ottesen, D., Gillen, K. e Clought, R., “Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene”, *Polymer Degradation and Stability*, **68** (2000), 171-184.
- [28] Delor, F., Lacoste, J., Lemaire, J., Barrois-Oudin, N. e Cardinet, C., “Photo- and thermal ageing of polychloroprene: effect of carbon black and crosslinking”, *Polymer Degradation and Stability*, **53** (1996), 361-369.
- [29] Freitas, A., Vidotti, G., Rubira, A., Muniz, E., “Polychloroprene degradation by a Photo-Fenton process”, *Polymer Degradation and Stability*, **87** (2005), 425-432.
- [30] Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society for Paint Technology, *Infrared Spectroscopy – Its use in the coatings industry*, Federations of Societies for Paint Technology, Philadelphia (1969).
- [31] Down, J. L., “A literature review of cyanoacrylate adhesives”, *Reviews in Conservation*, **2** (2001), 35-38.
- [32] Shashoua, Y., “Degradation of Cellulose Nitrate Adhesive”, *Studies in Conservation*, **37** (1992), 113-119.
- [33] van Oosten, T., Aten, A., “Life long guaranteed: the effect of accelerated ageing on tupperware objects made of polyethylene” in *Preprints of the 11<sup>th</sup> ICOM-CC Triennial Meeting, Edinburgh, 1-6 September 1996*, ed. J. Bridgland, James&James Ltd., London (1996), 971-977.

- [34] Costa, L., Montelera, L., Camino, G., Weil, E. e Pearce, E., "Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins", *Polymer Degradation and stability*, **56** (1997), 23-25.
- [35] Mailhot, B., "Polystyrene Photooxidation. 1. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelenghts", *Macromolecules*, **25** (1992), 4119-4126.
- [36] Faria, D. L. A., Silva, S. V. e Oliveira, M. T., "Raman Microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides", *Journal of Raman Spectroscopy*, **28** (1997), 873-878.
- [37] Bouchard M. e Smith D.C., "Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass", *Spectrochimica Acta Part A*, **59** (2003), 2247-2266.
- [38] Oh, S.J., Cook, D.C. e Townsend, H.E., "Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel", *Hyperfine Interact.*, **112** (1998) 59-65.
- [39] Reguer, S., Neff, D., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., "Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products", in *Journal of Raman Spectrosc.* (2007) **38**, 389–397
- [40] Ramazeilles, C., Refait, P. "On the formation of b-FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments", *Corrosion Science*, **49** (2007), 844-857.
- [41] Sharma, S.K., "Raman study of ferric nitrate crystalline and variably hydrated liquids", *The Journal of Chemical Physics*, **61**, nº5, (1974), 1748-1754.
- [42] Pereira, D., Faria, L., Constantino, V., "Cu<sup>II</sup> Hydroxy Salts: Characterization of Layered Compounds by Vibrational spectroscopy", *J. Braz. Chem. Soc.*, **17** (2006) 1651-1657.
- [43] Hayez, V., Costa, V., Guillaume, J., Terryn, H., Hubin, Annick, "Micro Raman spectroscopy used for the study of corrosion products on copper alloys: study of the chemical composition of artificial patinas used for restoration purposes", *The Analyst* (2005).
- [44] Stambolov, T., *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of arts*, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam (1985).
- [45] van de Vall, R., "Painful decisions: philosophical considerations on a decision-making model" in *Modern art: who cares?*, ed. I. Hummelen e D. Sillé, Archetype Publications Ltd., London (2005), 196-200.
- [46] van de Wetering, E., "Conservation-restoration ethics and the problem of modern art" in *Modern art: who cares?*, ed. I. Hummelen e D. Sillé, Archetype Publications Ltd., London (2005), 247-249.
- [47] Viñas, S. M., *Contemporary Theory of Conservation*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2005).
- [48] van Wegen, D. H., "Between fetish and score: the position of the curator of contemporary art" in *Modern art: who cares?*, ed. I. Hummelen e D. Sillé, Archetype Publications Ltd., London (2005), 201-209.
- [49] Down, J.L., "Review of CCI research on epoxy resin adhesives for glass conservation", *Reviews in Conservation*, **2** (2001), 39-46.
- [50] Coutinho, I., Ramos, A.M. e Lima, A., "Studies on degradation of epoxy resins used for conservation of glass", Proceedings of the conference "Holding it all together; ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation", Archetype Publications (in press).
- [51] Morgan, L., Heuman, J., Pullen, D., Robson, S., "Exploring photogrammetry and laser scanning of plastic sculptures" in *Plastics: Looking at the Future, Learning from the Past*, ed. B. Keneghan e L. Egan, Archetype Publications Ltd., London (2008).