



Inês Filipa Moreira Soares

Licenciada em Conservação e Restauro

**Identificação de objectos em plástico por DRIFT *in situ* -
Um contributo para as ciências da conservação e
para a história da tecnologia dos plásticos em Portugal**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e
Restauro, Especialização em Ciências da Conservação

Orientador: Professora Doutora Joana Lia Antunes Ferreira,
Professora Auxiliar,
Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade
NOVA de Lisboa

Co-orientador: Professora Doutora Susana França de Sá
Professora Auxiliar Convidada,
Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade
NOVA de Lisboa

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

Inês Filipa Moreira Soares

Licenciada em Conservação e Restauro

**Identificação de objectos em plástico por DRIFT *in situ* -
Um contributo para as ciências da conservação e
para a história da tecnologia dos plásticos em Portugal**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e
Restauro, Especialização em Ciências da Conservação

Orientador: Professora Doutora Joana Lia Antunes Ferreira

Co-orientadores: Professora Doutora Susana França de Sá

Setembro, 2018

Identificação de objectos em plástico por DRIFT *in situ* - Um contributo para as ciências da conservação e para a história da tecnologia dos plásticos em Portugal

Copyright © Inês Filipa Moreira Soares, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

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

De coração cheio, é para ti, avó,

Agradecimentos

Começo por agradecer às minhas orientadoras, Professora Joana Lia Ferreira e Professora Susana Sá, o grande desafio que me puseram em mãos, este trabalho foi, de facto, dos mais prazerosos que realizei até hoje e do qual estou muito orgulhosa.

Um muito obrigada a Isabel Florentino a oportunidade de estudar a sua colecção e à Professora Elvira Callapez pela cooperação neste trabalho e pela minha inclusão no projecto *O Triunfo da Baquelite - Contributos para uma História dos Plásticos em Portugal*, impulsionando, ainda mais, o meu fascínio pelos plásticos e permitindo, adicionalmente, a realização de um trabalho meticuloso articulado com a história dos plásticos em Portugal. Agradeço também à Fundação para a Ciência e Tecnologia, que, através do seu financiamento proporcionou a apresentação desta investigação em 3 conferências internacionais.

Agradeço ainda aos amigos que tive a oportunidade de conhecer durante este percurso, aos que todos os dias me acompanharam e tornaram todo este caminho mais sereno e feliz. Obrigada Sofia, Catarina, Mia e a vocês *aquarianos*, que me acompanharam de perto neste último ano e que me proporcionaram momentos muito felizes - a Márcia com as suas teorias contadas em *fafense*, a pequena Raquel toda festiva que dá as melhores gargalhadas e o Artur que, da mesma forma metafórica, tanto dá conselhos como nos faz rir. Vocês são pessoas espectaculares, obrigada!

A ti Vanessa, um abraço do tamanho do mundo e um obrigada de coração cheio por teres investido o teu tempo em mim, por seres incansavelmente persistente comigo, por nunca teres desistido de mim e teres estado sempre lá para me lembrar o que era realmente importante. Paulinha, obrigada pela tua companhia, força e pelas conversas ao pequeno almoço. A ti também Tati, obrigada pela pessoa carinhosa e sábia que és. Obrigado por serem pessoas extraordinárias, pelos vossos conselhos e por me terem ouvido. Vocês são muito especiais para mim, fazem-me olhar para o mundo de diferentes perspectivas, contudo, com um ponto em comum: fizeram-me acreditar que o mundo é dinâmico e no que depender de mim, tudo é possível.

Um muito obrigada ao meu grande luri, que me acompanhou nesta etapa de mãos dadas e de coração aberto. Obrigada por me teres ouvido e recebido sempre com palavras de amor. Agradeço-te ainda por me teres ensinado a *mudar a lâmpada em vez de casa*. É nestes pequenos-grandes momentos de simplicidade em que mais transpareces a pessoa especial que és.

Finalmente quero agradecer às melhores pessoas do mundo, aquelas que tornaram o meu percurso académico possível, à minha família, aos do coração. Obrigada por me ensinarem a acreditar em mim, a ser persistente e nunca desistir daquilo em que acredito. Acima de tudo, obrigada por terem estado presentes durante toda esta etapa, independentemente das reviravoltas que a vida deu e daqueles que perdemos, que certamente estão muito orgulhosos de tudo o que conseguimos construir. Obrigada.

Resumo

A história dos *plásticos* teve início no século XIX, resultado do grande desenvolvimento da indústria química e do interesse pela criação de novos materiais. Este estudo contribui para a história da indústria dos plásticos em Portugal, através de uma abordagem interdisciplinar que complementa a investigação documental com a caracterização analítica de objectos patrimoniais em plástico, *in situ*, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT).

No âmbito do projecto, *O Triunfo da Baquelite - Contributos para uma História dos Plásticos em Portugal* o presente trabalho estudou a colecção particular de objectos em plástico de Isabel Florentino enquanto testemunhos materiais da história da indústria transformadora dos plásticos em Portugal. Questões como, quais os plásticos mais importantes e os sectores de aplicação em que foram inseridos, foram abordadas, demonstrando a presença dos plásticos no quotidiano do consumidor, entre 1940 e 1980.

Estes materiais trouxeram novos desafios para a conservação e restauro. Desta forma, conhecer a sua natureza química é fundamental, não só devido à instabilidade intrínseca de alguns polímeros, como também, devido à sua possível utilização no passado, por vezes suficiente para levantar inúmeros problemas de preservação. Neste sentido, pela primeira vez, este trabalho desenvolve ainda o estudo da potencialidade da técnica DRIFT, *in situ*, como método alternativo para a caracterização de objectos patrimoniais em plástico. Esta técnica demonstrou um elevado potencial para o estudo destes materiais, mostrando-se muito sensível e versátil. Não requer amostragem, o contacto com o objecto é realizado através de um *o-ring* (sem pressão adicional) e é de rápida aquisição. As condições de aquisição foram optimizadas *in situ* e uma base de dados foi criada para amostras de referência (PE, PP, PVC e PS), com espectros adquiridos por espectroscopia de IV em diferentes modos, permitindo a rápida e eficaz caracterização de objectos patrimoniais em plástico por espectroscopia DRIFT *in situ*.

Palavras chave: indústria Portuguesa dos plásticos; espectroscopia DRIFT *in situ*; FTIR-ATR; polímeros sintéticos

Abstract

The history of plastics began in the 19th century with the great development of the chemical industry and interest for novel materials. This study brings new knowledge to the history of the Portuguese plastics industry through an interdisciplinary approach that complements a documentary research with the analytical characterization of patrimonial objects made of plastic by *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy.

Within the framework of the project, *The Triumph of Bakelite - Contributions for a History of Plastics in Portugal*, questions like, which were the most important plastics and where were they applied, were addressed. Having as a starting point the study of a private collection of plastic objects owned by Isabel Florentino, the present work aimed at studying these as material testimonies of the history of the Portuguese plastics industry, reflecting the representativeness of the of the consumer's everyday life between 1940's to 80's.

These new materials have been raising new challenges for the conservation field, especially because some polymers intrinsic instability and sometimes, their daily use in the past is enough to raise countless preservation issues. Thus, knowing their chemical nature is of primary importance for their preservation. For the first time, this research studied the potential of using *in situ* DRIFT as an alternative technique for the characterization of patrimonial objects made of plastic. This technique proved to be a very sensible and versatile technique that may be applied in diverse materials, without the need of sampling (the contact is made through an *o-ring* without any extra pressure). The acquisition conditions were optimized *in situ* and a database of spectra of plastic references (PE, PP, PVC and PS) obtained by different infrared spectroscopy modes was created. This allowed for a fast and efficient characterization of patrimonial objects made of plastic by *in situ* DRIFT spectroscopy without the need of micro-sampling.

Keywords: Portuguese plastics industry; DRIFT spectroscopy *in situ*; FTIR-ATR; synthetic polymers

Índice de matérias

1. Introdução.....	1
1.1. A espectroscopia de infravermelho no estudo do património cultural em plástico..	4
1.2. Espectroscopia de IV com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT) <i>in situ</i>	5
2. Metodologia	9
3. Resultados e discussão	11
3.1. Breve história da indústria transformadora dos plásticos em Portugal	11
3.2. Colecção de objectos em plásticos de Isabel Florentino.....	13
3.3. Contributos para a história da indústria transformadora dos plásticos em Portugal	14
3.4. DRIFT <i>in situ</i> , no estudo de plásticos pertencentes ao património cultural	22
3.4.1. Estudo para a optimização das condições de aquisição	22
3.4.2. Caracterização por DRIFT <i>in situ</i> de objectos históricos em plástico	24
4. Conclusão.....	33
5. Referências bibliográficas	35
ANEXOS	39
ANEXO I: Breve revisão de conceitos - Espectroscopia de IV com transformada de Fourier (FTIR)	41
ANEXO II: Parte experimental.....	43
ANEXO III: O início de transformação de polímeros (1800-1970).....	45
ANEXO V: Colecção de Isabel Florentino.....	49
ANEXO VI: Informações sobre a colecção de Isabel Florentino	51
ANEXO VII: A origem dos principais termoendurecíveis em Portugal	53
ANEXO VIII: Marcas de fabrico	55
ANEXO IX: Levantamento de patologias na colecção de Isabel Florentino	57
ANEXO X: Análise por DRIFT <i>in situ</i>	59
ANEXO XI: Optimização das condições de aquisição para DRIFT <i>in situ</i>	61
ANEXO XII: Comparação entre espectros adquiridos em diferentes modos no IV.....	63
ANEXO XIII: Esquema tipo do interferómetro	65
ANEXO XIV: Distorções nos espectros adquiridos por DRIFT - efeito de reststrahlen.....	67

ANEXO XV: Identificação de aditivos por μ -EDXRF.....	69
ANEXO XVI: Caracterização de objectos históricos.....	71
ANEXO XVII: Testes de abrasão	73

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema ilustrativo do caminho percorrido pelo feixe de infravermelho, desde a fonte até ao detector, no modo de transmissão [7].	4
Figura 2 - Ilustração do caminho percorrido pelo feixe de IV desde a fonte até ao detector através da interface elemento de reflexão interna/ superfície de amostragem, no modo de ATR [7].	4
Figura 3 - Ilustração do mecanismo de reflexão da luz com as componentes especular e difusa [20].	5
Figura 4 – Detalhes do empacotamento e empilhamento dos objectos entregues por I. Florentino para estudo no âmbito do projecto <i>O Triunfo da Baquelite</i> .	14
Figura 5 – Exemplos de marcas de fabricante encontradas na colecção de Isabel Florentino.	14
Figura 6 – Origem dos objectos da colecção por distribuição distrital; (★) Cartaxo.	15
Figura 7 – Representação gráfica da evolução da produção de artigos de plástico e possível previsão entre 1960 e 1974; estatística presente na revista <i>Plásticos</i> nº1 de 1967 [38].	15
Figura 8 - Distribuição (%) dos sectores de aplicação presentes na colecção de Isabel Florentino.	16
Figura 9 – Dados estatísticos sobre os custos envolvidos na transformação de artigos domésticos face ao total de artigos transformados. Representação gráfica com base na recolha e tratamento de dados da revista <i>Plásticos</i> nº1 de 1967 [38], realizado no âmbito desta investigação.	16
Figura 10 – Representação gráfica dos sectores de aplicação de matérias plásticas entre 1971 e 1972, presente na revista <i>Plásticos</i> nº23 de 1974 [36].	17
Figura 11 – Exemplos de artigos presentes na colecção de Isabel Florentino, distribuídos por sectores de aplicação: (a) decoração, (b) moda e acessórios, (c) brinquedos e (d) utilitário e doméstico.	18
Figura 12 – Dados estatísticos sobre os principais polímeros transformados entre 1966 e 1972. Representação gráfica com base na recolha e tratamento de dados da revista <i>Plásticos</i> nº23 de 1974 [36], realizado no âmbito desta investigação.	18
Figura 13 – Distribuição (%) dos principais polímeros presentes na colecção de Isabel Florentino.	19
Figura 14 – Marcas de transformação associadas ao processo de transformação por injeção: <i>sprue</i> , rebarbas e linhas de união (da esquerda para a direita) (Anexo VIII).	21
Figura 15 – Representação gráfica do estado de conservação da colecção de Isabel Florentino, com ilustração e definição dos parâmetros.	21

Figura 16 – Espectros DRIFT <i>in situ</i> de uma amostra de referência de PE obtidos a diferentes intervalos de tempo após a aquisição do <i>background</i> : imediatamente após (laranja), após 15 min (verde) e após 37 min (azul).	23
Figura 17 – Espectros de DRIFT <i>in situ</i> da referência de PE com <i>background</i> antes de cada aquisição demonstrando a possível diferença existente entre as intensidades relativas dos picos e bandas. <i>Inset</i> : detalhe da região entre 2500 e 1750 cm^{-1} , onde é possível existir uma variação da relação entre as intensidades relativas.	23
Figura 18 – Espectro de PE obtido no modo de transmissão, ATR e reflectância difusa (DR). O sombreado azul evidencia a região com bandas semelhantes a uma primeira derivada. .	25
Figura 19 – Ilustração da reflexão difusa de Fresnel, representada no raio reflectido da superfície a laranja [27].	26
Figura 20 – Curvas de dispersão da parte real, n , e da parte imaginária, k , integrantes do complexo índice de refração, em função da frequência [54].	27
Figura 21 – Dispersão do índice de refração em função da frequência em diferentes regiões do espectro electromagnético Dispersão anómala na região do IV: sem imposição da condição $n < 1$ [59] (a), respeitando a condição $n < 1$ [58] (b).	27
Figura 22 – Dispersão do índice de refração em função do número de onda: (a) osciladores fortes e (b) osciladores fracos [53].	28
Figura 23 – Espectros de IV da amostra de referência de PE na região de distensão dos CH_2 , obtidos nos modos de: transmissão, DR e DR com transformada Kramers-Kronig.	29
Figura 24 – Espectros de DRIFT <i>in situ</i> da amostra de PE de formulação comercial e da caneca histórica da colecção de I. Florentino. Marcadores identificados com sombreado verde.	30
Figura 25 – Espectros de IV da amostra de referência de PVC em diferentes modos: transmissão, DR numa região sem abrasão e numa região com abrasão realizada com fibra de vidro. O sombreado amarelo indica as regiões que apresentam um perfil semelhante às de transmissão.	31

Índice de tabelas

Tabela 1 – Principais vibrações dos espectros de IV da amostra de referência de PE [50, 51].....	25
--	----

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

PVC	Poli(cloreto de vinilo)
PE	Poli(etileno)
PS	Poli(estireno)
PP	Poli(propileno)
T_f	Temperatura de fusão
EDXRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia
IV	Infravermelho
DRIFT	Espectroscopia de IV com transformada de Fourier por reflectância difusa
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
ATR	Reflexão total atenuada
DR	Reflectância difusa
SNR	Razão sinal ruído
SR	Reflectância especular
μ	Micro
μm	Micrómetro
n	Índice de refração
k	Índice de absorção
SIPE	Sociedade Industrial de Produtos Eléctricos
T_g	Temperatura de transição vítrea
v	Distensão
δ	Flexão
ρ	Deformação
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
λ	Comprimento de onda
ω	Frequência de ressonância
KKT	Transformada Kramers-Kronig

1. Introdução

Desde a sua descoberta, os plásticos têm transformado o quotidiano da sociedade. O impacto da sua afirmação e inserção em vários sectores de actividade foi de tal forma marcante que encontramos objectos em plástico no nosso dia-a-dia, sem darmos conta da sua presença. Estes têm sido responsáveis por simplificar o quotidiano do consumidor através da transformação de objectos versáteis, de baixo custo e de fácil acesso. Apesar de muitas vezes o plástico ter uma conotação negativa, contrariamente a uma classe de materiais ditos mais nobres, este tem ainda hoje um forte impacto na sociedade.

A palavra *plástico* é proveniente do Grego *plastikos*, que significa *moldável* [1]. Sendo ainda a denominação de uma das classes dos polímeros sintéticos (bem como os elastómeros, fibras, entre outros). Os *polímeros*, também de origem Grega (*muitas partes*) são formados por macromoléculas que são constituídas por muitas unidades estruturais menores, denominadas monómeros e ligadas covalentemente entre si, formando longas cadeias [1, 2]. O rearranjo destas unidades, a possibilidade de formar diferentes microestruturas de cadeias e diferentes morfologias, resultam nesta classe de materiais que são caracterizados por uma vasta gama de propriedades [1]. Os plásticos são materiais de formulações complexas, constituídos por um ou mais polímeros e ainda aditivos (plastificantes, estabilizadores, colorantes, cargas, etc.) [1]. Podem ser moldados em diversas formas, através da aplicação de calor ou pressão; e dependendo do seu comportamento face à temperatura, podem ser divididos em duas subclasses: os termoendurecíveis e os termoplásticos [2-4]. Os termoendurecíveis não têm temperatura de fusão (T_f) definida e, portanto, após o processo de cura (p.e. num molde) tornam-se permanentemente rígidos, não podendo ser reaquecidos. Nesta subclasse encontram-se polímeros como: resinas de formaldeído, poli(uretano) (PUR) e silicones. Os termoplásticos apresentam T_f definida e, quando aquecidos até essa temperatura, fluem como um líquido viscoso, podendo ser aquecidos e arrefecidos novamente [2-4]. Exemplos desta subclasse de polímeros são: o poli(cloreto de vinilo) (PVC), o poli(etileno) (PE), o poli(estireno) (PS) e o poli(propileno) (PP). Dito isto, para este trabalho, o termo *plástico* será considerado para qualquer elemento tridimensional transformado a partir de polímeros orgânicos sintéticos, termoendurecíveis e/ou termoplásticos, sem elevada deformação elástica.

Actualmente, em Portugal, os objectos em plástico já se encontram enraizados na cultura material do consumidor português. Para além de serem testemunhos materiais da história da indústria, são também testemunhos do quotidiano e do modo de vida do consumidor, e ainda, do desenvolvimento da investigação científica e tecnológica. Dada a importância e informação que se pode obter a partir destes objectos, estes têm despoletado o interesse de várias áreas, nomeadamente da museologia, tornando-se cada vez mais, objectos coleccionáveis a serem implementados nas colecções dos museus. Ainda assim, de

momento, não existe um museu dos plásticos, e as colecções existentes estão dispersas pelo país, por coleccionadores particulares e unidades industriais, não existindo ainda um estudo desenvolvido sobre estas.

A história da indústria dos plásticos em Portugal tem vindo a ser escrita e reescrita, sendo o trabalho da investigadora M^a Elvira Callapez uma fonte primordial. Também a revista portuguesa *Plásticos* da *Associação Portuguesa da Indústria de Plásticos* (APIP) e a dissertação de mestrado de Nuno Gomes vieram acrescentar conteúdo importante relacionado com a indústria transformadora e dos moldes para plástico em Portugal. Outras fontes essenciais no desenvolvimento deste estudo foram jornais nacionais e regionais, arquivos industriais, revistas, anúncios, documentação publicada *on-line*, *websites* de empresas e testemunhos orais. Dada a dispersão dos objectos e das fontes, a história da indústria Portuguesa dos plásticos não se encontra totalmente escrita, sendo ainda necessário recolher um extenso leque de informação que reúna o conhecimento das fontes documentais, com o conhecimento do estudo dos objectos e o testemunho oral de trabalhadores de unidades fabris. Informações respeitantes a: datas de início da transformação das diferentes matérias plásticas, história e desenvolvimento dos processos de transformação, relação entre objectos e matriz polimérica e ainda aditivos, identificação dos principais sectores de aplicação e sua relação com o polímero são exemplos de algumas lacunas ainda existentes na história dos plásticos em Portugal.

Na perspectiva do conservador, a ampla utilização deste material em várias áreas e a sua presença em colecções de arte e outras tipologias de património, trouxeram novos desafios para a conservação do património cultural moderno e contemporâneo, sendo que muitos destes objectos já se encontram perdidos devido à sua degradação precoce. O seu comportamento face ao envelhecimento e a fenómenos de degradação é ainda pouco previsível, sendo de extrema importância conhecer a composição destes objectos, para a sua preservação. Não só a instabilidade intrínseca de alguns plásticos é inegável (por exemplo, PVC e poli(uretano) - PUR), como por vezes, a utilização do objecto no passado pode ser suficiente para levantar inúmeros problemas de preservação.

O presente estudo está enquadrado num projecto de investigação financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, *O Triunfo da Baquelite – Contributos para uma História da Indústria dos Plásticos em Portugal*, coordenado pela investigadora M^a Elvira Callapez. Este tem como principal objectivo contribuir para a história desta indústria a partir da combinação do saber de várias áreas do conhecimento. Como evento finalizador do projecto, em 2019, será realizada uma exposição inovadora dedicada ao plástico, no Museu de Leiria.

Este trabalho enquadra-se neste projecto complementando duas partes distintas: a investigação histórico-social e a investigação ao nível do material dos objectos em plástico, tendo como ponto de partida a colecção particular de Isabel Florentino, que será integrada na

exposição anteriormente referida. A parte histórica é centrada na recolha de documentação relacionada com a história da indústria Portuguesa dos plásticos, interligando essa informação com a que a colecção pode fornecer como testemunho material e ainda perceber a representatividade da colecção no contexto português. Através de uma análise visual preliminar, foi possível obter informações sobre o estado de conservação da colecção, determinar quais os polímeros mais presentes, os processos de transformação mais utilizados e a proveniência de alguns objectos. A segunda parte é focada no estudo do material que constitui os objectos da colecção através de uma abordagem multi-analítica que incluiu a caracterização por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e espectroscopia de infravermelho (IV) em diferentes modos. Tendo em conta que, na área da conservação e restauro, a recolha de amostra tem vindo a ser questionada, procurou-se estudar a utilização de equipamentos portáteis capazes de realizar análises *in situ*. Consequentemente, o presente trabalho estuda a potencialidade de um método recente de caracterização material *in situ*, neste caso, a espectroscopia de IV com transformada de Fourier por reflectância difusa (*diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT spectroscopy*). Este estudo tem como objectivo identificar metodologias adequadas para a realização de análises *in situ*, relacionar os dados obtidos com outros modos de aquisição no IV e explorar a potencialidade da técnica para objectos patrimoniais em plástico. Para tal, foram explorados diferentes modos no IV: transmissão (*Transmission, μ -FTIR*), reflexão total atenuada (*Attenuated Total Reflection, ATR*) e reflexão difusa (*Diffuse Reflectance, DR*). Autores como I. Arrizabalaga e M. Manfredi estudaram a aplicação desta técnica a diferentes materiais do património cultural, havendo ainda lacunas no estudo dos plásticos. No geral, estes autores verificaram a existência de distorções nos espectros; contudo, não aprofundaram a sua origem nem os princípios teóricos que definem a técnica. Desta forma, autores como M.B. Mitchell, J.M. Chalmers, J.P. Blitz e N.E. Everall foram essenciais para a compreensão dos fenómenos associados a esta técnica.

As razões dominantes para a selecção deste tema como caso de estudo foram: a complexidade e diversidade dos objectos em plásticos; as lacunas existentes na história da indústria, que tem vindo a ser escrita somente com base em fontes documentais e nunca antes interligando a documentação com as fontes materiais; e ainda os desafios associados ao estudo desta nova técnica de caracterização *in situ*. Assim, partindo desta abordagem multidisciplinar, foi possível contribuir para a história da indústria dos plásticos em Portugal desde a década de 1940 a meados de 1980 (período seleccionado para o estudo), e otimizar uma técnica analítica nunca antes aplicada ao estudo de plásticos do património cultural, com uma grande potencialidade para as ciências da conservação.

1.1. A espectroscopia de infravermelho no estudo do património cultural em plástico

A espectroscopia de IV com transformada de Fourier (FTIR) (Anexo I) é uma das técnicas analíticas mais adequadas ao estudo de materiais de diferentes naturezas, permitindo analisar qualquer tipo de substrato em qualquer estado, bem como realizar análises em diferentes modos, tais como transmissão e reflexão, de acordo com a amostra e com a informação que se pretende obter [5, 6]. O modo de **transmissão** é dos mais utilizados por permitir a análise de diferentes tipos de amostras e por dar origem a espectros com boa

razão sinal ruído (SNR, *signal to noise ratio*). Este consiste na passagem de um feixe de IV através de uma amostra muito fina e transparente, que chega ao detector na forma de radiação transmitida, sendo depois convertida em radiação absorvida, Fig. 1 [7, 8]. Contudo, esta técnica exige amostragem, o que tem vindo a ser questionado no estudo do património cultural [9-13]. Para colmatar esta necessidade, o desenvolvimento de equipamentos portáteis para análises *in situ*, tem vindo a ser explorado [9-13]. Entre eles, a espectroscopia de IV no modo de reflexão tem ganhado uma forte posição na área da conservação [9, 22].

Nas técnicas de reflexão, a informação recolhida é baseada na luz que é reflectida da superfície da amostra. Exemplos de técnicas de espectroscopia de IV por reflexão são: reflexão total atenuada (ATR), reflexão especular (SR, *specular reflectance*) e reflexão difusa (DR); sendo respectivamente, uma técnica de reflexão interna, uma técnica de reflexão externa e por último, ainda sem consenso entre autores, uma técnica de reflexão interna e externa [5, 7]. Especificamente para plásticos, o **modo de reflexão total atenuada (ATR)** (Fig. 2) tem sido amplamente utilizado uma vez que não exige amostragem, os resultados obtidos são facilmente comparáveis com os espectros adquiridos por transmissão, e possibilita a aquisição de espectros com uma boa SNR, num curto período de tempo [7, 14, 15].

Este modo caracteriza-se pelo contacto com um elemento de reflexão interna de alto índice de refração, p.e. cristal de germânio ou diamante. A radiação atravessa o elemento de reflexão interna na forma de onda evanescente (cujas intensidade decai exponencialmente

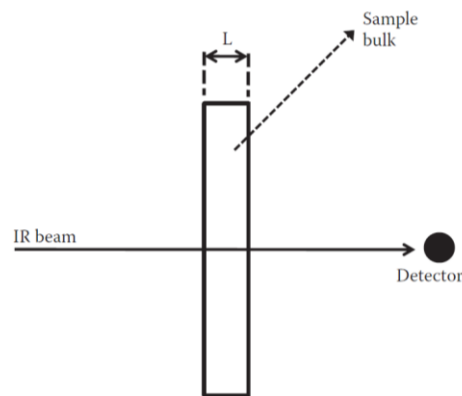


Figura 1 - Esquema ilustrativo do caminho percorrido pelo feixe de infravermelho, desde a fonte até ao detector, no modo de transmissão [7].

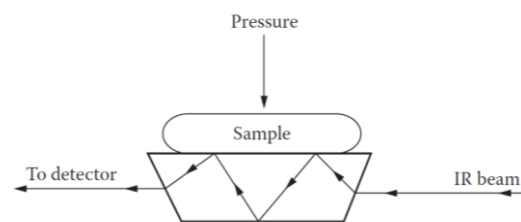


Figura 2 - Ilustração do caminho percorrido pelo feixe de IV desde a fonte até ao detector através da interface elemento de reflexão interna/superfície de amostragem, no modo de ATR [7].

com a distância à superfície do elemento de reflexão) sendo depois reflectida e direccionada para o detector. Embora a reflexão ocorra na interface entre a superfície de amostragem e o elemento de reflexão, a radiação penetra uma curta distância na amostra, onde parte é então absorvida. Dependendo do material do cristal, a profundidade de penetração pode ser maior (p.e., diamante – cerca de $2\mu\text{m}$) ou menor (p.e., germânio – cerca de $0,2\mu\text{m}$) [7, 8]. Contudo, a imposição de um contacto físico eficiente entre a superfície de amostragem e o elemento de reflexão pode ser um factor limitante desta técnica, principalmente no estudo de objectos patrimoniais de formas complexas ou que se encontram frágeis, sofrendo facilmente danos provenientes desse contacto.

1.2. Espectroscopia de IV com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT) *in situ*

Esta técnica pode ser uma excelente alternativa aos modos tradicionalmente utilizados [9, 12, 13], tendo como principais vantagens: a não recolha de amostra; a portabilidade do equipamento; o contacto com o objecto realizado através de um *o-ring* (sem pressão adicional, não deixando marca visível na superfície); e é de rápida aquisição [9, 12, 16-23]. Embora já tenha sido aplicada a património cultural, a uma variedade de materiais (substrato pétreo, papel, ligantes, colorantes, etc), existem lacunas na descrição da utilização do equipamento *in situ*, na interpretação dos sinais obtidos e de estudos aplicados a património cultural em plástico [9, 10, 12, 17-19, 21, 22, 24].

Quando a luz atinge um material, esta pode ser absorvida, transmitida, reflectida, difractada ou dispersa em todas as direcções [1, 7, 24]. A luz reflectida de uma superfície dá origem a duas componentes específicas da reflexão: (i) a reflectância especular (ou reflectância especular de Fresnel), associada à reflexão de superfícies lisas, polidas e espelhadas; e (ii) a reflectância difusa, associada à reflexão de superfícies foscas e texturizadas [24-26]. Como demonstrado na Fig. 3, a DR é resultado de múltiplos processos de reflexão, refração e dispersão no interior da amostra e é caracterizada por ser reflectida da superfície em todos os ângulos com excepção do ângulo de incidência. Uma vez que o feixe atravessa as partículas que constituem a superfície, este contém informação sobre as propriedades de absorção do material portanto, informação semelhante à obtida por transmissão. Por outro lado, a componente especular da luz é reflectida da superfície com o mesmo ângulo do raio incidente, ocorrendo na interface de dois meios [20, 24, 27, 28]. No

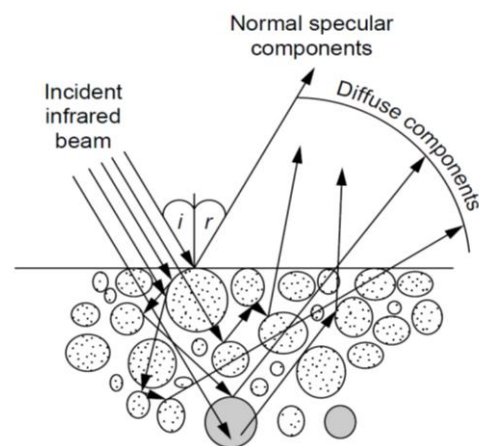


Figura 3 - Ilustração do mecanismo de reflexão da luz com as componentes especular e difusa [20].

entanto, esta componente não é opticamente separável da componente difusa; e segundo a literatura, esta interacção é a principal responsável pelo aparecimento das distorções espectrais, tornando difícil a interpretação dos sinais obtidos [9, 12]. A componente especular baseia-se na equação de Fresnel (R_s), e depende do índice de refração (n) e do índice de absorção (k) de uma superfície de amostragem [24-27]:

$$R_s = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Neste sentido podem ocorrer dois tipos de distorções espectrais [9-20, 24-27]:

- Quando $k < 1$, o espectro apresenta bandas semelhantes a uma primeira derivada e verifica-se, maioritariamente, na análise de compostos orgânicos, incluindo polímeros [9-20];
- Quando $k \gg 1$ verifica-se o efeito de reststrahlen, e o espectro exhibe bandas invertidas. Este surge, maioritariamente, na análise de compostos inorgânicos [9-20].

Alguns factores que influenciam a distorção dos espectros são as características e propriedades do material a analisar (dimensão das partículas, homogeneidade, índice de refração, índice de absorção, etc.) e os múltiplos processos de reflexão e absorção que ocorrem durante a análise [9-20, 24-27]. Outro fenómeno que pode dificultar a leitura dos dados obtidos é o aparecimento de bandas de combinação, bandas harmónicas e/ou bandas com um aumento significativo das suas intensidades [9-19, 20, 25, 29].

Ao contrário do modo de transmissão, que obedece à lei de Lambert-Beer, a reflectância difusa carece de uma explicação teórica exacta. Neste caso, o modelo de Kubelka-Munk (1) é o que mais se aproxima de uma descrição teórica da reflectância num meio de dispersão [16, 20, 26]. Este depende do coeficiente de absorção (k') e do coeficiente de difracção (s) assumindo uma relação entre as intensidades e as concentrações de amostras diluídas e infinitamente espessas.

$$(1) \quad R_\infty = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k'}{s}$$

O modelo Kubelka-Munk explica o processo de reflexão difusa, empiricamente, para amostras em pó, relacionando a concentração da amostra com a intensidade da radiação difractada, posteriormente reflectida na forma de reflectância difusa. Assim sendo, teoricamente toda a reflexão especular é ignorada uma vez que, para a análise, a amostra é diluída de 10 a 100 partes com uma matriz não-absorvedora (KBr ou KCl), para uma parte de amostra. Esta diluição favorece a reflectância difusa através da homogeneização do tamanho das partículas e criando uma amostra ideal infinitamente espessa, verificando-se uma redução da intensidade das bandas, não ficando saturadas. [5, 6, 16, 20, 24-27].

Sendo um dos objectivos principais deste trabalho desenvolver um estudo sobre uma técnica que não requer amostragem, a aplicação do modelo de Kubelka-Munk não é

apropriada, visto que apenas pode ser aplicado quando a amostra obedece aos parâmetros anteriormente descritos e/ou quando a superfície a analisar é totalmente difusa. Porém, alguns autores aplicam a conversão Kubelka-Munk referindo que simplifica a interpretação dos espectros, tornando-os mais semelhantes a espectros de transmissão [9,10, 12, 13, 16, 21, 22].

Contudo, para este trabalho procurou-se compreender melhor os sinais obtidos a partir da sua comparação com espectros de referência adquiridos em diferentes modos no IV, através do estudo dos princípios teóricos e do funcionamento do equipamento, com sugerido por alguns autores [9,12, 19, 23].

2. Metodologia

O presente trabalho teve uma abordagem multidisciplinar, tendo como principal caso de estudo a colecção particular de objectos em plástico de Isabel Florentino.

Numa primeira fase, estudou-se o contexto histórico-social da indústria transformadora dos plásticos em Portugal, através da consulta de informação presente em arquivos industriais, revistas, anúncios, folhetos, boletins, documentação publicadas *on-line*, *websites* de empresas, jornais nacionais e regionais e testemunhos orais. Foi realizada uma análise e avaliação visual a todos os objectos da colecção, relacionando a documentação recolhida com a informação que objecto pode fornecer como testemunho material. Dependendo da sua tipologia e semelhança entre si foram fotografados e inventariados individualmente ou em grupo (ver Anexo II para mais informações).

Seguidamente, a optimização da técnica espectroscópica DRIFT desenvolveu-se com a análise de amostras de referência e de objectos do quotidiano de formulações comerciais, previamente caracterizados por: espectroscopia de IV em diferentes modos - transmissão (μ -FTIR), reflexão total atenuada (ATR) e DRIFT *in situ* - e EDXRF. Com os dados obtidos foi criada uma base de dados com espectros de referência, o que permitiu a posterior caracterização por DRIFT *in situ* de alguns objectos históricos da colecção. A preparação das referências e as especificações dos equipamentos utilizados encontram-se descritos no Anexo II.

3. Resultados e discussão

3.1. Breve história da indústria transformadora dos plásticos em Portugal

A história dos *plásticos* tem início no século XIX, resultado de um grande desenvolvimento da indústria química e do interesse pela criação de novos materiais, dando-se assim origem aos primeiros polímeros quimicamente alterados, os polímeros semi-sintéticos (p.e. vulcanite, nitrato de celulose e acetato de celulose). A maioria destes materiais terão sido desenvolvidos por tentativa e erro, trazendo novas propriedades físicas e químicas aos materiais e passando rapidamente a ser utilizados como substitutos de algumas matérias tradicionais na produção de objectos comuns [1]. Foi em 1907, com Leo H. Baekeland, que surge o primeiro plástico totalmente sintético, um polímero termoendurecível de fenol-formaldeído comercializado com o nome de *baquelite* [1, 30, 31].

Internacionalmente, o aparecimento deste novo polímero desempenhou um papel fundamental no desenvolvimento das actividades produtoras, estimulando o consumo e a criação de riquezas. Desta forma, no período entre Guerras, os plásticos encontraram um ambiente propício ao seu desenvolvimento, nomeadamente, com a primeira guerra mundial, observaram-se restrições na troca de mercadorias, levando alguns países a criarem as suas próprias indústrias, procurando independência económica. Também a queda da Bolsa de Valores de Nova Iorque (1929), de repercussão internacional, desencadeou uma crise nos sectores tradicionais. Em Portugal, foi nos anos de 1930 que se fez sentir o impacto de todos estes acontecimentos internacionais na indústria nacional, apesar de pouco intenso, o país não deixou de ser afectado pelo desemprego, especialmente no sector agrícola [32]. Segundo Callapez (2000), para ultrapassar as dificuldades vividas pelas indústrias, criadas pela crise mundial, o Estado Português criou o Regime do Condicionamento Industrial (1931), com o objectivo de defender as indústrias existentes, evitar a produção em excesso e o desemprego, proporcionando também, um ambiente acolhedor à proliferação de novas indústrias. A indústria transformadora dos plásticos foi exemplo deste crescimento, uma vez que se tratava de uma área recente e em desenvolvimento ainda não existia competição, o que facilitou a sua implementação em Portugal [32, 33]. Foi ainda organizada a Grande Exposição Industrial Portuguesa (1932), com o intuito de mostrar a qualidade e a variedade dos produtos nacionais, de modo a dinamizar a expansão da indústria portuguesa e defender os produtos nacionais [32].

A indústria transformadora dos plásticos, já implementada noutros países, surge em Portugal nos anos de 1930, num país onde prevalecia o sector agrícola, sem herança de investigação química e tecnológica (Anexo III). Segundo Callapez (2000), as primeiras unidades fabris a transformarem objectos em plástico foram a *Sociedade Industrial de Produtos Eléctricos* (SIPE), fundada em 1935 em Lisboa, e a *Nobre & Silva*, fundada em 1927

em Leiria. Enquanto a SIPE é associada à unidade fabril pioneira, para transformação de objectos em plástico, a *Nobre & Silva* só iniciou a produção de plásticos em 1936, quando, segundo Gomes (2005), solicitou à *Aires Roque & Irmão* (empresa da Marinha Grande produtora de moldes para vidro) que produzisse um molde de compressão para a transformação de plásticos [32]. É importante referir que os estudos desenvolvidos até ao momento, têm-se focado na indústria transformadora, e não na indústria de produção e da síntese dos polímeros, uma vez que a maioria das unidades fundadas em Portugal não sintetizavam o próprio polímero (comprando ao estrangeiro polímero já sintetizado), tal como a *Nobre & Silva*. A SIPE é uma das poucas unidades fabris que recorria ao estrangeiro para adquirir a matéria prima, sintetizando depois o próprio polímero [32].

O processo de compressão de matérias plásticas foi o primeiro a ser utilizado em Portugal para a transformação de plásticos termoendurecíveis, como a baquelite. Este foi o primeiro polímero sintético a ser transformado em Portugal, por ambas as unidades fabris mencionadas anteriormente, para a produção de rolhas, tampas e outros artigos do quotidiano [32, 34].

De facto, é por influência do grande desenvolvimento da indústria vidreira e dos moldes em Leiria, que nesta região são dados os primeiros passos para o desenvolvimento da indústria transformadora dos plásticos [32, 34]. Segundo Gomes (2005) e Callapez (2000), a tecnologia desenvolvida durante séculos para a produção de moldes para vidro foi gradualmente explorada e aplicada na transformação de plásticos [32, 34].

Com a Segunda Guerra Mundial, dá-se um maior desenvolvimento da indústria e, é nos anos de 1940 que surgem novas unidades fabris dedicadas exclusivamente à transformação de plástico, com investimentos mais racionais considerando as possibilidades futuras desta indústria. Corroborando esta afirmação, o fascículo do *Jornal de Leiria* (2015) dedicado ao plástico e Callapez (2000) referem que algumas das empresas produtoras de artigos em matérias tradicionais passaram a transformar exclusivamente artigos em plástico [32, 35]. Este crescente interesse pela nova indústria permitiu ainda a chegada dos termoplásticos, a introdução de novos processos de transformação (como o processo de injeção) e a chegada de artigos de importação, que enriqueceram a indústria nacional (ver Anexo IV) [32, 35].

A empresa *Afonso Henriques – Hércules* (Espinho), terá sido a primeira a fabricar artigos em plástico com moldes de injeção comprados em Inglaterra. Percebendo-se que o início da produção de moldes para plástico em Portugal fica a cargo da empresa *Aníbal H. Abrantes*, em 1948, quando solicitado por *Afonso Henriques – Hércules* que produzisse moldes semelhantes aos que tinha comprado [34].

Jaime Rezola Clemente (director técnico da *Baquelite Liz*) refere ao fascículo do *Jornal de Leiria* (2015) que, apesar de inicialmente se ter assistido a uma resistência do consumidor aos plásticos, devido à má qualidade e falta de conhecimento e quadros técnicos especializados, é nos anos 1940 e 1950 que estes materiais são adoptados pela sociedade,

tornando-se objectos do quotidiano [35]. As donas de casa passaram a expor as suas loiças de plástico coloridas com a chegada do PE, talheres, acessórios de cabelo e recipientes em PS, brinquedos, sapatos e artigos decorativos em PVC (também muito utilizado no sector da construção como tubo isolante) e mais tarde, já em 1960, foi introduzido o PP também em artigos domésticos, brinquedos, entre outros [32, 35].

Nos anos 1960, e de acordo com o fascículo do *Jornal de Leiria* (2015), já estariam implementadas muitas indústrias em Portugal. António Ritto, filho dos fundadores da fábrica *Plásticos Santo António* (Leiria), menciona ao *Jornal de Leiria* (2015), que os próprios vendedores recomendavam os artigos a fabricar e que podiam existir 50 a 60 fábricas na mesma zona, o que acabava por constituir um incentivo à cópia [35, 36]. Embora várias fábricas nacionais produzissem sistematicamente objectos muito semelhantes, havia consumidores que correspondiam a esta produção exaustiva e, por conseguinte, em 1967 os plásticos eram dos materiais mais importantes da indústria nacional [37]. De acordo com a revista *Plásticos* nº2 (1967), a atracção por estes materiais e processos de transformação foi um factor importante para o aumento da concorrência e consequente crescimento da economia portuguesa [37].

Segundo Callapez (2000), no final da década de 1960, um estudo desenvolvido pelo *Centro Nacional do Comércio Externo de França* distinguiu, pela diversidade de produtos transformados e pelos bons equipamentos e dinamismo, as seguintes empresas como as mais importantes em Portugal: *Nobre & Silva*, *Baquelite Liz*, *Matérias Plásticas*, *Plásticos Santo António*, *Fábrica Hércules* e *Luso Celulóide de Henriques & Irmão* (Espinho) [32].

Em 1973, o choque petrolífero origina uma crise no sector industrial, provocando um período de recessão mundial. Com isto, a indústria vê-se obrigada a modernizar, e nos anos de 1980 chegam à indústria transformadora e de moldes, os computadores e os quadros técnicos especializados, oferecendo novas oportunidades às empresas [32-34]. A criação do *Cenfim*, um centro de formação técnica, contribuiu também para a requalificação técnica do sector dos moldes para plásticos [32].

Os plásticos deixaram de ser vistos apenas como substitutos dos recursos tradicionais passando a estabelecer novas condições de vida à sociedade, servindo as necessidades consumidor, deixando de ser considerados materiais menores e passando a ser tradutores da ideia de modernidade e felicidade, trazendo variedade à vida das populações [36, 38].

3.2. Colecção de objectos em plásticos de Isabel Florentino

Em Portugal, os objectos em plástico existentes encontram-se dispersos por diversas colecções particulares e industriais, não existindo um local, como p.e. um museu, onde se encontrem todos devidamente acondicionados. Consequentemente, não existe também um estudo sistematizado sobre todas estas colecções.

A colecção seleccionada para este caso de estudo, propriedade de Isabel Florentino, incorpora mais de 300 objectos diversificados tanto a nível material como de aplicação (Fig. 4) (ver Anexos V e VI para mais informações), englobando ainda várias épocas de transformação da indústria portuguesa (possivelmente de 1940 a 1980). A proprietária foi contactada com o intuito de se aprofundar o conhecimento sobre a história destes objectos, perceber as razões da aquisição e porque haviam sido mantidos até aos dias de hoje. Esta informação encontra-se detalhada no Anexo VI.



Figura 4 – Detalhes do empacotamento e empilhamento dos objectos entregues por Isabel Florentino para estudo no âmbito do projecto *O Triunfo da Baquelite*.

3.3. Contributos para a história da indústria transformadora dos plásticos em Portugal

Através da análise visual e preliminar dos objectos foi possível recolher informação relativamente a: (i) origem (fabricante), (ii) áreas de aplicação mais comuns na transformação das matérias plásticas, (iii) quais os polímeros mais transformados e (iv) quando poderá ter sido iniciada a sua transformação em Portugal.

Por observação cuidada e individual de cada peça da colecção, foi possível identificar diversas marcas de fabricante (p.e. *Edmar, Mirita, Lena, Jalfe, Plásticos Santo António*, entre outras) como apresentado na Fig. 5. Este levantamento possibilitou determinar a origem de 42% dos objectos que incorporam a colecção. Dos 42%, 1% teve origem em Lisboa, 2% no Porto, 6% tanto em Braga como em Faro e por fim 84% em Leiria (Fig. 6). Na Fig. 6, está identificado o Cartaxo com uma estrela, local onde a avó da proprietária vendia os objectos, podendo-se verificar a grande proximidade com Leiria. O que vai ao encontro da literatura que menciona Leiria como o maior centro de transformação em Portugal nas décadas de 40 e 50 [36].



Figura 5 – Exemplos de marcas de fabricante encontradas na colecção de Isabel Florentino.

Os artigos produzidos com materiais tradicionais, passaram gradualmente a ser produzidos em plástico, invadindo todos os sectores de actividade. De certo modo, esta colecção reflecte a realidade do consumismo vivido pela sociedade Portuguesa entre as décadas de 1940 a 1980. De acordo com a pesquisa desenvolvida, a abertura económica dos anos de 1960, forçou a economia portuguesa a abrir-se para a Europa, proporcionando o desenvolvimento e incremento da indústria transformadora dos plásticos [33]. O mesmo é aferido na *Plásticos* nº1 (1967), com a representação gráfica da evolução da *produção verificada e prevista* entre 1960 e 1974 (Fig. 7), onde se observa um incremento significativo entre 1960 e 1965 e onde se prevê que entre 1965 e 1974 exista um aumento mais acentuado e exponencial desse crescimento [38].

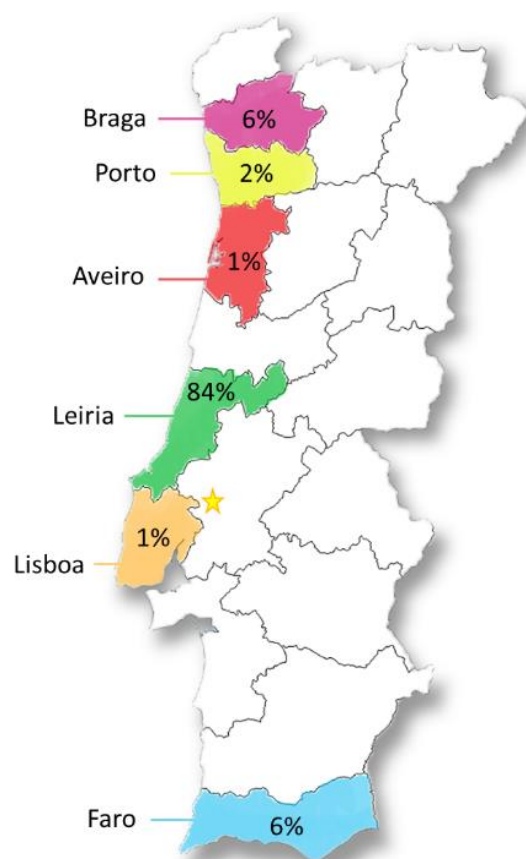


Figura 6 – Origem dos objectos da colecção por distribuição distrital; (*) Cartaxo.

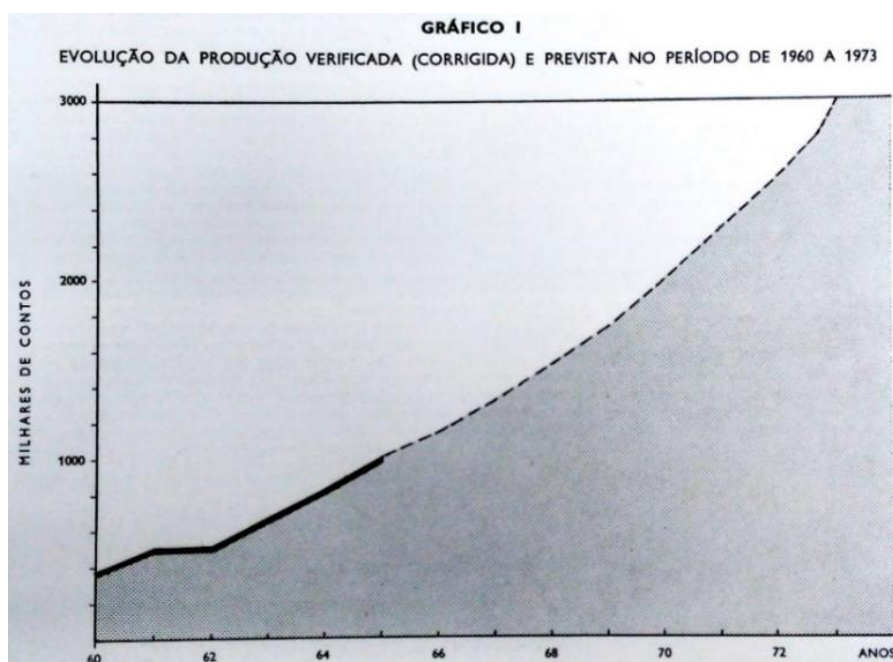


Figura 7 – Representação gráfica da evolução da produção de artigos de plástico e possível previsão entre 1960 e 1974; estatística presente na revista *Plásticos* nº1 de 1967 [38].

Através da análise da colecção foram identificadas 4 áreas de aplicação principais: 6% dos objectos são peças de decoração, 10% são acessórios e peças de moda, 17% são brinquedos e, por fim, 67% são artigos utilitários e/ou domésticos, como mostrado na Fig. 8.

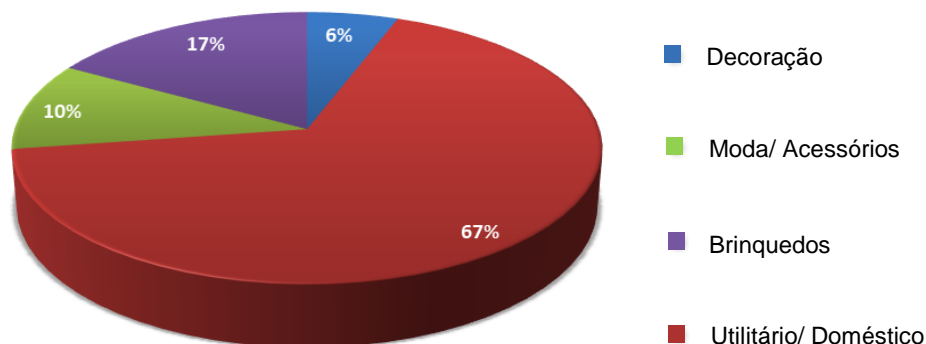


Figura 8 - Distribuição (%) dos sectores de aplicação presentes na colecção de Isabel Florentino.

Nas estatísticas apresentadas em 1967 pela *Plásticos* nº1, é referido que entre 1956 e 1964 houve um aumento dos custos de produção das matérias plásticas (Fig. 9), podendo corresponder a um aumento do número de artigos transformados. A produção de artigos domésticos representava 15% da produção total das matérias plásticas, consistindo no segundo maior sector [38]. Este facto corrobora novamente a representatividade da colecção de Isabel Florentino no contexto português.

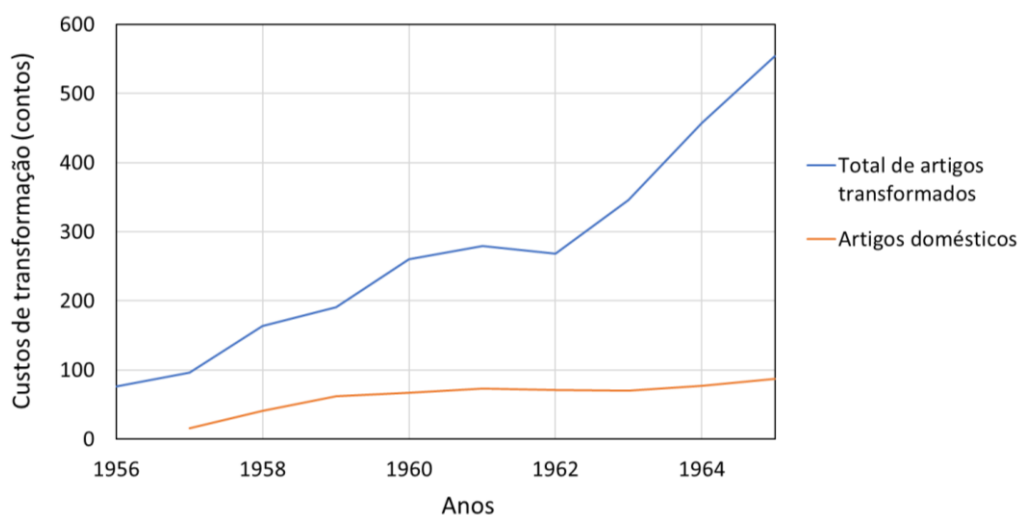


Figura 9 – Dados estatísticos sobre os custos envolvidos na transformação de artigos domésticos face ao total de artigos transformados. Representação gráfica com base na recolha e tratamento de dados da revista *Plásticos* nº1 de 1967 [38], realizado no âmbito desta investigação.

Como já foi referido, a transformação de artigos domésticos teve o seu auge no final da década de 1950, continuando a ser transformados pela década de 1960 e adiante [38]. Embora com uma produção menos acentuada, é um sector que ainda hoje se encontra activo.

Verifica-se através da *Plásticos* nº 23 (1974) que, entre 1971 e 1972, a transformação de artigos domésticos deixa de ser apresentada como sector de muita produção (Fig. 10), passando a ser o sector da embalagem e da construção civil os principais sectores de aplicação [36]. O aumento significativo da introdução das matérias plásticas em diferentes sectores de aplicação não é reflectido na colecção de Isabel Florentino, pois a proprietária colecciona outra tipologia de artigos. Os diferentes sectores presentes na colecção aparentam ser representativos de um consumo particular da época, muito relacionado com a vida doméstica. As áreas de aplicação anteriormente identificadas estão relacionadas com o espaço particular das famílias, a casa, podendo estar igualmente relacionado com o papel da mulher nesta época. Apesar de nos anos de 1950 existirem algumas mulheres com actividade profissional em diferentes indústrias, muitas eram ainda *donas de casa*, dedicadas à família a tempo integral [39]. Consequentemente, com a introdução dos polímeros termoplásticos, é possível que

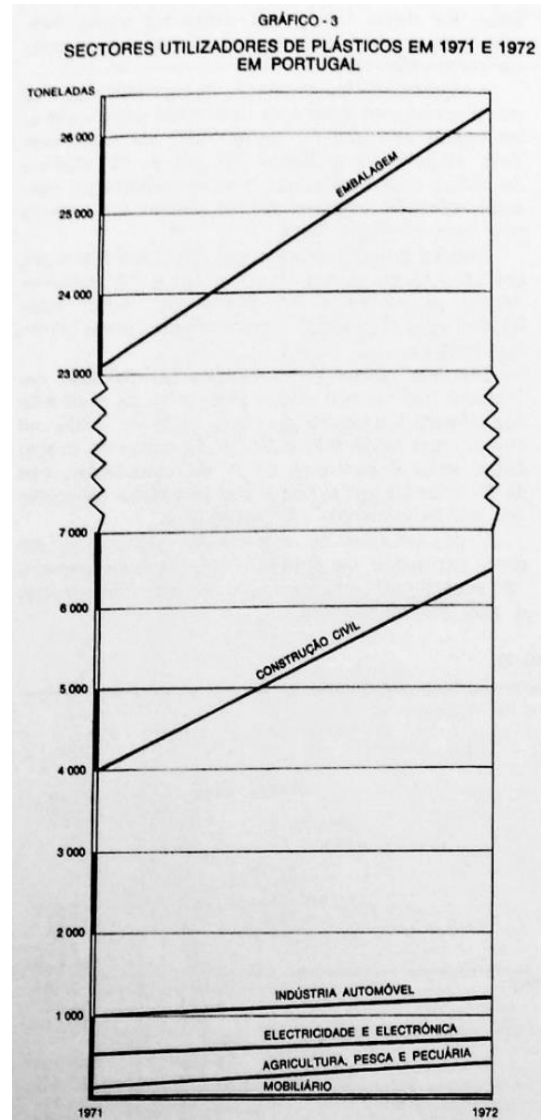


Figura 10 – Representação gráfica dos sectores de aplicação de matérias plásticas entre 1971 e 1972, presente na revista *Plásticos* nº23 de 1974 [36].

esta indústria tenha sido mais direccionada ao género feminino. Os artigos tornaram-se mais apelativos, com formas de design bem definidas, coloridos e com formatos de figuras presentes no quotidiano (p.e. animais, pessoas, etc.) (Fig.11), contrariamente à pequena variedade de objectos que eram produzidos em baquelite. Esta relação é também afirmada por Callapez (2000) quando refere que na década de 1950 “*surgiram as tigelas, baldes e bacias de polietileno, as donas de casa passaram a exhibir nas suas cozinhas as tigelas de plástico coloridas ao invés das velhas canecas de zinco cinzentas*” [32].

Tal como referido, o desenvolvimento da indústria dos plásticos a partir dos anos 1950 deveu muito ao aparecimento dos termoplásticos, que podiam ser utilizados em todos os sectores de aplicação. De acordo com a literatura consultada, mundialmente, entre 1965 e 1978, o mercado dos termoplásticos foi dominado por 4 polímeros principais: o PVC, o PE, o

PS e o PP [40]. Em Portugal, estatísticas de 1974 (*Plásticos* nº23) revelam que de 1966 a 1972, a transformação de termoplásticos aumentou 300%, e que, durante este período os principais polímeros utilizados na transformação foram os quatro referidos anteriormente, como demonstrado na Fig. 12 [36].



Figura 11 – Exemplos de artigos presentes na colecção de Isabel Florentino, distribuídos por sectores de aplicação: (a) decoração, (b) moda e acessórios, (c) brinquedos e (d) utilitário e doméstico.

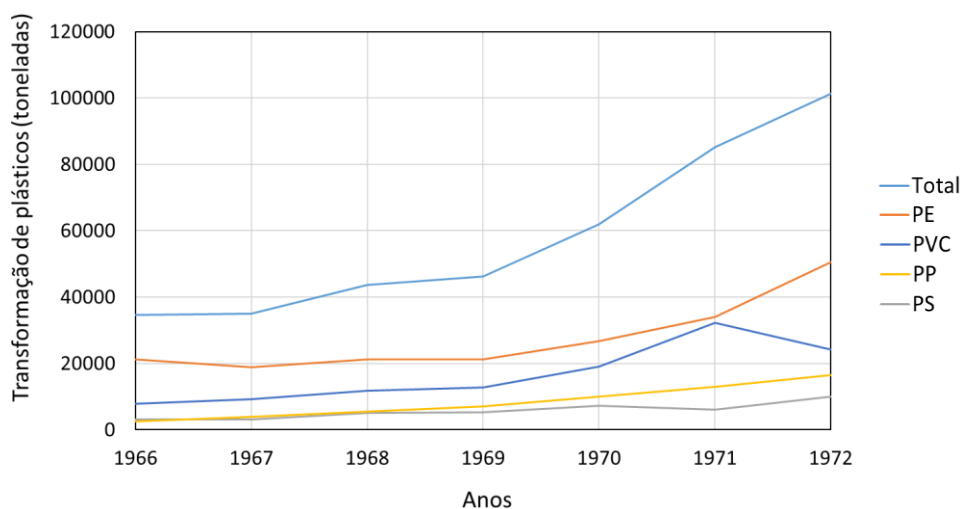


Figura 12 – Dados estatísticos sobre os principais polímeros transformados entre 1966 e 1972. Representação gráfica com base na recolha e tratamento de dados da revista *Plásticos* nº23 de 1974 [36], realizado no âmbito desta investigação.

Os dados estatísticos apresentados na Fig. 13 resultam de uma avaliação preliminar visual, pois nem todos os objectos da colecção foram identificados por métodos analíticos. Deste modo foi possível identificar, tal como referido na literatura, os 4 principais termoplásticos como os mais presentes na colecção: o PVC, o PE, o PP e o PS; evidenciando mais uma vez, a representatividade desta colecção como caso de estudo da indústria transformadora dos plásticos em Portugal.

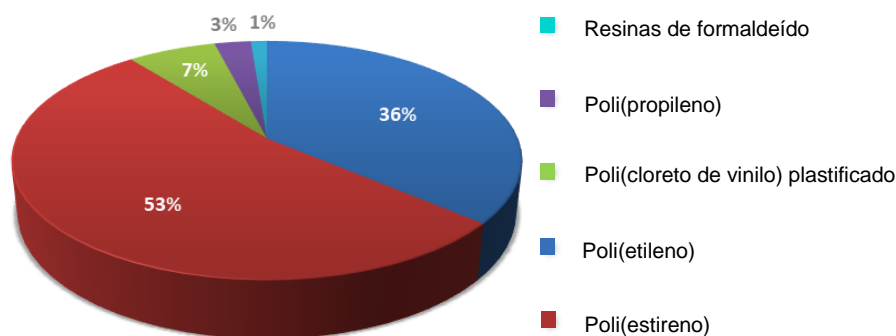


Figura 13 – Distribuição (%) dos principais polímeros presentes na colecção de Isabel Florentino.

Relativamente à análise das datas de origem de transformação no contexto português, dos polímeros anteriormente identificados, estas foram estudadas não deixando de parte alguns termoendurecíveis que foram responsáveis pela inclusão destes materiais em Portugal (Anexo VII).

Como referido na *Plásticos nº1* (1967), em 1940 já se transformava PVC em Portugal [38]. Callapez (2000) também refere que, na década de 1940, as indústrias dedicavam-se à transformação de vários artigos, inclusivamente artigos em *Mipolan* [32], que segundo a *Plásticos nº1* (1967), seria um outro nome dado ao PVC [38]. Este polímero pode estar presente em 7% da colecção como PVC plastificado, em artigos como acessórios e calçado. Contudo, o PVC foi muito utilizado no sector agrícola e na construção civil, na forma de PVC rígido e flexível [41].

Relativamente ao PE, foi dos termoplásticos mais transformados em Portugal, provavelmente pela sua adaptação a qualquer tipo de artigo e pela sua impermeabilidade à água, produzindo artigos inodoros, insípidos e de tacto ceroso [38]. De acordo com a investigadora Callapez (2000) e a *Plásticos nº1* (1967), é possível que a transformação deste polímero se tenha iniciado na década de 1950, tendo sido muito utilizado em artigos domésticos (tigelas, baldes, bacias, louças, talheres, etc.), acessórios (pentas, travessas), decoração (recipientes e caixas) e ainda em indústrias complementares como a das embalagens [32, 37, 42, 43]. Aponta-se que a sua presença nesta colecção seja de 36%.

Em relação ao PS, este aparenta estar em maioria na colecção (53%), o que pode dever-se à sua versatilidade e capacidade de copiar a estética de peças de vidro e porcelana, que

não seriam acessíveis a toda a população, tal como referido por Rui Filinto ao *Jornal de Leiria* (2015) e por Isabel Florentino quando entrevistada (Anexo VI) [35, 44]. Segundo a *Plásticos* nº28 (1976), o PS era transformado para a produção de artigos de uso doméstico, acessórios, embalagens de produtos alimentares, brinquedos, etc. e é possível que a sua transformação tenha sido iniciada na década de 1960, de acordo com Miguel Ritto quando entrevistado por Callapez [38, 45, 46].

Por último, em relação ao PP, aparentemente o menos presente na colecção em estudo (3%), é possível que a sua transformação se tenha iniciado em 1966, de acordo com a *Plásticos* nº23 (1974) [36]. Trata-se de um polímero com características muito semelhantes às do PE, sendo descrito como tendo as vantagens de ser um dos mais leves dos termoplásticos e ainda resistir a temperaturas elevadas, podendo ser utilizado em tubos, condutas e artigos domésticos; contudo, na colecção em estudo, foi maioritariamente identificado em artigos domésticos e brinquedos [38, 47].

A partir dos objectos em estudo, foi ainda possível recolher informações sobre o seu processo de transformação. Segundo Callapez (2000) e Gomes (2005), em Portugal, os principais processos de transformação utilizados em matérias plásticas foram o de compressão, injeção e extrusão [33, 34]. Estes podiam ainda ser complementados com outros processos de transformação. O molde para a compressão de plásticos era aplicado essencialmente na transformação de termoendurecíveis, enquanto que o de injeção e extrusão eram aplicados na transformação de termoplásticos, sendo o de extrusão direccionado a produção contínua como p.e. tubagem [4, 37, 38, 48, 49]. Segundo Gomes (2005), dos 3 processos de transformação, o de injeção foi o que mais se destacou em Portugal, possivelmente pela transição que se deu com o surgimento dos termoplásticos, passando estes a substituírem gradualmente os termoendurecíveis [34]. No geral, todos os processos de transformação conferem marcas características às peças produzidas, mais visíveis quando a produção era ainda considerada rudimentar. Algumas das marcas muito comuns ao processo de transformação por injeção são: (i) o *sprue*, que corresponde ao canal onde a matéria passa da tremonha para o molde; (ii) as rebarbas, formadas a partir de derrames que ocorrem através dos limites do molde; e (iii) as linhas de união destacadas, que podem corresponder ao espaçamento existente entre as partes do molde ou à união de duas peças separadas que são aquecidas e pressionadas uma contra a outra (Fig. 14). Algumas destas marcas podem ser comuns a outros tipos de processos, sendo o *sprue* uma marca muito característica da transformação por injeção. Por observação directa das peças da colecção, verificou-se que 73% dos objectos continham esta marca, tendo em conta que a colecção é maioritariamente constituída por termoplásticos, é possível sugerir o processo de injeção como o mais utilizado na transformação dos objectos da colecção.

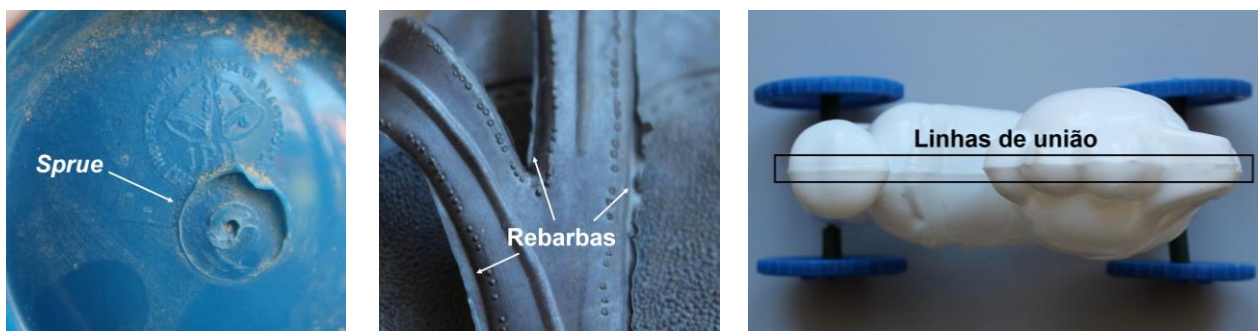


Figura 14 – Marcas de transformação associadas ao processo de transformação por injeção: *sprue*, rebarbas e linhas de união (da esquerda para a direita) (Anexo VIII).

No que diz respeito ao coleccionismo, esta colecção é realmente importante para o campo da conservação. Tendo em conta que estes objectos poderão nunca ter sido utilizados, verifica-se que o acondicionamento e o local de armazenamento da colecção não foi o mais adequado. No geral, todas as peças apresentam muita sujidade e danos por abrasão. Tendo em conta o número elevado de objectos e as suas patologias mais características, definiram-se parâmetros de avaliação do estado de conservação, adaptados aos objectos da colecção. Os parâmetros definidos foram: **bom**, para os objectos onde se verificam apenas danos superficiais minoritários, e que se encontram estáveis; **razoável**, para os objectos com alguns danos físicos, mas que se encontram estáveis; e **mau**, para os objectos com danos físicos significativos e que, possivelmente, se encontram quimicamente instáveis (Fig. 15).



Figura 15 – Representação gráfica do estado de conservação da colecção de Isabel Florentino, com ilustração e definição dos parâmetros.

Desta avaliação verificou-se que, 39% da colecção se encontra em bom estado de conservação; 38% se encontra num estado de conservação razoável; e por fim, 23% se encontra em mau estado de conservação (Fig. 15). No geral, a colecção encontra-se estável, sendo as principais patologias: abrasão, perda de transparência, fissuras e/ou *crazing* (muito

comuns em objectos em PS), sujidade, amarelecimento, fracturas e deformação (característica de polímeros com uma baixa T_g , *Glass Transition Temperature* ou Temperatura de Transição Vítreá), exemplos destas patologias encontram-se no Anexo IX.

3.4. DRIFT *in situ*, no estudo de plásticos pertencentes ao património cultural

Este estudo foca-se nos 4 principais polímeros transformados em Portugal a partir de 1940 e conseqüentemente, nos mais presentes na colecção de Isabel Florentido: PE, PP, PS e PVC. Para melhor compreender e preservar o património cultural, é importante conhecer a natureza química dos materiais. De forma a certificar a avaliação preliminar apresentada anteriormente, alguns objectos foram seleccionados para serem analisados por espectroscopia de IV por reflectância difusa *in situ*.

3.4.1. Estudo para a optimização das condições de aquisição

As análises por espectroscopia IV com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT) *in situ*, são influenciadas por diversos factores: controláveis e não controláveis. Os múltiplos processos de reflexão e absorção que podem ocorrer quando um feixe atinge uma superfície, as características da superfície de amostragem e as propriedades intrínsecas do material, são alguns dos factores não controláveis que podem influenciar a aquisição de espectros [20, 26, 27]. Por outro lado, para a obtenção de um espectro de qualidade é necessário uma boa SNR (*signal to noise ratio*), esta que pode ser controlada através de parâmetros como a resolução, o número de varrimentos, a aquisição prévia de um *background*, entre outros. Sendo a prioridade deste estudo a análise manual e *in situ* de objectos em plástico, é necessário estabelecer um compromisso entre estes parâmetros e o tempo de aquisição, procurando não comprometer a qualidade espectral do sinal (ver Anexo X). A optimização da técnica foi efectuada com uma amostra de referência de PE e teve em conta os seguintes parâmetros:

- **Background e repetibilidade:** As análises iniciam-se com a aquisição de um espectro do *background*, realizado numa placa de ouro texturizada (material de referência para reflectância difusa) existente no interior de uma tampa que é encaixada na interface de reflectância difusa. Uma vez que é necessário colocar e remover a tampa para a realização do *background*, procurou-se compreender a influência do intervalo de tempo entre a aquisição do *background* e a aquisição de espectros de qualidade. Usando as condições optimizadas no equipamento em questão para FTIR-ATR (resolução de 8 cm^{-1} e 32 varrimentos), verificou-se que o espectro obtido com um *background* adquirido imediatamente antes da aquisição se apresentava muito semelhante ao espectro obtido com um *background* realizado 15 min antes da aquisição (Fig. 16), observando-se apenas alterações no espectro obtido com o *background* adquirido 37 min antes, onde se verifica uma alteração na razão entre as intensidades relativas e ainda, um desvio das bandas presentes entre 2500 cm^{-1} e 2250 cm^{-1} .

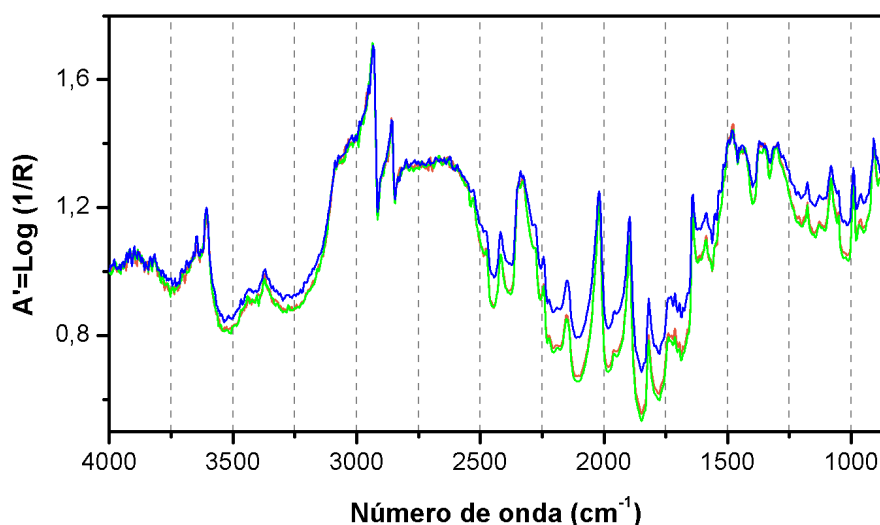


Figura 16 – Espectros DRIFT *in situ* de uma amostra de referência de PE obtidos a diferentes intervalos de tempo após a aquisição do *background*: imediatamente após (laranja), após 15 min (verde) e após 37 min (azul).

Tendo em conta estes resultados, os espectros que se seguem neste trabalho foram sempre realizados com aquisição de *background* apenas de 15 em 15 min. Contudo, apesar de estas condições terem permitido adquirir espectros com SNR repetível, o mesmo pode não acontecer ao nível da repetibilidade entre as intensidades relativas dos picos e bandas numa análise manual Fig. 17 (a repetibilidade deverá ser confirmada através do seu cálculo). Em todo o caso, é necessária precaução na interpretação da informação quantitativa a partir desta técnica.

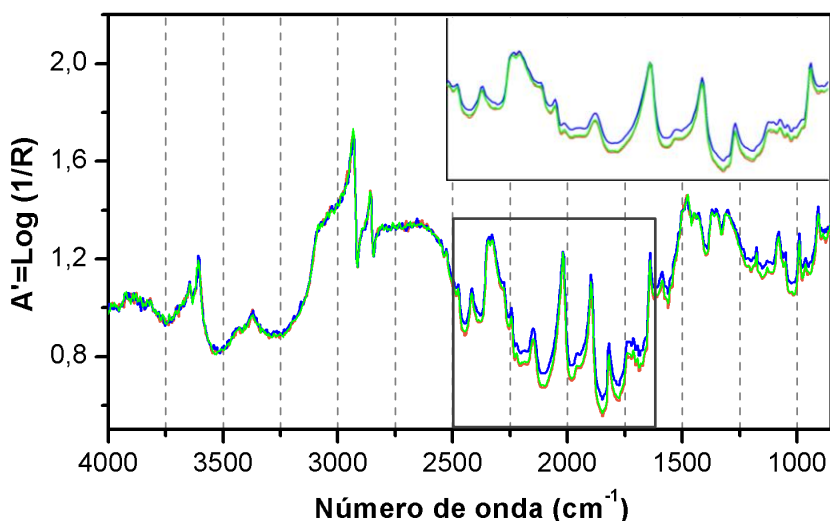


Figura 17 – Espectros de DRIFT *in situ* da referência de PE com *background* antes de cada aquisição demonstrando a possível diferença existente entre as intensidades relativas dos picos e bandas. *Inset*: detalhe da região entre 2500 e 1750 cm^{-1} , onde é possível existir uma variação da relação entre as intensidades relativas.

- **Resolução, nº de varrimentos e tempo de aquisição:** Utilizou-se como ponto de partida as condições utilizadas pelos diferentes autores que aplicaram a mesma técnica a património cultural. A maioria dos autores utilizaram uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varrimentos [9, 12, 12, 18], à excepção de um estudo mais recente que utiliza 4 cm^{-1} de resolução e 264 ou 500 varrimentos [16]. Contudo, estes autores utilizaram um tripé para suportar o equipamento. Uma vez que o presente estudo pretende estudar a aplicabilidade desta técnica como uma técnica de rápida aquisição e manual, para a identificação de plásticos, sem auxílio de um tripé, procurou-se diminuir o tempo de aquisição. Desta forma, não se utilizaram nem resoluções muito altas nem um elevado nº de varrimentos. O estudo sistematizado das condições de aquisição que levaram à selecção das melhores condições encontra-se no Anexo XI. Concluindo-se que as melhores condições de aquisição, que melhor permitiram estabelecer um compromisso entre o tempo de aquisição e a SNR, foi de 8 cm^{-1} de resolução e 150 varrimentos. Uma comparação entre espectros de DRIFT *in situ* adquiridos com as condições optimizadas e as estabelecidas pelos autores referidos encontra-se no Anexo XI.

3.4.2. Caracterização por DRIFT *in situ* de objectos históricos em plástico

Para uma melhor interpretação dos sinais obtidos por DRIFT *in situ*, os princípios teóricos e para a realização de análises em diferentes modos no IV, a amostra de referência de PE será utilizada como exemplo. Como se pode ver na Fig. 18, entre o espectro de transmissão e de ATR, verificam-se pequenas diferenças nas intensidades relativas das bandas, tal como mencionado na literatura. Por outro lado, comparando estes espectros com o de DRIFT *in situ*, este revela-se muito complexo e diferente. Verifica-se um aumento significativo do número de bandas no espectro, e algumas bandas de fraca intensidade em transmissão e ATR, apresentam-se mais intensas no de DR (mais exemplos no Anexo XII). Este aumento pode estar relacionado com o facto de o percurso do feixe de IV (pela amostra) ser indefinido, podendo interagir mais vezes com a mesma informação molecular do que em transmissão, por exemplo. Isto pode resultar num aumento da intensidade das bandas e consecutivamente, as bandas de maior absorção em transmissão (identificadas na Tabela 1) ficam mascaradas. Como é o exemplo da região de distensão do grupo CH_2 ($\nu(\text{CH}_2)$) onde se verifica o aparecimento de distorções como bandas semelhantes a primeira derivada (Fig. 18, sombreado azul) [9, 12, 13, 16-19, 20, 25, 29]. Podem ainda surgir bandas harmónicas e/ou de combinação, contudo, a sua atribuição é ainda dúbia. O efeito de reststrahlen (bandas invertidas), dada a presença de um composto com $k < 1$, não foi identificado neste espectro. Contudo, a possibilidade deste efeito em compostos orgânicos ($k < 1$) irá ser discutida mais à frente [9-13, 17, 19, 20].

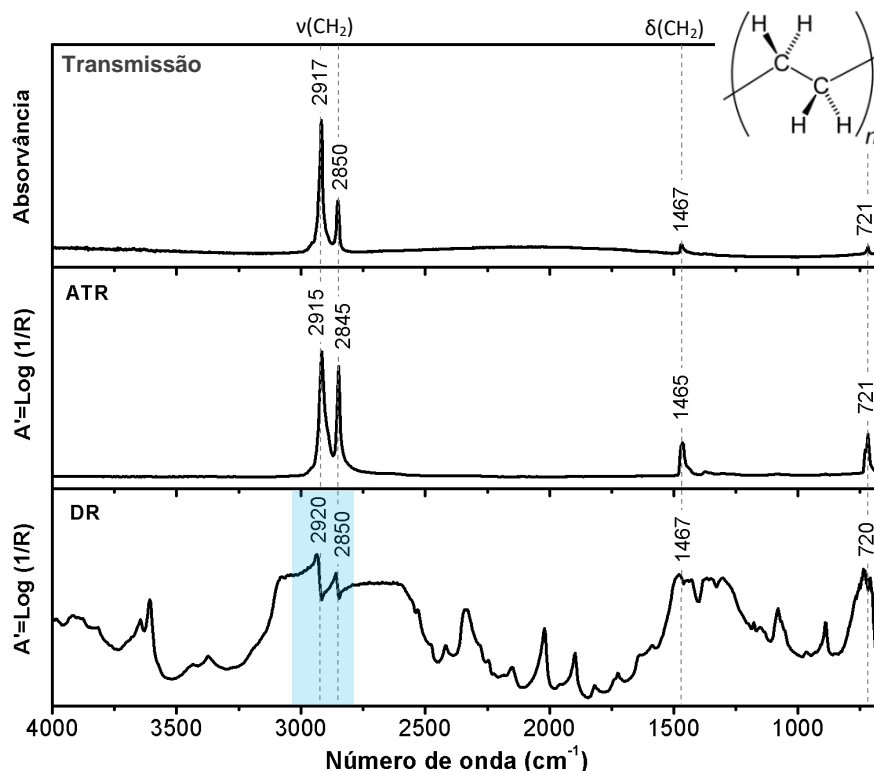


Figura 18 – Espectro de PE obtido no modo de transmissão, ATR e reflectância difusa (DR). O sombreado azul evidencia a região com bandas semelhantes a uma primeira derivada.

Tabela 1 – Principais vibrações dos espectros de IV da amostra de referência de PE [50, 51]

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição*
2940-2915	v _{as} (CH ₂)
2870-2840	v _s (CH ₂)
1470-1450	δ(CH ₂)
725-720	ρ(CH ₂)

*v_{as} distensão assimétrica; v_s distensão simétrica; δ flexão; ρ deformação

De uma forma geral, os estudos publicados sobre a utilização destes equipamentos *in situ*, em património cultural, não reúnem explicações teóricas sobre as distorções que podem surgir nos espectros, referindo apenas que advêm da presença da componente especular, e focando-se na interpretação dos espectros adquiridos utilizando técnicas complementares. Desta forma, para além do estudo da aplicação desta técnica em objectos patrimoniais em plástico, este trabalho pretende também contribuir com uma componente teórica, preenchendo a lacuna existente.

Como referido anteriormente, a luz reflectida de uma superfície dá origem a duas componentes específicas da reflexão: a reflectância especular e a reflectância difusa. No entanto, a componente especular não é opticamente separável da componente difusa. Esta interação, segundo a literatura, é a principal responsável pelo aparecimento de distorções nos espectros [9, 12, 18, 19]. Assim sendo, tornou-se essencial perceber o modo de funcionamento do equipamento e de que forma este detecta a radiação reflectida. No Anexo

XIII apresenta-se um esquema *tipo* do interferômetro e da disposição dos espelhos no interior da interface de reflectância difusa, que sugere que a radiação reflectida com o mesmo ângulo do feixe incidente é bloqueada, favorecendo a reflectância difusa.

Mitchell (1993), Blitz (1999) e Everall *et al.* (2007) esclareceram a presença da componente especular nas análises de DRIFT. Numa análise ideal apenas a radiação que penetrou na amostra e foi reflectida de volta para o detector, deve ser registada; contudo, na prática, parte da radiação que foi reflectida da superfície também atinge o detector [25-27].

Esta radiação denomina-se **reflexão**

difusa de Fresnel (Fig. 19) [25-27].

Esta ocorre quando as partículas à superfície estão distribuídas de forma aleatória não tendo, necessariamente, uma superfície paralela à superfície macroscópica. Desta forma, embora o raio reflectido sofra reflexão especular, a radiação reflectida da superfície macroscópica chega ao detector

como difusa (com um ângulo diferente do ângulo de incidência) (Fig. 19, a laranja) [24-28]. Esta componente advém da radiação reflectida que não foi absorvida pelo material, sofrendo múltiplas reflexões "espelhadas" no seu interior [25-28].

De modo a confirmar a possibilidade de esta componente ser a principal causa das distorções espectrais visíveis no espectro de PE (Fig 18), foi testada a caracterização de uma superfície *pristine* (superfície altamente especular) de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Uma vez que não foi possível adquirir um espectro, verificou-se que o equipamento lê a componente difusa, contudo, é possível que não seja capaz de eliminar totalmente a componente especular, podendo estar presente na forma de reflexão difusa de Fresnel. Esta que pode ser a principal causa das distorções espectrais [24, 25-28].

Considerando a equação de Fresnel, à qual a componente especular obedece, fica claro a sua dependência tanto do índice de absorção (k) como do índice de refração (n) pois, com o aumento da absorção, aumenta também a reflectância especular [27]. Por conseguinte, se a componente difusa de Fresnel (especular) for fraca, o espectro DRIFT será mais semelhante a um de transmissão. Inversamente, uma forte componente especular irá promover o aparecimento de distorções nos espectros DRIFT [24, 25-28].

Röseler e Korte (2002) e ainda Claybourn (2002) sugerem que estas distorções são resultantes de **dispersões anómalas**. Numa análise por reflectância, a dispersão do **índice**

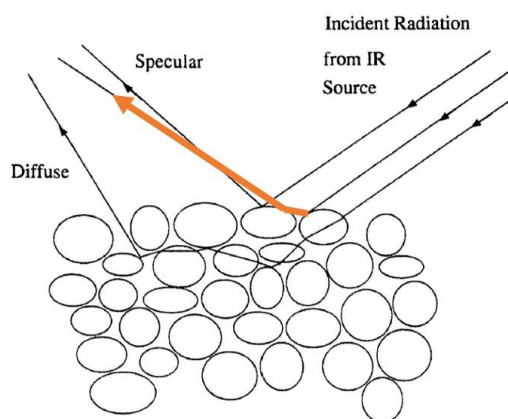


Figura 19 – Ilustração da reflexão difusa de Fresnel, representada no raio reflectido da superfície a laranja [27].

de refração (n)¹ tem uma forte influência na análise, tendo em conta que n varia com comprimento de onda (λ) e que, nos λ em que a amostra absorve energia, n **sofre dispersão anômala** [53, 54]. O índice de refração, é um *número complexo* convencionalmente definido como, $\hat{n} = n + ik$, constituído por uma parte imaginária, k , o **índice de absorção** e uma parte real, n , o **índice de refração**, designadas de constantes ópticas, uma vez que fornecem informação sobre as propriedades ópticas de um meio [53, 54].

Claybourn (2002), representou a relação da dispersão para as partes real e imaginária do número complexo \hat{n} . Como ilustrado na Fig. 20, a parte real do índice de refração, n , é maior que k , apenas a frequências abaixo da **frequência de ressonância, ω** (região onde ocorre uma grande absorção) [54]. Avançando através das curvas de dispersão para maiores frequências, verifica-se que o índice de refração varia abruptamente e **$dn/d\omega$ torna-se negativo** (derivada parcial negativa) e esta região, **acompanhada de uma absorção $k(\omega)$** , é conhecida como a **região de dispersão anômala**. Após a frequência de ressonância, n aumenta para frequências maiores, **$dn/d\omega$ é positivo**, este fenómeno é designado por **dispersão normal** [53, 54-60]. O mesmo se verifica através da Fig. 21 onde está representada a dispersão de n em relação à frequência em diferentes regiões do espectro electromagnético, expressando ainda o comportamento de n ao longo das diferentes regiões espectrais sofrendo, tendencialmente, um decréscimo com o aumento do número da frequência [57-59].

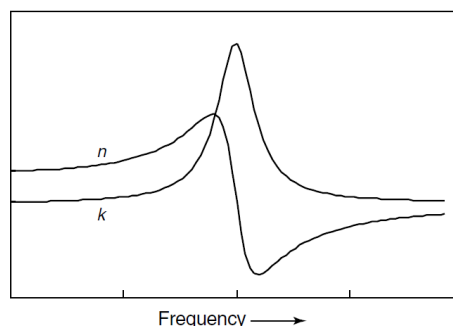


Figura 20 – Curvas de dispersão da parte real, n , e da parte imaginária, k , integrantes do complexo índice de refração, em função da frequência [54].

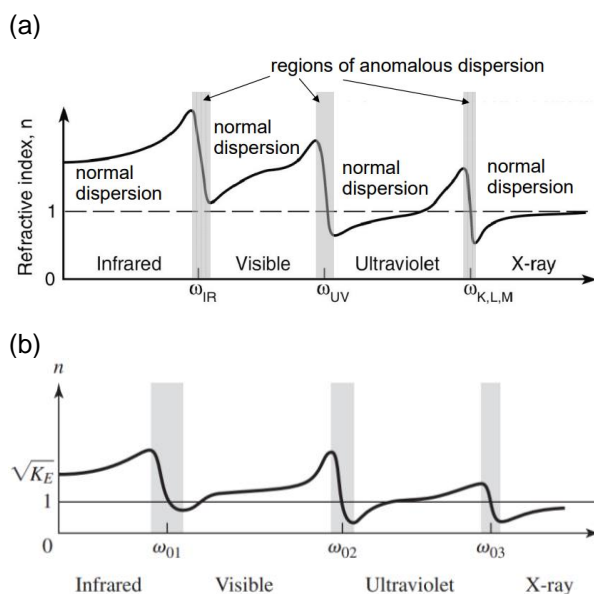


Figura 21 – Dispersão do índice de refração em função da frequência em diferentes regiões do espectro electromagnético Dispersão anômala na região do IV: sem imposição da condição $n < 1$ [59] (a), respeitando a condição $n < 1$ [58] (b).

¹ O índice de refração, relaciona a velocidade da luz no vácuo com a velocidade da luz num determinado meio [55].

Contudo, apesar de a maioria dos autores referirem que para haver dispersão anômala é apenas necessário que $dn/d\omega < 0$ (Fig. 21a) [54, 57-59]. Lipson *et al.* referem ainda a condição de $n < 1$ na região de absorção (Fig. 21b) [56]. Röseler e Korte (2002), acrescentam ainda que este tipo de fenómeno conjugado a uma posição do número de onda em que $n=1$ coincide com baixa absorção (a maiores nº de onda), k e n intersectam-se, dando origem ao efeito de reststrahlen (Fig. 22a) [53, 61, 62].

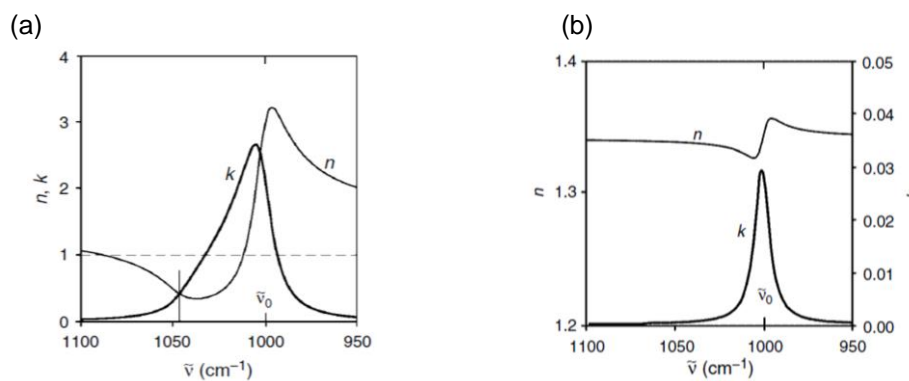


Figura 22 – Dispersão do índice de refração em função do número de onda: (a) osciladores fortes e (b) osciladores fracos [53].

Tendo em conta que as bandas de absorção podem ser modeladas assumindo um oscilador harmónico, distinguem-se dois tipos, fraco e forte, o oscilador forte (essencialmente caracterizado por vibrações de compostos inorgânicos, $k \gg 10$) é associado ao fenómeno explicado anteriormente (Fig. 22a) [53]. Em 2005, Korte e Röseler desenvolveram um estudo determinando que também em análises de compostos orgânicos ($k < 1$, polímeros $0 < k < 0,2$), portanto osciladores fracos (Fig. 22b), poderíamos ter curvas de dispersão com $n < 1$, admitindo a possível existência de distorções do tipo efeito de reststrahlen nestes compostos [61]. Contudo, estes são maioritariamente associados a distorções como bandas semelhantes a uma primeira derivada, resultantes de dispersão anómala [24, 26, 53, 63].

Consultando a literatura já referida, foi possível perceber de que forma é possível relacionar as partes real e imaginária do complexo índice de refração numa só função analítica [53]. Esta relação dá-se através da transformada Kramers-Kronig (KKT, *Kramers-Kronig Transformation*), onde qualquer valor de k está relacionado através de uma KKT a um espectro completo de n e vice-versa [53, 56]. Assim sendo, as distorções espectrais podem ser parcialmente “corrigidas” através da KKT [28, 53]. Contudo, é importante ter em consideração que o KKT só deve ser aplicado na presença de uma forte componente especular, em zonas de distorção [53].

Na Fig. 23 apresentam-se 3 espectros de PE da mesma região espectral em diferentes modos de aquisição no IV. No espectro de transmissão, na região da distensão dos CH_2 , são observadas as bandas de maior absorção que, no espectro de DRIFT ganham um perfil semelhante a uma primeira derivada. Considerando o referido anteriormente, verifica-se que

com a aplicação da KKT estas bandas são corrigidas a bandas de absorção (tal como no espectros de transmissão), apenas com um desvio para números de onda maiores.

Apesar de Korte e Röseler (2005) terem demonstrado que compostos orgânicos podem apresentar o efeito de reststrahlen, esta distorção não foi detectada nos espectros das amostras de referência [61]. Contudo, um exemplo deste tipo de distorção, encontra-se no Anexo XIV.

As amostras de formulações comerciais foram analisadas por ATR-FTIR, DRIFT e μ -EDXRF. Estas amostras são importantes por poderem ter uma composição muito semelhante à dos objectos históricos, desta forma, foram utilizadas para perceber de que forma é que os aditivos podem influenciar os espectros DRIFT, principalmente quando contêm compostos inorgânicos na sua composição. As análises por μ -EDXRF demonstraram a presença de elementos inorgânicos nestas amostras (Anexo XV), verificando-se que estes elementos não provocaram alterações significativas nos espectros, não se verificando, portanto, o efeito de reststrahlen, como era esperado. Desta forma, é possível que a presença de aditivos como elementos inorgânicos ($k \gg 1$) não altere significativamente os espectros DRIFT *in situ* dos objectos históricos, facilitando a interpretação dos sinais obtidos.

Seguidamente, a partir da base de dados espectral criada (DRIFT e FTIR-ATR) foi possível fazer a identificação por DRIFT *in situ* dos objectos patrimoniais seleccionados (Fig. 24). Como se pode verificar na Fig. 24, a partir das bandas presentes nos espectros foi possível identificar os marcadores do PE e que, apesar da possível presença de aditivos nestes objectos, os marcadores mantiveram-se os mesmos, variando apenas o perfil espectral, o que pode estar relacionado com a análise manual e a forma do objecto. A identificação dos marcadores foi ainda possível para os restantes polímeros (PP, PVC e PS), encontrando-se descritos no Anexo XVI.

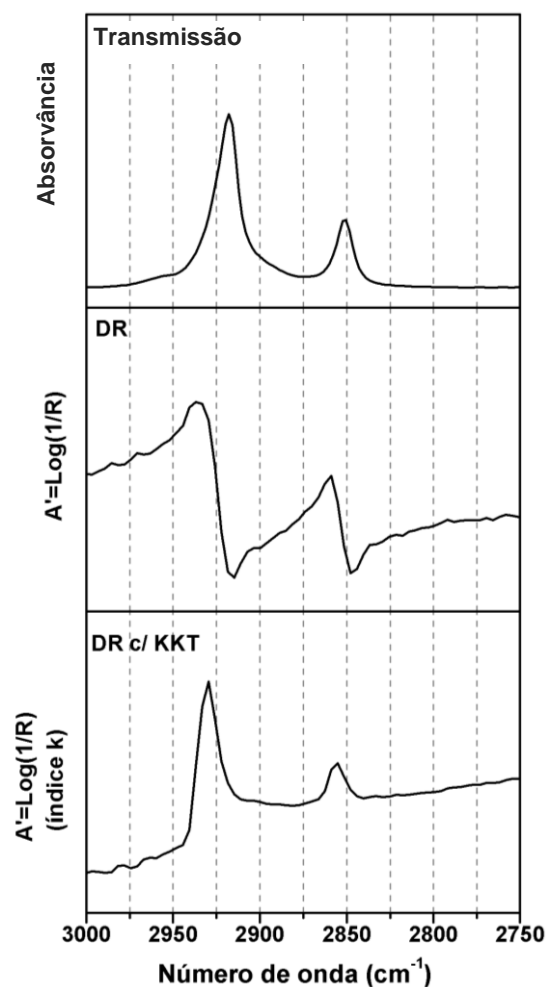


Figura 23 – Espectros de IV da amostra de referência de PE na região de distensão dos CH₂, obtidos nos modos de: transmissão, DR e DR com transformada Kramers-Kronig.

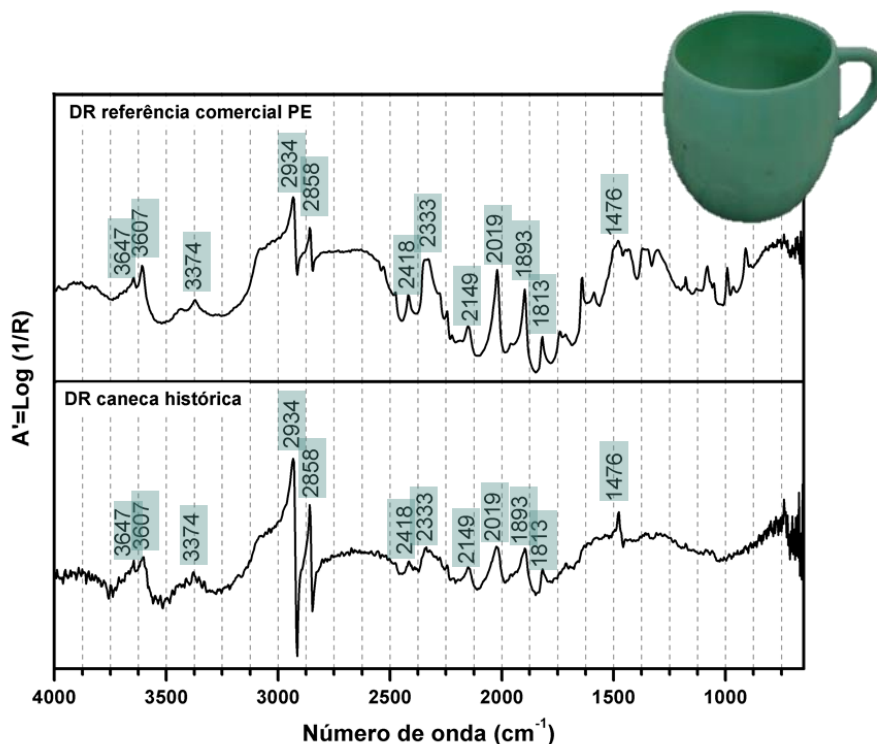


Figura 24 – Espectros de DRIFT *in situ* da amostra de PE de formulação comercial e da caneca histórica da colecção de I. Florentino. Marcadores identificados com sombreado verde.

Tratando-se de objectos históricos de formulações complexas e, não sendo possível controlar a sua composição e topografia, a presença da componente especular é favorecida. Como já demonstrado por Fuller e Griffiths (1978) no estudo de pós, diferentes tamanhos de partículas à superfície dão origem a espectros com diferente qualidade espectral – i.e. compostos com partículas de menor dimensão dão origem a espectros com melhor qualidade [26, 64]. Desta forma e, a partir de literatura sobre possíveis estratégias para minimizar a presença da reflectância especular e adaptando este conhecimento a análises *in situ*, foi testada a eficiência da abrasão nas amostras de referência, a fim de seleccionar uma área de análise do objecto que proporcione menos distorções [65]. Nas amostras de PE e PP o resultado não foi representativo, pois os espectros obtidos sem e com abrasão são muito semelhantes; em relação ao PS, a presença de abrasão resultou em menos distorções e, consecutivamente, o espectro apresenta regiões mais semelhantes a um espectro de transmissão (Anexo XVII). O mesmo foi observado relativamente ao PVC, como se pode ver na Fig. 25. Após a abrasão com uma caneta com ponta em fibra de vidro, o perfil das bandas do espectro tornou-se mais semelhante ao perfil da mesma região no espectro de transmissão (Fig. 25, sombreado amarelo). Foi ainda testada a abrasão de uma superfície em PMMA, verificando-se que, desta forma foi possível a obtenção de um espectro por DRIFT *in situ* (Anexo XVII). Assim sendo, tirando partido de uma das patologias mais encontradas, a abrasão superficial, é possível que a análise de objectos patrimoniais nestas superfícies seja útil para a compreensão dos sinais obtidos.

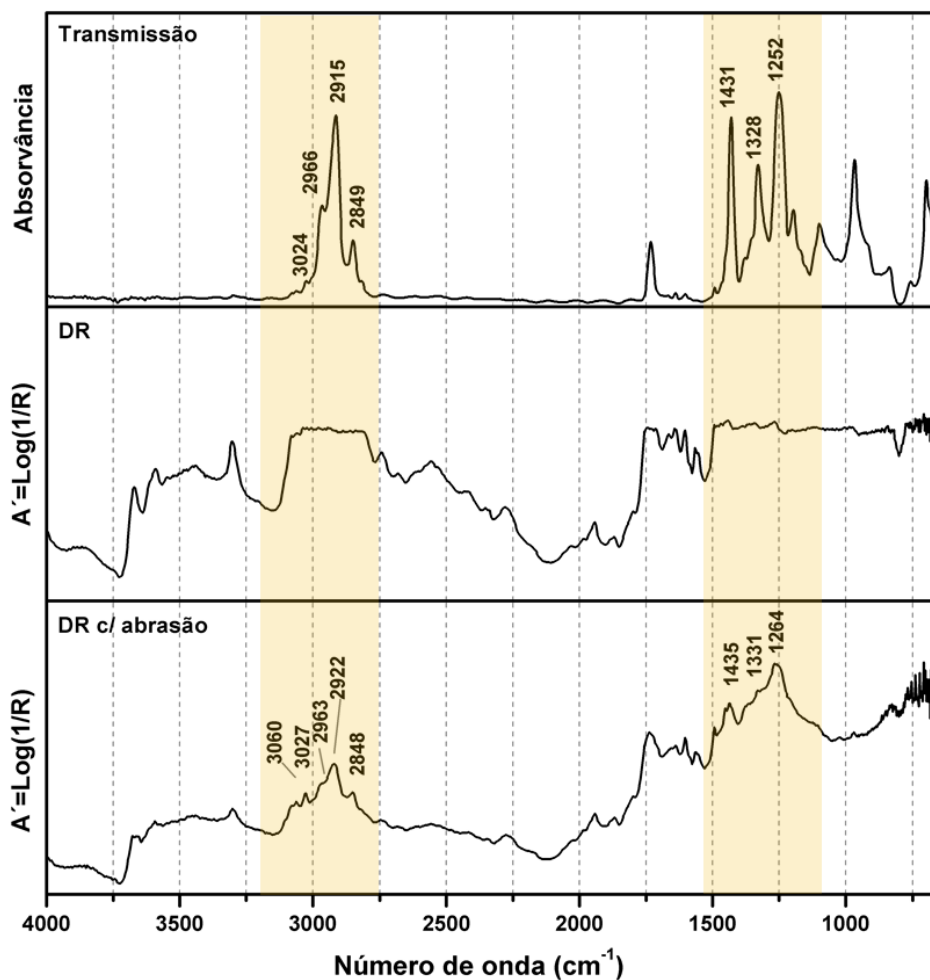


Figura 25 – Espectros de IV da amostra de referência de PVC em diferentes modos: transmissão, DR numa região sem abrasão e numa região com abrasão realizada com fibra de vidro. O sombreado amarelo indica as regiões que apresentam um perfil semelhante às de transmissão.

4. Conclusão

Os objectos da colecção de Isabel Florentino demonstram ser testemunhos materiais da história da indústria do plástico em Portugal, verificando-se que este caso de estudo é representativo da sociedade e época vivida desde a chegada dos plásticos. Os materiais tradicionalmente utilizados para a produção de artigos foram sequencialmente substituídos por estes novos materiais que foram empregues em inúmeros sectores de actividade, devido à diversidade de matérias plásticas existentes e às suas propriedades inerentes. É com a introdução dos termoplásticos que se dá um maior desenvolvimento desta indústria sendo Leiria o centro de produção responsável por este acontecimento. O estudo da colecção, que se provou muito diversificada a nível material, de tipologia dos objectos e sector de aplicação, abrangendo várias épocas da indústria transformadora de matérias plásticas; permitiu contribuir para a história da indústria dos plásticos, no período de 1940 a 1980.

Partindo do estudo dos objectos, foram identificados os principais polímeros presentes na colecção: PE, PP, PS e PVC. Estes foram seleccionados para a optimização da técnica DRIFT *in situ*. De acordo com o conhecimento da autora, este estudo é o primeiro a aplicar eficazmente esta técnica a objectos patrimoniais em plástico, tendo explorado a interpretação teórico-prática dos sinais obtidos. A optimização da técnica está intimamente relacionada com as condições de aquisição. Para a obtenção de espectros com qualidade espectral, é necessário manter o equipamento o mais estável possível, permitindo que a interface *o-ring* - objecto se mantenha na mesma posição. É ainda crucial que o *o-ring* faça contacto total com o objecto, para que não haja interferência do exterior, tendo-se verificado que superfícies planas (independentemente de serem texturizadas ou não) permitem espectros DRIFT com melhor qualidade. Para o equipamento usado, as condições de aquisição óptimas, *in situ*, são 8 cm^{-1} de resolução e 150 varrimentos.

Foi possível observar a presença de distorções nos espectros DRIFT *in situ*, sendo este um resultado espectável, uma vez que, os materiais poliméricos favorecem a presença da componente especular. Isto determinou a não-utilização do modelo Kubelka-Munk como “correção”, tendo-se apenas utilizado a transformada Kramers-Kronig para corrigir as distorções como bandas semelhantes a uma primeira derivada em bandas de absorção, não se tendo verificado a sua eficácia nas distorções do tipo efeito de *reststrahlen* (bandas invertidas). Este estudo também demonstrou que através da abrasão das amostras foi possível reduzir as distorções dos espectros, principalmente do PS e do PVC, tornando-os semelhantes aos de transmissão. Contudo, é importante referir que a tentativa de minimizar as distorções (com KKT ou abrasão) não pretende transformar um espectro DR num espectro de transmissão. É essencial olhar para as distorções como informação útil pois sendo uma técnica muito sensível pode ser determinante na detecção de compostos minoritários, como

aditivos, e das primeiras alterações resultantes de degradação. Uma vez que nestes materiais, a presença da componente especular prevalece, as bandas fundamentais são mascaradas por distorções espectrais. Assim sendo, através da base de dados desenvolvida, verificou-se que a técnica DRIFT *in situ* fornece perfis espectrais característicos para cada polímero, tendo sido possível identificar esses perfis como marcadores no IV. Com o estudo progressivo desta técnica, esta poderá tornar-se num método analítico fundamental para o estudo de objectos em plástico do património cultural.

Desta forma, a abordagem multidisciplinar deste estudo revelou-se importante para a história da indústria dos plásticos em Portugal, demonstrando através da colecção privada de Isabel Florentino que é possível confirmar uma articulação entre a história (nomeadamente a cultura, o impacto económico, etc.) e os materiais, conduzindo a um melhor conhecimento sobre uma sociedade de consumo.

5. Referências bibliográficas

- [1] Painter, P.C. & Coleman, M.M. 2008. *Essentials of Polymer Science and Engineering*. Lancaster: DEStech Publications, Inc.
- [2] Cowie, J.M.G. & Arrighi, V. 2007. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [3] Michaeli, W., Greif, H., Wolters, L., Vossebürger, J. (Eds.). 2000. *Training in Plastics Technology*. 2ª Ed. Munich: Hanser Publishers.
- [4] McCrum, N.G., Buckley, C.P., Bucknall, C. B. 1988. *Principles of polymer engineering*. New York: Oxford University Press.
- [5] Stuart, B., George, B., McIntyre, P. 1996. *Modern Infrared Spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons.
- [6] Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, J.M. 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science: Scientific Tools for Conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- [7] Smith, B.C. 2011. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2nd Ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [8] Humecki, H. J (Ed). 1995. *Practical guide to infrared microspectroscopy*. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC.
- [9] Arrizabalaga, I., Gómez-Laserna, O., Aramendia, J., Arana, G., Madariaga, J.M. 2014. Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in situ analyses on Cultural Heritage materials. *Spectrochim. Acta Part A* 129, 259–267.
- [10] Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A. 2010. In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach. *Acc. Chem. Res.* 728-738. Vol. 43, No. 6.
- [11] Rosi, F., Miliani, C., Clementi, C., Kahrim, K., Presciutti, F., Vagnini, M., Manuali, V., Daveri, A., Cartechini, L., Brunetti, B.G., Sgamellotti, A. 2010. An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques. *Appl. Phys. A*, 100: 613–624.
- [12] Manfredi, M., Barberis, E., Rava, A., Robotti, E., Gosetti, F., Marengo E. 2015. Portable diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) technique for the non-invasive identification of canvas ground: IR spectra reference collection. *R. Soc. Chem. Analytical Methods*.
- [13] Gómez-Laserna, O., Arrizabalaga, I., Prieto-Taboada, N., Olazabal, M. A., Arana, G., Madariaga, J. M. 2016. In situ DRIFT, Raman, and XRF implementation in a multianalytical methodology to diagnose the impact suffered by built heritage in urban atmospheres. *Anal. and Bioanal. Chem.*
- [14] Saviello, D., Toniolo, L., Goidanicha, S., Casadio, F. 2016. Non-invasive identification of plastic materials in museum collections with portable FTIR reflectance spectroscopy: Reference database and practical applications. *Microchem. J.* 124 (2016) 868–877.
- [15] Picollo, M., Bartolozzi, G., Cucci, C., Galeotti, M., Marchiafava, V., Pizzoc, B. 2014. Comparative Study of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Transmission, Attenuated Total Reflection, and Total Reflection Modes for the Analysis of Plastics in the Cultural Heritage Field. *Appl. Spectrosc.* Vol: 68, No 4.

- [16] Steger, S., Stege, H., Bretz, S., Hahn, O. 2018. Capabilities and limitations of handheld Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) for the analysis of colourants and binders in 20th-century reverse paintings on glass. *Spectrochim. Acta Part A* 195, 103-112.
- [17] Madariaga, J. M., Maguregui, M., Castro, K., Knuutinen, U., Martínez-Arkarazo, I. 2016. Portable Raman, DRIFTS, and XRF Analysis to Diagnose the Conservation State of Two Wall Painting Panels from Pompeii Deposited in the Naples National Archaeological Museum (Italy). *Appl. Spectrosc.* Vol. 70(1) 137–146.
- [18] Manfredi, M., Barberis, E., Aceto, M., Marengo, E. 2017. Non-invasive characterization of colorants by portable diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy and chemometrics. *Spectrochim. Acta Part A* 181, 171–179.
- [19] Arrizabalaga, I., Gómez-Laserna, O., Carrero, J. A., Bustamante, J., Rodríguez, A., Arana, G., Madariaga, J. M. 2015. Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on built heritage materials. *R. Soc. Chem. Analytical Methods*. 7, 1061.
- [20] Armaroli, T., Bécue, T., Gautier, S. 2004. Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS): Application to the in situ Analysis of Catalysts. *Oil gas sci. technol.– Rev. IFP*, Vol. 59, No. 2, pp. 215-237.
- [21] Navas, N., Romero-Pastor, J., Manzano, E., Cardell, C. 2008. Benefits of applying combined diffuse reflectance FTIR spectroscopy and principal component analysis for the study of blue tempera historical painting. *Anal. Chim. Acta* 630 141–149.
- [22] Silva, C. E., Silva, L. P., Edwards, H. G. M., de Oliveira, L. F. C. 2006. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal. bioanal. chem. res.* 386:2183–2191.
- [23] Pandey, K. K. 1999. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 71, 1969–1975.
- [24] Milosevic, M. & Berets, S.L. 2002. Accessories and Sample Handling for Mid-infrared Diffuse Reflection Spectroscopy. In: Chalmers, J.M., Griffiths, P.R. (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy - Theory and Instrumentation*, (pp:1-9). Ingleterra: Wiley (John Wiley & Sons Ltd.).
- [25] Everall, N.J., Chalmers, J.M., Griffiths, P.R. 2007. *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*. Ingleterra: Wiley (John Wiley & Sons Ltd.).
- [26] Blitz, J.P. 1999. Diffuse Reflectance Spectroscopy. In: Mirabella, F.M. (Eds.), *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy* (pp:185-192). Ingleterra: Wiley (John Wiley & Sons Ltd.).
- [27] Mitchell, M. B. 1993. 13 - Fundamentals and applications of diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy. In: Urban, M. W. & Craver, C. D. (Eds.), *Structure Property Relation in Polymers, Spectroscopy and Performance* (pp. 351-375). *Advances in Chemistry Series*, 236, American Chemical Society, Washington: ACS Publications.
- [28] Bouchard, J., & Douek, M. 1993. Structural and concentration effects on the diffuse reflectance FTIR spectra of cellulose, lignin and pulp. *J. Wood Chem. Technol.* 13(4), 481-499.
- [39] Messerschmidt, R. G. 1985. Complete Elimination of Specular Reflectance in Infrared Diffuse Reflectance Measurements. *Appl. Spectrosc.* Vol 39, No 4.
- [30] Mossman, S. 1997. *Early plastics: perspectives, 1850-1950*. London: Leicester University Press.

- [31] Shashoua, Y. 2008. *Conservation of Plastics: Materials Science, Degradation and Preservation*. Oxford: Butterworth-Heinemann, Elsevier.
- [32] Callapez, M. E. (2000). *Os Plásticos em Portugal – A Origem da Indústria Transformadora*. Lisboa: Editorial Estampa, Lda.
- [33] Lains, P., Miranda, S.M., Costa, L.F. 2011. *História económica de Portugal, 1143-2010*. Lisboa: A Esfera dos Livros.
- [34] Gomes, N. M. D. 2005. *A Indústria Portuguesa de Moldes Para Plásticos - História, Património e sua musealização* (dissertação de Mestrado em Museologia e Património Cultural). Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra.
- [35] (n.a.). 2015. História da Indústria na região de Leiria. *Jornal de Leiria*, edição 1596.
- [36] (n.a.). 1974. CETEL – Centro de Estudos Técnico-Económicos. *Plásticos*, nº23
- [37] Guimarães, M.G.P. 1967. Perspectivas da Indústria de Matérias Plásticas. *Plásticos*, nº2.
- [38] Costa, A. Q. 1967. Na era dos plásticos, *Plásticos*, nº1.
- [39] Almeida, A. N. 1993. Mulheres e famílias operárias: a “esposa doméstica”. *Análise Social*, vol. xxviii (120), 1993 (1.º), 105-132
- [40] Willbourn, A.H. 1978. O futuro dos termoplásticos nos países de economia de mercado. *Plásticos*, nº27.
- [41] Batanero, L.F. (1968). O saco de grande capacidade: Separata da revista da Indústria de Matérias Plásticas. *Plásticos*, nº 3.
- [42] Gutiérrez, B. J. M. (1967). O controlo da qualidade dos sacos de polietileno na indústria: Separata da revista da Indústria de Matérias Plásticas. *Plásticos*, nº 2.
- [43] Guimarães, M.G.P. 1967. Perspectivas da Indústria de Matérias Plásticas. *Plásticos*, nº2.
- [44] Florentino, I. 2018. Comunicação por *e-mail*.
- [45] (n.a.) (1976). Sumário. Boletim Informativo Associação Portuguesa da Indústria dos Plásticos nº 28, Setembro.
- [46] Ritto, M. 2018. Comunicação pessoal não publicada conduzida por: Maria Elvira Callapez, Patricia. *Plásticos Santo António, Leiria*.
- [47] Delorme, J. 1968. Situação actual das Indústrias Transformadoras de Matérias Plásticas: Separata da revista da Indústria de Matérias Plásticas. *Plásticos*, nº 3.
- [48] Castellanos, O.L., Ramos, M.A. 1976. Erros e defeitos na moldagem por injeção, extrusão e insuflação. *Plásticos*, nº25.
- [49] Rosen, S. L. 1993. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [50] Hummel, O. 2002. *Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods*. Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha.
- [51] Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M. and Akcelrud, L. 2002. Polyethylene Characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21, 557-563.

- [52] Sheppard, N. 2002. The Historical Development of Experimental Techniques in Vibrational Spectroscopy. In: Chalmers, J. M. & Griffiths, P. R. (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy - Theory and Instrumentation* (pp. 19). Inglaterra: Wiley (John Wiley & Sons Ltd.).
- [53] Röseler, A. & Korte, E.H. 2002. Infrared Spectroscopic Ellipsometry. In: Chalmers, J. M. & Griffiths, P. R. (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Inglaterra: Wiley (John Wiley & Sons Ltd.)1065–1090, Vol. 2 (2002).
- [54] Claybourn, M. 2002. External Reflection Spectroscopy. In: Chalmers, J. M. & Griffiths, P. R. (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Inglaterra: Wiley (John Wiley & Sons Ltd.) 969–981, Vol. 2.
- [55] McNaught, A. D. & Wilkinson, A. 1997. *IUPAC - Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- [56] Lipson, A., Lipson, S.G., Lipson, H. 2011. *Optical Physics* .4rd Ed. Cambridge: Cambridge University Press.
- [57] Sommerfeld, A. 1954. *Optics: Lectures on Theoretical Physics*. Vol. IV. University of Munich. New York: N.Y. Academic Press Inc., Publishers.
- [58] Hecht, E. 2017. *Optics – Global Edition*. 5th Ed. Adelphi University. Capítulo 3 – Electromagnetic, Theory, Photons and Light. London: Pearson Education,
- [59] Mittleman, D.M. 2018. Seminário Light-matter interactions; dielectrics, metals (6-10): 8. The Interaction of Light and Matter, α and n . Consultado a 10-09-2018 in https://www.brown.edu/research/labs/mittleman/sites/brown.edu.research.labs.mittleman/files/uploads/lecture08_0.pdf, Brown University.
- [60] Hancer, M., Sperline, R. P., Miller, J. D. 2000. Anomalous Dispersion Effects in the IR-ATR Spectroscopy of Water. *Appl. Spectrosc.* 54(1), 138–143.
- [61] Korte, E. H., & Röseler, A. 2005. Infrared reststrahlen revisited: commonly disregarded optical details related to $n < 1$. *Anal. bioanal. chem. res.* 382(8), 1987-1992.
- [62] Miljković, M., Bird, B., Diem, M. 2012. Line shape distortion effects in infrared spectroscopy. *Analyst*, 137(17), 3954-3964.
- [63] Yamamoto, K., & Ishida, H. 1994. Optical theory applied to infrared spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* 8, 1 (1994)
- [64] Fuller, M.P. & Griffiths, P.R. 1978. Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry. *Anal. Chim.* 50, 1906-1910.
- [65] Coleman, P.B. (Eds). 1993. *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. USA, Florida: CRC Press.

ANEXOS

ANEXO I: Breve revisão de conceitos - Espectroscopia de IV com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de IV é uma das técnicas analíticas mais importantes e utilizadas na identificação de polímeros do Património Cultural. Em suma, a técnica estuda a interacção da radiação infravermelha com a matéria [5, 7] em diferentes regiões do IV: IV próximo (NIR) (12800 a 4000 cm^{-1}), IV médio (MIR) (4000 a 200 cm^{-1}) e IV longínquo (FIR) (200 a 10 cm^{-1} , em vácuo) [6, 50], sendo o médio o que será utilizado neste trabalho. Esta interacção é apresentada através de um espectro de IV, relacionando a intensidade da radiação medida com o comprimento de onda (λ , em nm) ou número de onda (cm^{-1}) [7]. É uma técnica baseada na vibração dos átomos que constituem uma determinada molécula [5]. Através da incidência de radiação numa amostra e, determinando que fracção de radiação incidente é absorvida a uma determinada energia, obtém-se um espectro de IV. Num espectro de absorção, a energia de cada pico corresponde a uma frequência específica de vibração de uma ligação presente na amostra [5]. Para que ocorram vibrações correspondentes a frequências específicas, as moléculas precisam de sofrer variação do seu momento dipolar. Quanto maior a variação, mais intensa será a banda de absorção. Para as moléculas diatómicas apenas é possível uma vibração, que correspondem a compressões e extensões (modos de *distensão*) da ligação, envolvendo apenas uma coordenada de vibração. Para as moléculas poliatómicas as oscilações dos átomos podem resultar em extensões/ compressões das ligações ou em alteração dos ângulos entre duas ligações no plano formado por elas (modos de *deformação* ou *flexão*). Os movimentos *fora do plano* e de *torção*, que para moléculas com apenas três átomos se reduzem a rotações, passam a ser também coordenadas internas da molécula se esta possuir quatro ou mais átomos² [1, 5].

O equipamento responsável pela recolha desta informação denomina-se espectrofotómetro de IV. Um dos grandes avanços da espectroscopia de IV passou pela introdução da transformada de Fourier aos espectrofotómetros [5, 7]. Este tipo de equipamentos implica a presença de um interferómetro que beneficia do processo matemático estabelecido pela transformada de Fourier, denominado de interferómetro de Michelson. Este é constituído por dois espelhos planos dispostos perpendicularmente, um móvel e um fixo. O espelho móvel consegue deslocar-se perpendicularmente ao plano, enquanto que o espelho fixo, tal como o nome indica, mantém-se imóvel. O *beam splitter* (separador do feixe), constituído por um filme semi-reflector escolhido de acordo com a região a ser examinada, divide o feixe entre o espelho móvel e o fixo [6, 7]. Assim sendo, da fonte de luz sai um feixe policromático que é direccionado até ao *beam splitter*. Este separa o feixe em dois: 50% da radiação é reflectida para o espelho fixo e 50% é transmitida para o espelho móvel. Estes espelhos reflectem novamente a luz para o *beam splitter*, direccionando a radiação até à amostra. A informação recolhida é conduzida até ao detector, que transforma o sinal num interferograma³, criado através das medições do sinal das diferentes distâncias que o espelho móvel pode assumir. O movimento do espelho móvel faz com que, depois da união dos feixes pelo *beam splitter*, as ondas se mantenham em fase ou em oposição de fase, obtendo desta forma o interferograma. A este é aplicada a transformada

² Ilharco, L.M. 1998. Técnicas Experimentais: Espectroscopia de Infravermelho, uma Técnica Antiga, Sempre Actual. Sociedade Portuguesa de Química-69.

³ Interferograma: Potência da radiação que atinge o detector num dado instante em função da distância percorrida pelo espelho móvel.

de Fourier, que transforma matematicamente o interferograma num espectro [6]. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) veio melhorar significativamente a qualidade dos espectros de IV e minimizar o tempo necessário para a aquisição de dados [5, 7].

ANEXO II: Parte experimental

II.1. Metodologia adicional

Dependendo da tipologia e semelhança entre si, os objectos da colecção de Isabel Florentino foram fotografados e inventariados individualmente ou em grupo. Cada objecto foi contabilizado tendo em conta as peças que o constituem. Isto é, se as peças podem ser utilizadas individualmente como p.e. um conjunto de pires e chávena, são contabilizados 2 objectos, porém, se for um bule, constituído por bule e tampa, apenas é contabilizado como 1 objecto, pois cada peça individualmente não tem utilidade.

II.2. Materiais

Para a realização das amostras de referência dos polímeros puros de PE (granulado da *Repsol Polímeros*), PP (granulado da *EPSI, Empresa de Polímeros de Sines*), PS (granulado de *Departamento de Ciência dos Materiais – FCT NOVA*) e PVC (pó de *LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil*), foi utilizada uma prensa JCS Shinha, com o auxílio de placas de molde. Por acção de calor e pressão, os grânulos e pó dos polímeros foram transformados em pequenas “bolachas”, como se pode ver na Figura II.1.

As amostras de referência de formulações comerciais (Fig. II.2) foram recolhidas de objectos do dia-a-dia onde estavam identificados os polímeros utilizados na sua transformação. Esta selecção foi realizada de forma a cobrir os vários polímeros encontrados.

Os objectos em plásticos seleccionados da colecção de Isabel Florentino estão apresentados na Figura II.3 Estes foram utilizados para testar a potencialidade da espectroscopia DRIFT na identificação e caracterização de polímeros.

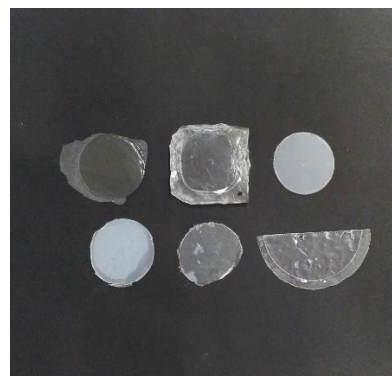


Figura II.1– Amostras de referências.



Figura II.2 – Amostras de referência de formulações comerciais.



Figura II.3 – Objectos em plásticos seleccionados da colecção de Isabel Florentino.

II.3. Técnicas

- Micro espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR)

As análises foram realizadas a partir de um espectrofotómetro Nicolet Nexus, acoplado a um microscópio Nicolet Continuum (objectiva 15x) e um detector MCT-A arrefecido por azoto líquido. Os espectros foram obtidos no modo de transmissão na região espectral de 4000-650 cm^{-1} com as condições de aquisição de: resolução de 4 cm^{-1} e 128 varrimentos. Os espectros apresentados não sofreram qualquer manipulação, excepto a remoção da banda de absorção do CO_2 (2300-2400 cm^{-1}). A micro-amostra analisada foi comprimida entre duas células de diamante.

- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) e de reflexão difusa (DRIFT)

Os espectros foram obtidos por um espectrofotómetro Agilent Handheld Exoscan 4300, equipado com uma fonte *wire-wound* e detector DTGS na região espectral de 4500-650 cm^{-1} . Este equipamento permite acoplar diferentes interfaces para analisar em diferentes modos no IV: ATR e DR.

Os espectros de ATR foram obtidos em reflectância com as condições de aquisição de: resolução de 4 cm^{-1} e 32 varrimentos, sendo o elemento de reflexão interna um cristal de diamante.

Os espectros de DRIFT foram obtidos em reflectância com as condições de aquisição de: resolução de 4 e 8 cm^{-1} e 32, 100, 150 e 200 varrimentos.

Todos os espectros apresentados foram adquiridos em reflectância e convertidos em absorvância aparente (A') através do *software* Thermo Fisher Scientific OMNIC™. O mesmo foi ainda utilizado para a aplicação da correcção Kramers-Kronig a alguns espectros.

- Micro Fluorescência de raio x por dispersão de energia (μ -EDXRF)

As análises das amostras de referência de formulações comerciais foram realizadas num espectrómetro ArtTAX Pro da Bruker, equipado com uma fonte de Molibdénio (Mo), lentes de focagem policapilar, detector semiconductor Xflash 3001®, arrefecido electrotermicamente xFlash (Si drift), com resolução de 170 keV (Mn $K\alpha$). Os espectros foram obtidos nas seguintes condições: diferença de potencial 40 kV, intensidade 300 μ A, tempo de aquisição real de 240s e atmosfera de hélio.

ANEXO III: O início de transformação de polímeros (1800-1970)

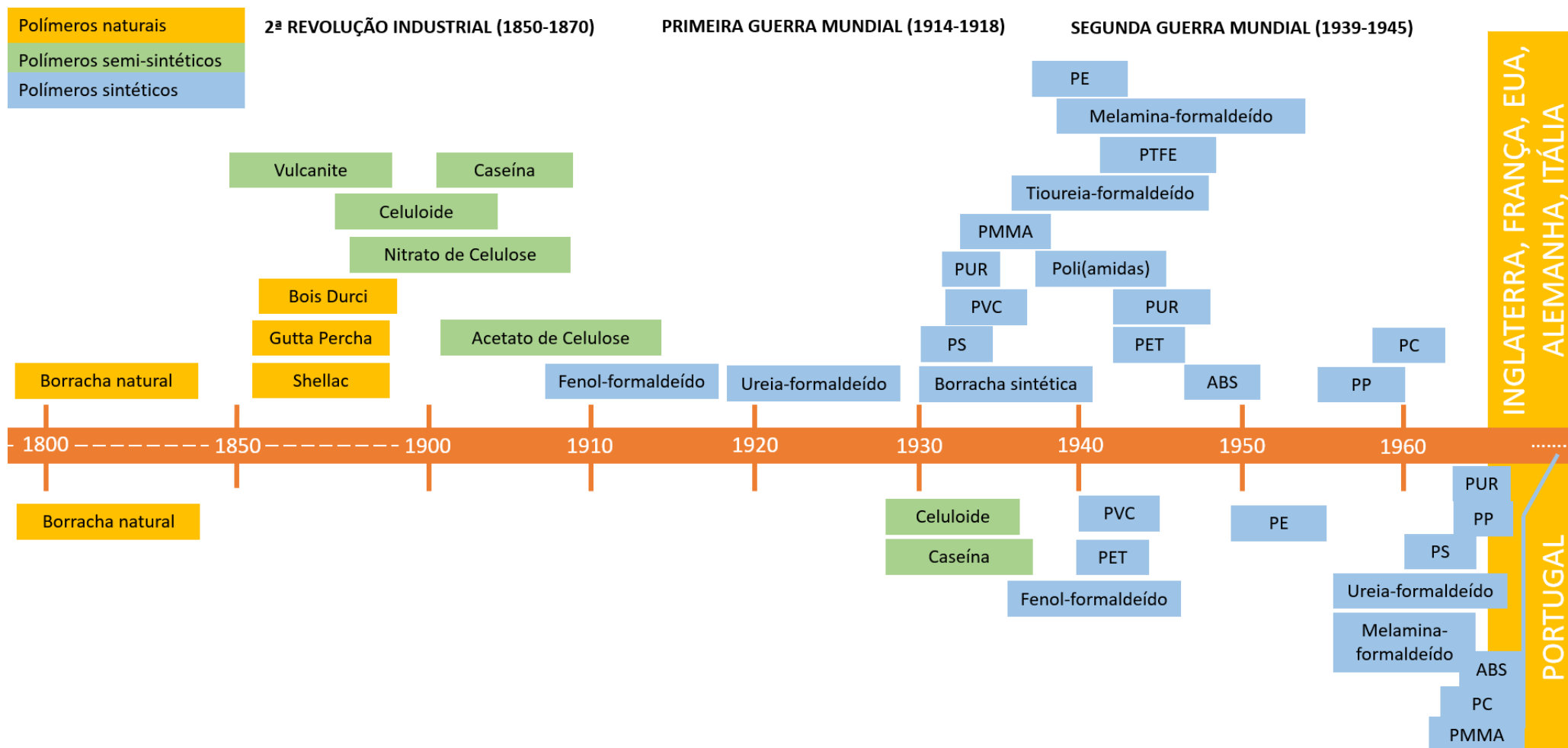


Figura III.1 – Possível cronologia do início de transformação dos principais polímeros (1800-1970), produzida no âmbito deste trabalho de investigação.

ANEXO IV: As principais empresas fundadas entre 1940 e 1960 em Portugal

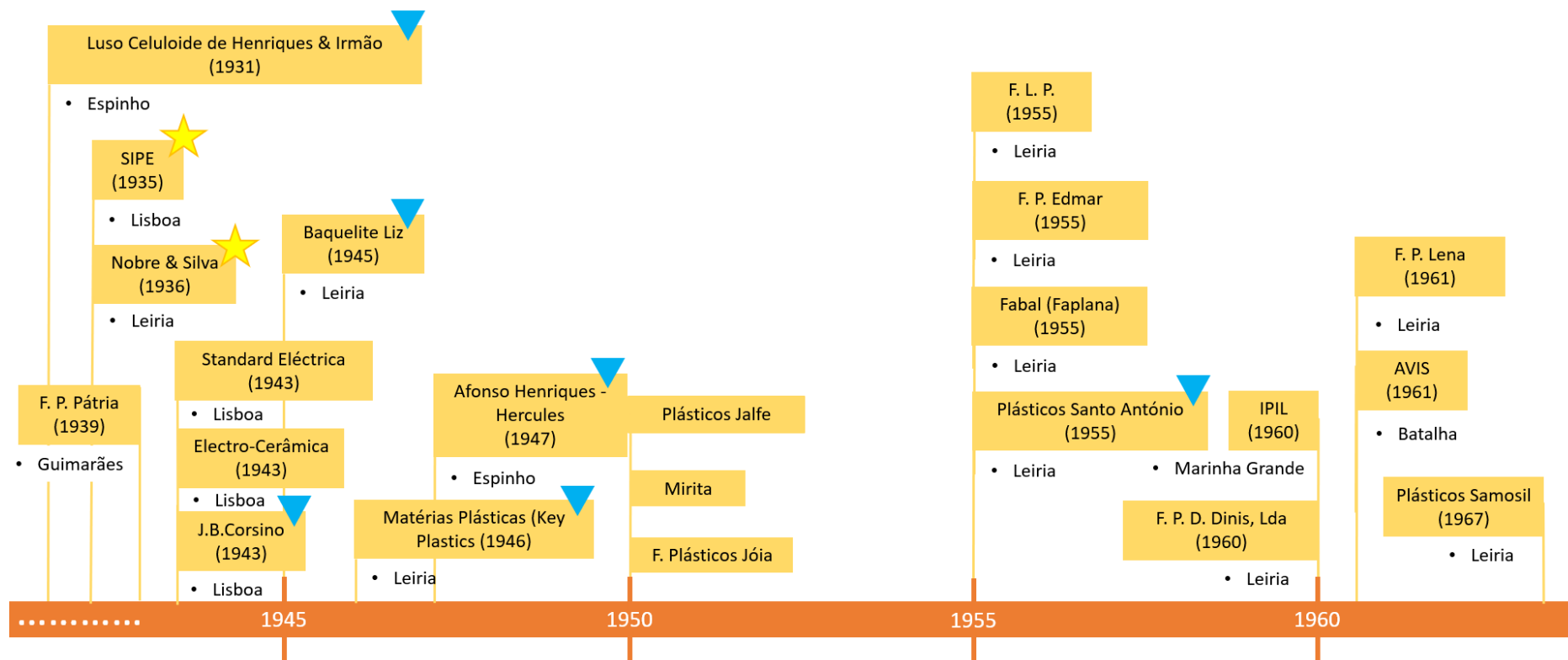


Figura IV.1 – Cronologia das principais empresas fundadas entre meados de 1940 e 1960, em Portugal, produzida no âmbito deste trabalho de investigação.

ANEXO V: Coleção de Isabel Florentino



Figura V.1 – Exemplos de objectos presentes na colecção de Isabel Florentino.

ANEXO VI: Informações sobre a colecção de Isabel Florentino

De acordo com a proprietária, o primeiro contacto com algumas destas peças foi feito por meados da década de 1960, enquanto era ainda criança, passando consecutivamente por várias gerações até aos dias de hoje. Inicialmente, haviam pertencido à avó paterna de Isabel Florentino, que os vendia no mercado diário do Cartaxo, nas décadas de 1940 e 1950. Quando abandonou o negócio, a restante mercadoria (segundo I. Florentino, nunca antes utilizada), foi depositada num armazém com cobertura metálica e sem chão em cimento, acabando por acumular pó e sujidade nas peças. Contudo, a colecção foi aumentando com a compra de outros objectos em diferentes mercados de rua e a outros coleccionadores [44]. Dessa forma, alguns objectos poderão já ter cumprido a sua função utilitária no passado, apresentando hoje sinais de envelhecimento decorrentes desse uso. Para a proprietária, estes objectos são preciosos por permitirem reviver memórias da sua infância. Segundo as suas palavras, qualquer peça que visse e que a fizesse recordar o seu passado, comprava-a.

Segundo Isabel Florentino, todas ou quase todas as peças que se faziam em vidro passaram a ser reproduzidas em plástico, pois era mais barato e resistente à quebra. O mesmo foi referido por Rui Filinto, o filho do fundador da empresa *Matérias Plásticas*, a um fascículo do *Jornal de Leiria* (2015): “Os “frascos e frasquinhos”, mais finos e mais baratos, substituíram o vidro. E havia os pentes e os produtos utilitários domésticos, como regadores e bacias, que “custavam meia dúzia de tostões” e caíam ao chão e não se partiam. “O plástico copiava tudo: o vidro e a cerâmica” [35].

Aos mercados que vendiam plásticos, acorria muita população menos abonada, procurando peças semelhantes às que viam em vidro e cerâmica, mas sem possibilidade económica para as adquirir. A proprietária explica ainda que, na década de 1960, os plásticos já eram aceites pela sociedade, perdendo a conotação de material menor e manifestando um sinal de modernidade. As peças em plástico eram mais acessíveis, podiam ser adaptadas às necessidades da população, eram mais leves, coloridas e podiam ser adquiridas em quase todas as formas.

ANEXO VII: A origem dos principais termoendurecíveis em Portugal

Os termoendurecíveis, ou neste caso, as resinas de formaldeído, não resistiram tão vigorosamente à passagem do tempo como os termoplásticos (mais tardios), não pela sua maior instabilidade química ou física, mas porque foram sendo esquecidos e/ou perdidos com o desenvolvimento de outros materiais. Contudo, não deixa de ser importante referi-los como uma das matérias plásticas amplamente transformadas até ao início da década de 1950 (quando surgiram os termoplásticos). A baquelite (resina de fenol-formaldeído) começou a ser transformada em 1935 quase exclusivamente para a indústria eléctrica e artigos de consumo [32]. Com o desenvolvimento desta classe de plásticos foram ainda produzidos artigos em melamina-formaldeído, por serem mais resistentes ao calor e à humidade bem como por serem mais estáveis e com uma superfície agradável, lisa e rígida [32, 38]. Foi amplamente utilizada na produção de artigos de iluminação, de uso doméstico e artigos de consumo [38]. Em Portugal, o início da transformação de melamina-formaldeído deu-se, pelo menos, em 1955⁴. Estes materiais podem estar presentes em 1% da colecção.

⁴Faplana. 2016. Faplana – Empresa: 1955 | DAR ASAS A UM SONHO. In: <http://www.faplana.com/pt/empresa>, consultado a 13.02.1018

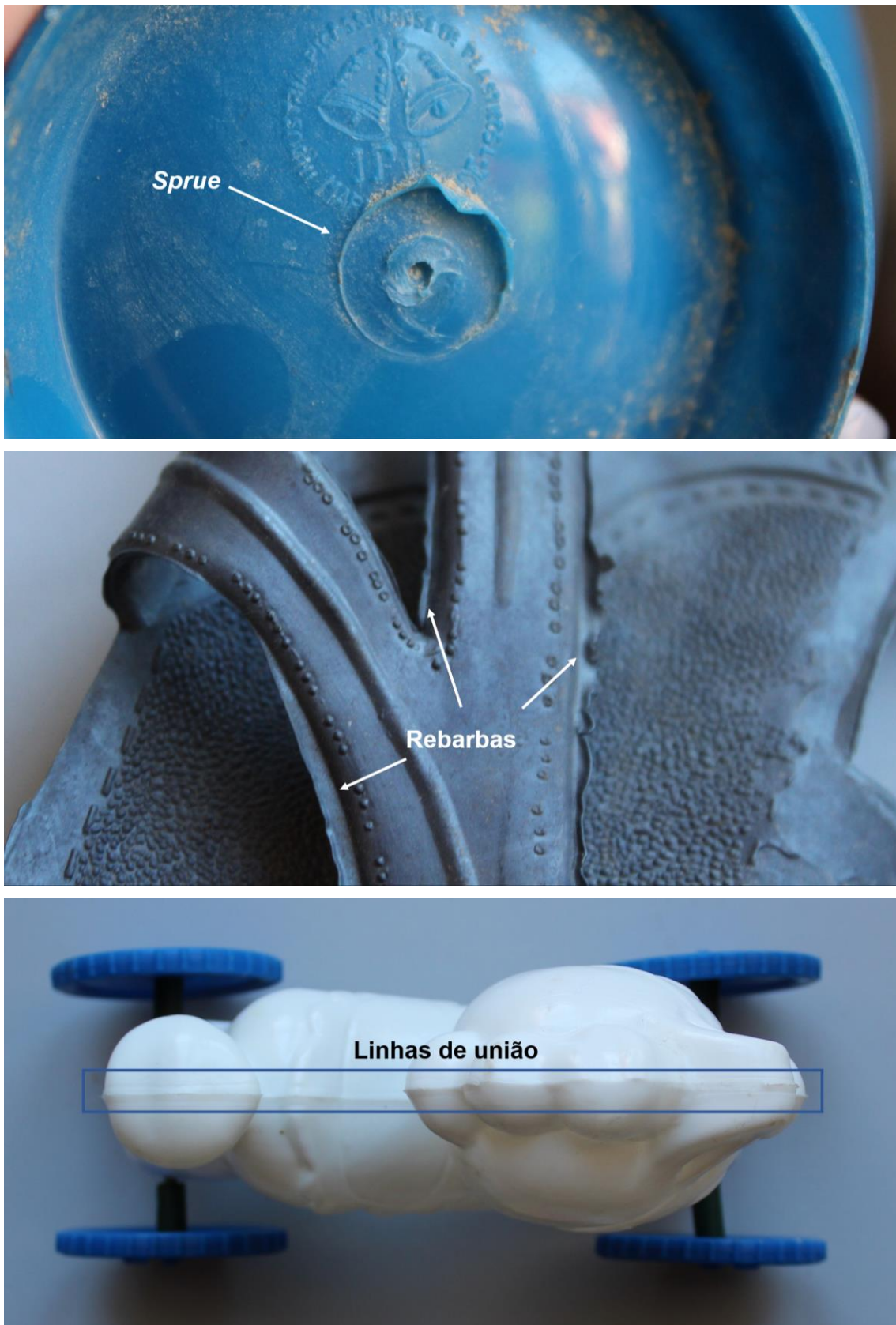


Figura VIII.1 – Marcas de fabrico associadas ao processo de transformação por injeção. De cima para baixo: *sprue*, rebarbas e linhas de união.

ANEXO IX: Levantamento de patologias na colecção de Isabel Florentino

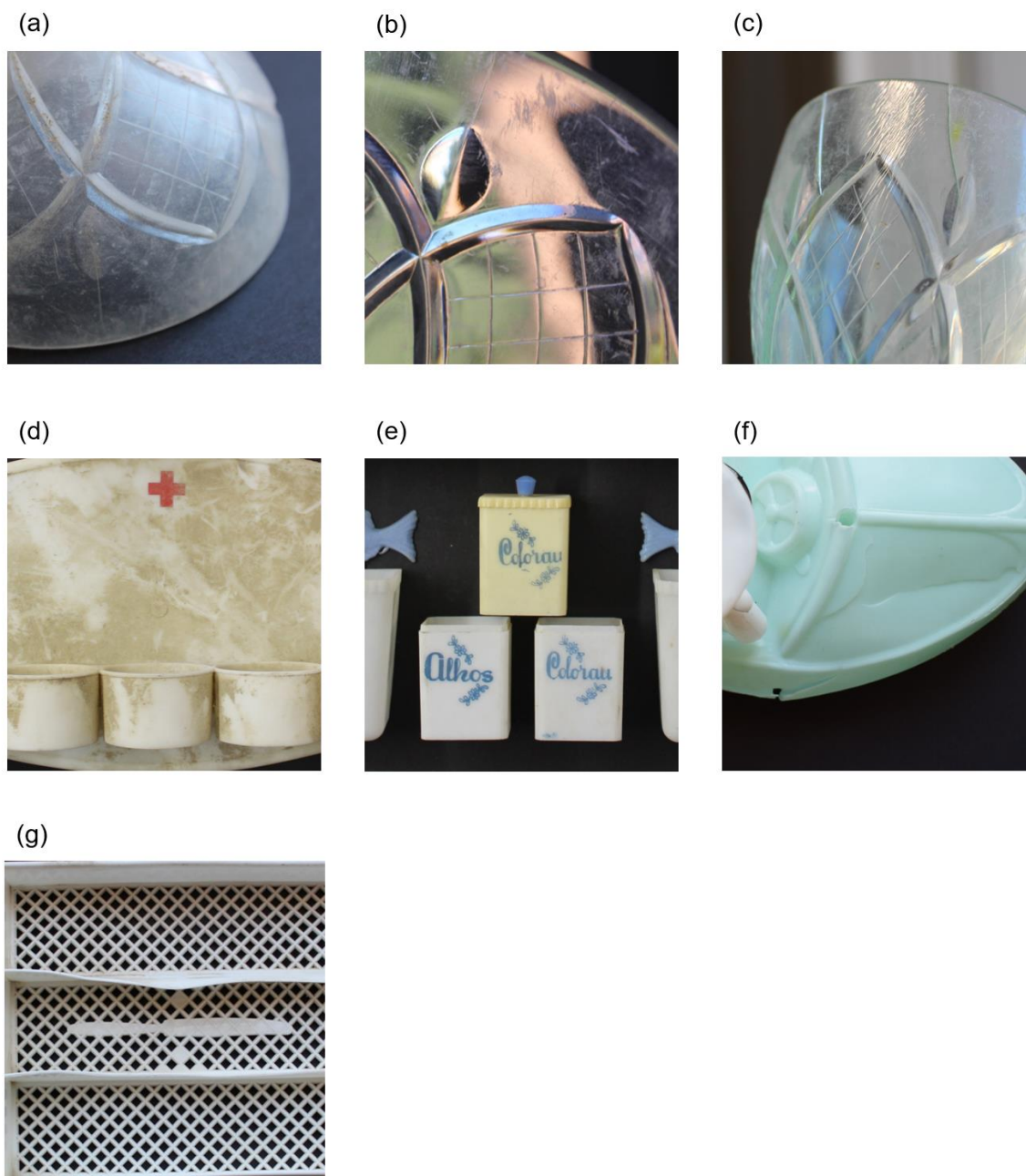


Figura IX.1 – Principais patologias presentes na colecção de Isabel Florentino: (a) abrasão, (b) perda de transparência, (c) fissuras e/ou *crazing*, (d) sujidade, (e) amarelecimento, (f) fracturas e (g) deformação.

ANEXO X: Análise por DRIFT *in situ*

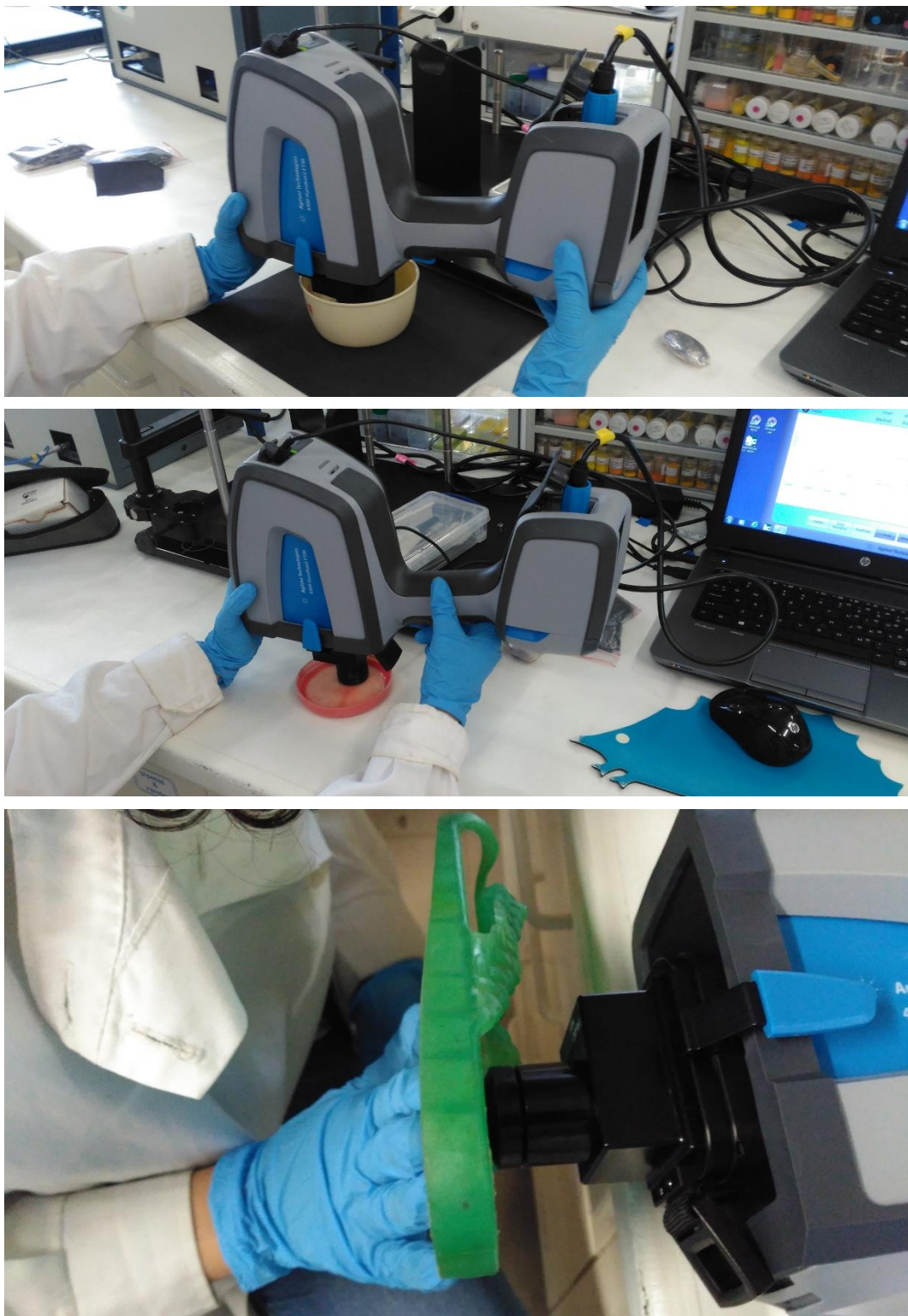


Figura X.1 – Vistas da aquisição de espectros por espectroscopia DRIFT, *in situ* a objectos do património cultural Português em plástico.

ANEXO XI: Otimização das condições de aquisição para DRIFT *in situ*

Tabela XI.1 – Espectros DRIFT de uma amostra de referência de PE obtidos em diferentes condições de número de varrimentos e resolução, e ainda o tempo de aquisição resultante

Nº de varrimentos	Resolução (cm ⁻¹)	Tempo de aquisição (seg)	Espectros de PE
32	8	8	
32	4	14	
100	8	26	
100	4	42	
150	8	39	
150	4	62	
200	8	51	
200	4	83	

3500 3000 2500
Número de onda (cm⁻¹)

Na Tabela XI.1 é apresentado o estudo sistematizado das condições de aquisição tendo em conta o nº de varrimentos (32, 100, 150 e 200) e a resolução (de 8 e 4 cm^{-1}), e o tempo de aquisição resultante desses dois parâmetros.

Como é possível verificar através das regiões espectrais apresentadas (Tabela XI.1), mantendo o mesmo nº de varrimentos e comparando apenas as diferentes resoluções, verifica-se que, com resolução de 4 cm^{-1} , o ruído aumenta significativamente em relação aos espectros com resolução de 8 cm^{-1} , bem como o tempo de aquisição.

Relativamente ao nº de varrimentos verifica-se logo à partida que 32 varrimentos com 4 e 8 cm^{-1} de resolução apresentam muito ruído, apesar da rápida aquisição. Comparando os 100 e os 150 varrimentos, nas mesmas condições de resolução, verifica-se uma ligeira diminuição do ruído; contudo, comparando os 150 com os 200 varrimentos, não se verifica uma diminuição significativa do ruído que justifique o tempo de aquisição mais elevado. Deste modo, as condições de aquisição que permitiram estabelecer um melhor compromisso entre o tempo de aquisição e a SNR foram de: 8 cm^{-1} de resolução e 150 varrimentos. Tendo em consideração as condições seleccionadas pela maioria dos autores (32 varrimentos e 4 cm^{-1}), através da Fig. XI.1 verifica-se que, para o equipamento utilizado no presente estudo, estas não são as mais adequadas.

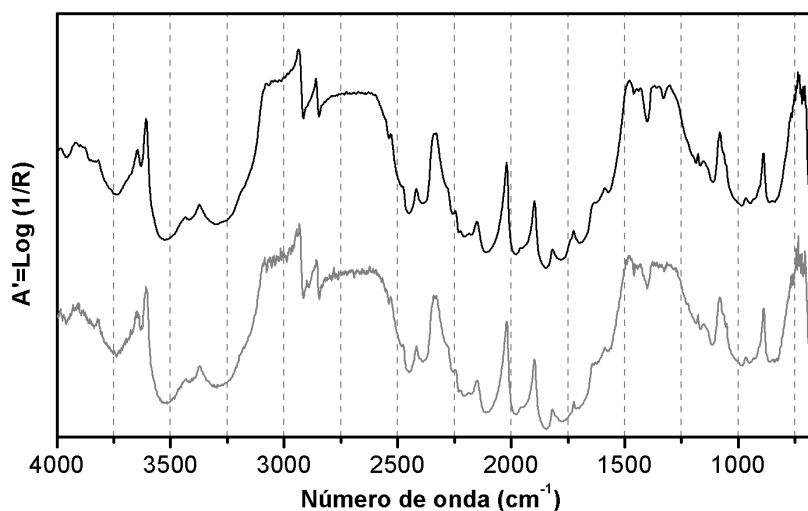


Figura XI.1– Comparação entre espectros DRIFT *in situ* obtidos em diferentes condições de aquisição: a cinza, as condições seleccionadas pela maioria dos autores (32 varrimentos e 4 cm^{-1} de resolução); e a preto, as condições seleccionadas para este estudo como as mais adequadas (150 varrimentos e 8 cm^{-1} de resolução).

ANEXO XII: Comparação entre espectros adquiridos em diferentes modos no IV

Seguidamente são apresentados os espectros das amostras de referência de PP (Fig. XII.1), PS (Fig. XII.2) e PVC (Fig. XII.3) adquiridos em diferentes modos no IV: transmissão, ATR e DR. Nos espectros de DR, o sombreado azul destaca as possíveis regiões com bandas semelhantes a uma primeira derivada.

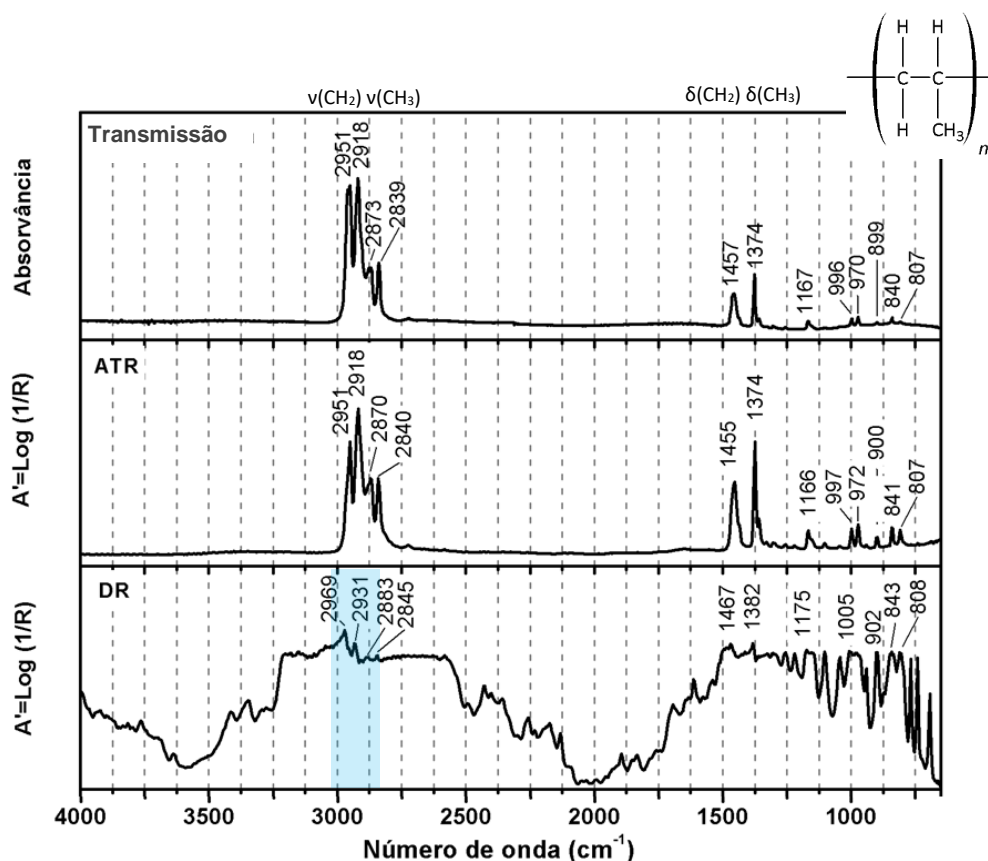


Figura XII.1 – Espectro de PP obtido no modo de transmissão, ATR e DR. O sombreado azul destaca a possível região com bandas semelhantes a uma primeira derivada.

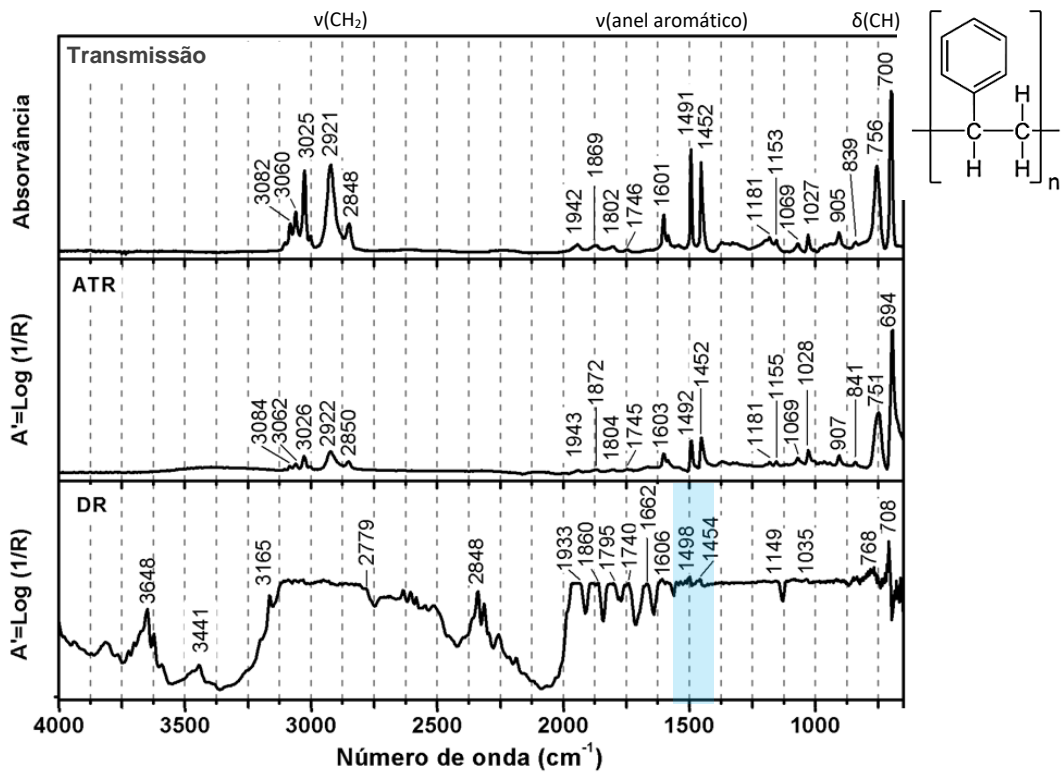


Figura XII.2 – Espectro de PS obtido no modo de transmissão, ATR e DR. O sombreado azul destaca a possível região com bandas semelhantes a uma primeira derivada.

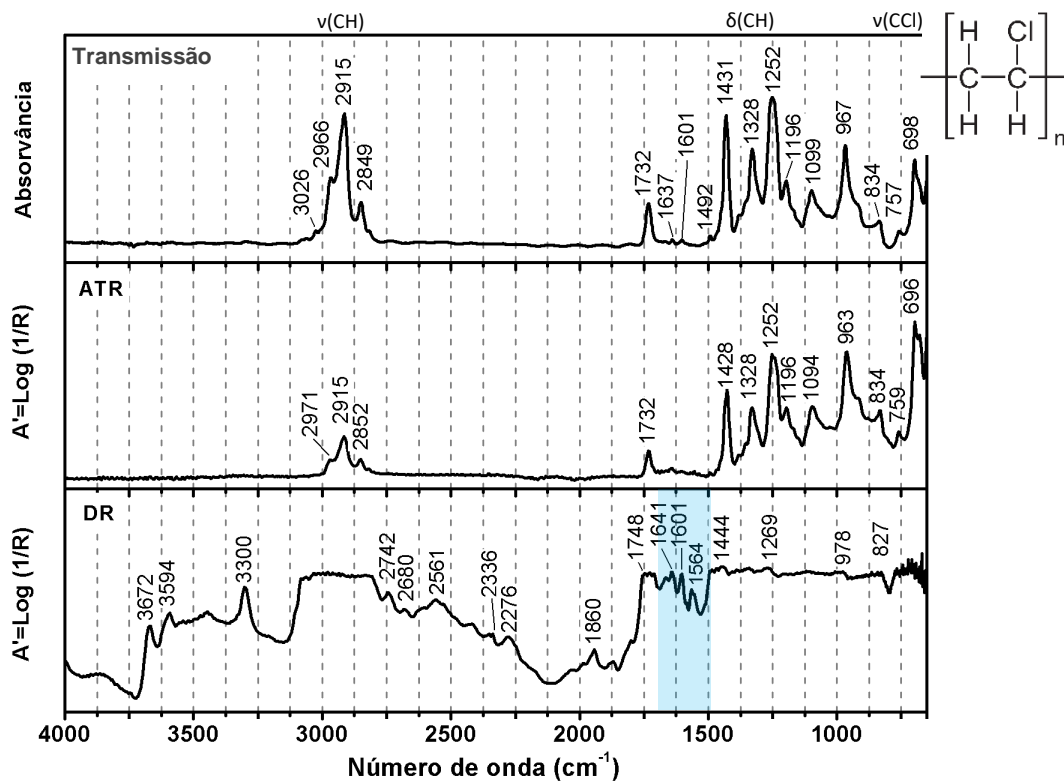


Figura XII.3 – Espectro de PVC obtido no modo de transmissão, ATR e DR. O sombreado azul destaca a possível região com bandas semelhantes a uma primeira derivada.

ANEXO XIII: Esquema tipo do interferómetro

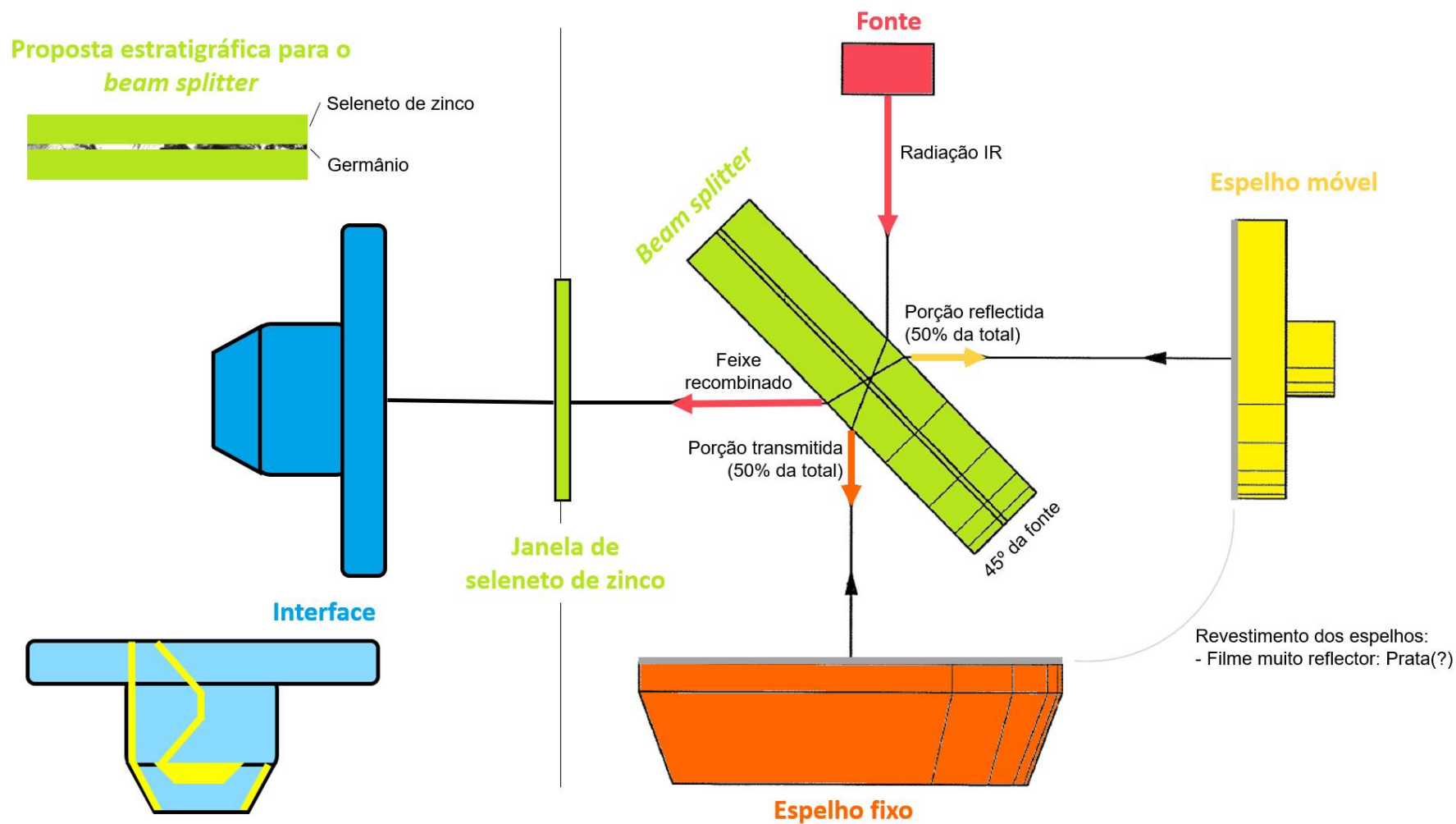


Figura XIII.1 – Esquema tipo do interferómetro e da disposição dos espelhos no interior da interface de reflectância difusa segundo o estudo efectuado no presente trabalho de investigação.

ANEXO XIV: Distorções nos espectros adquiridos por DRIFT - efeito de reststrahlen

A distorção do tipo efeito de reststrahlen, apresentada na Fig. XIV.1 através de um espectro de DRIFT *in situ* de um composto inorgânico - carbonato de cálcio (CaCO_3) - surge na forma de banda invertida, a números de onda superiores ao da banda de absorção apresentada no espectro de transmissão.

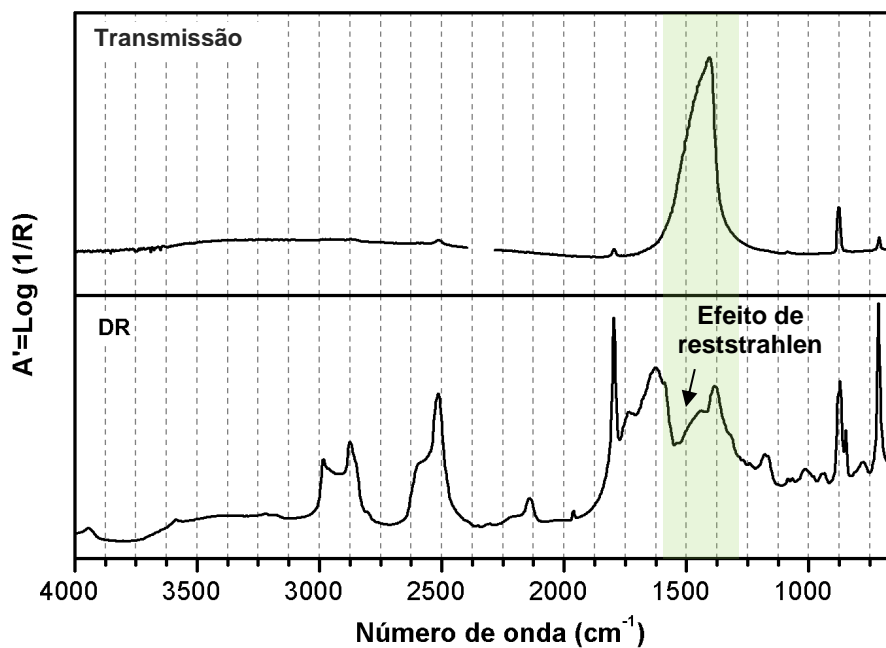


Figura XIV.1 – Espectros de IV de uma amostra de referência de carbonato de cálcio (CaCO_3) em diferentes modos: transmissão e DR. O sombreado verde destaca a região do efeito de reststrahlen.

ANEXO XV: Identificação de aditivos por μ -EDXRF

Para além da análise de ATR-FTIR e DRIFT, as amostras de formulações comerciais foram ainda analisadas por μ -EDXRF. O exemplo que se segue para uma formulação comercial de PE (Fig. XV.1) é representativo dos resultados obtidos através destas análises.

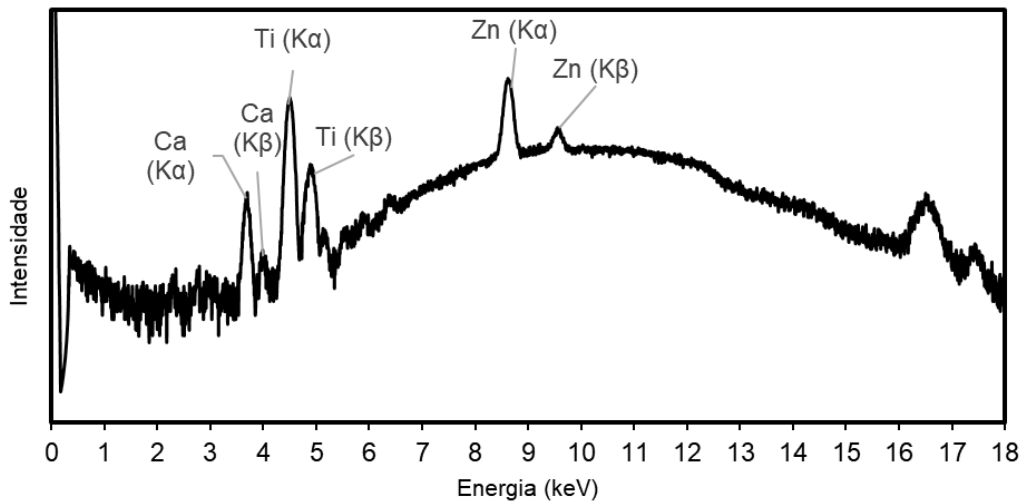


Figura XV.1 – Espectro de μ -EDXRF de uma amostra de referência de formulação comercial de PE.

E, como é possível observar na Fig. XV.2, através da comparação de uma amostra de referência de PE com uma amostra de referência de formulação comercial de PE, a presença de elementos inorgânicos (como cálcio, titânio e zinco) na matriz polimérica não provoca alterações significativas no espectro como por exemplo, o aparecimento do efeito de reststrahlen, como seria esperado, devido à presença de elementos com $k \gg 1$.

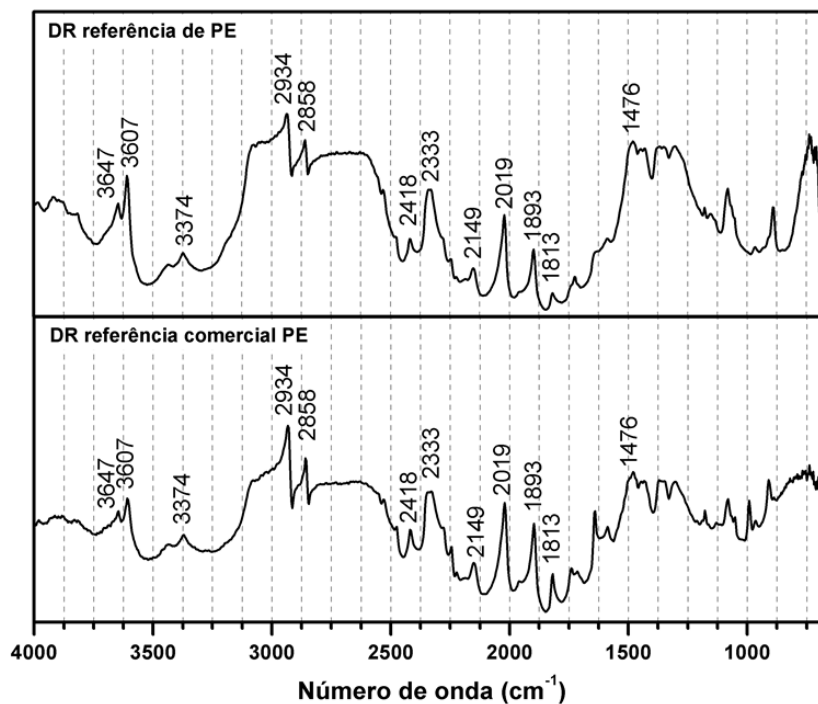


Figura XV.2 – Espectros DRIFT de PE: amostra de referência (sem aditivos inorgânicos) e amostra de uma formulação comercial (com aditivos inorgânicos).

ANEXO XVI: Caracterização de objectos históricos

Seguidamente são apresentados exemplos da caracterização por DRIFT *in situ*, realizada a objectos patrimoniais da colecção de Isabel Florentino, com base nas amostras de referência e de formulações comerciais (base de dados). Relativamente ao PS, verifica-se através dos espectros obtidos (Fig. XVI.1), que dependendo da referência/ objecto a analisar, podem adquirir-se espectros com perfis diferentes, contudo, com marcadores comuns entre todos (identificados a sombreado verde na Fig. XVI.1). Ainda assim, é possível verificar bandas/picos comuns entre as referências comerciais e outras entre os objectos patrimoniais. No caso dos espectros destes objectos, existem algumas regiões de dispersão anómala, onde se verificam distorções semelhantes a uma primeira derivada que mascaram os marcadores (sombreado azul da Fig. XVI.1).

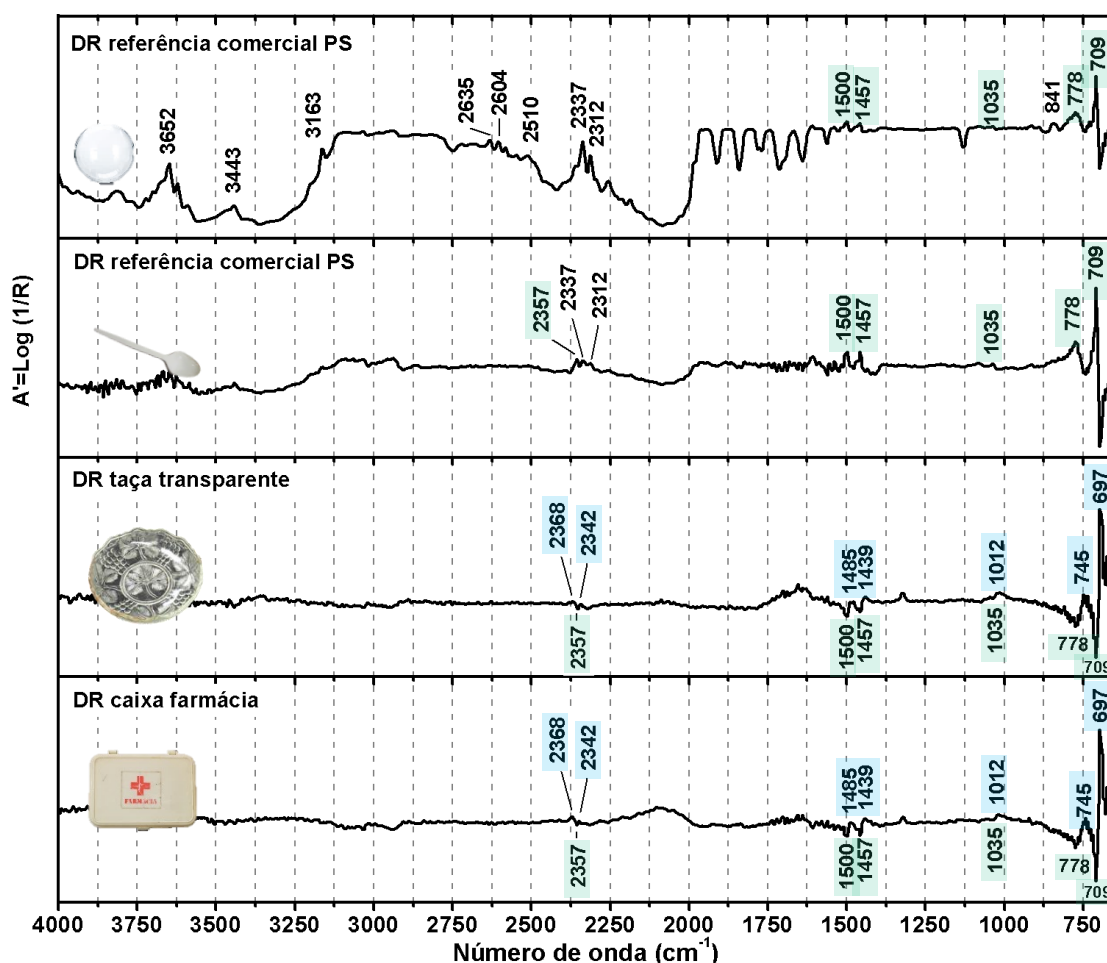


Figura XVI.1 – Espectros de DRIFT *in situ* de PS de diferentes amostras: (de cima para baixo); 2 referências de formulações comerciais, uma embalagem alimentar e uma colher; e, 2 objectos da colecção de Isabel Florentino, uma taça e uma caixa de farmácia. Marcadores identificados com sombreado verde. O sombreado azul destaca os nº de onda onde é possível a existência de dispersão anómala.

Também no caso do PP se verifica que, dependendo da amostra/objecto a analisar, se pode obter espectros de perfis espectrais diferentes, contudo com marcadores comuns que permitem a sua identificação (Fig. XVI.2).

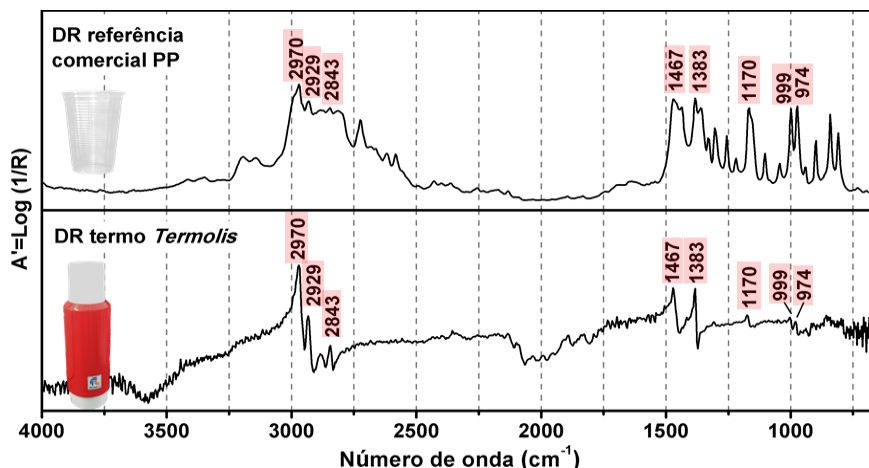


Figura XVI.2 – Espectros de DRIFT *in situ* de PP de diferentes amostras: (de cima para baixo) uma referência de formulação comercial, um copo transparente; e um objecto da colecção de Isabel Florentino, um termo *Termolis*. Marcadores identificados com sombreado rosa.

No caso do PVC foi possível identificar marcadores comuns para as amostras de referência e marcadores comuns entre os objectos patrimoniais (Fig. XVI.3), tendo em conta que a amostra de referência é de PVC e que os objectos históricos são maioritariamente calçado, é possível que o PVC esteja presente como PVC plastificado, daí a possível diferença. Para certificar que os objectos históricos seriam em PVC plastificado foi necessário realizar análises por ATR.

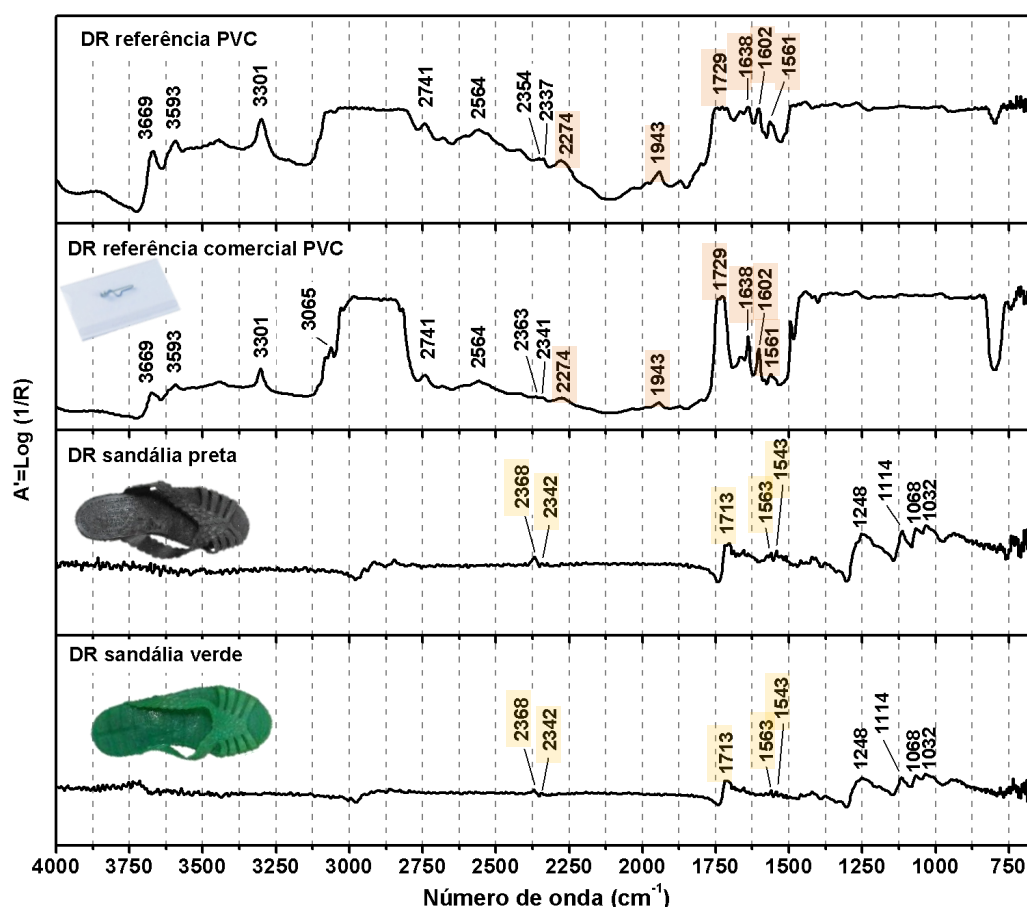


Figura XVI.3 – Espectros de DRIFT *in situ* de PVC de diferentes amostras: (de cima para baixo) uma referência de PVC; uma referência de formulação comercial, um crachá; e, dois objectos da colecção de Isabel Florentino, uma sandália preta e uma verde. Marcadores das amostras de referência representados a laranja e marcadores dos objectos patrimoniais apresentados a amarelo.

ANEXO XVII: Testes de abrasão

Abaixo encontra-se apresentado o estudo realizado sobre abrasão nas amostras de referência de PE (Fig. XVII.1), PP (Fig. XVII.2) e PS (Fig. XVII.3). Para este estudo foram testados vários métodos de abrasão: *micro tool* com ponta metálica (*Ted Pella*), lixa de SiC #1000 (*Struers*), lixa #280 (*Dexter*) e ponta em fibra de vidro (*Deffner*); tendo sido a caneta com ponta em fibra de vidro o método mais eficaz. A abrasão foi realizada com riscos efectuados em direcções e ângulos diferentes, construindo uma grelha de linhas verticais, horizontais e diagonais.

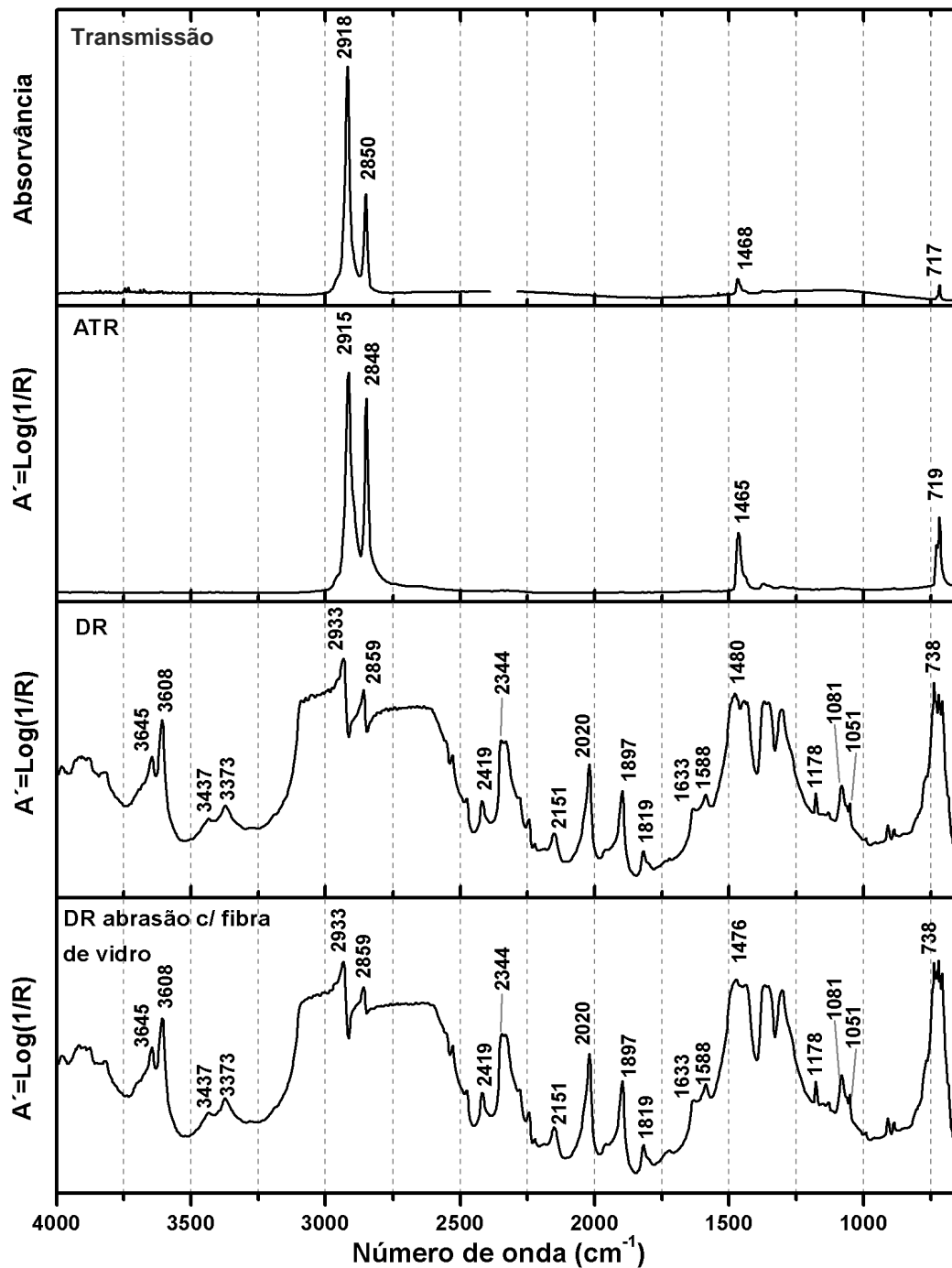


Figura XVII.1 – Espectros da referência de PE em diferentes modos no IV: transmissão, ATR e DR numa região sem abrasão e numa região com abrasão por fibra de vidro.

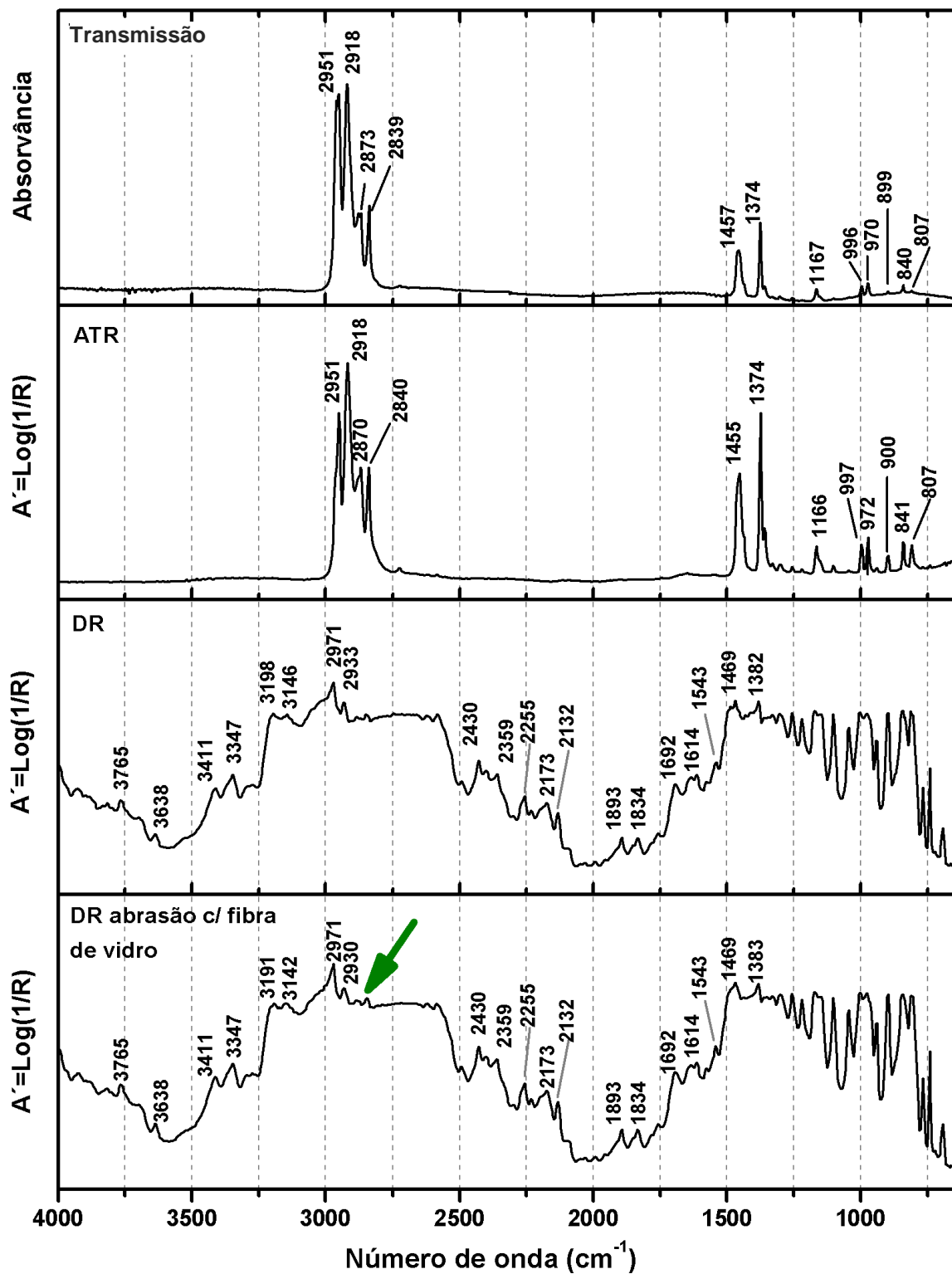


Figura XVII.2 – Espectros da referência de PP em diferentes modos no IV: transmissão, ATR e DR numa região sem abrasão e numa região com abrasão por fibra de vidro. A seta verde indica a região que apresenta um perfil semelhante às do espectro obtido por transmissão.

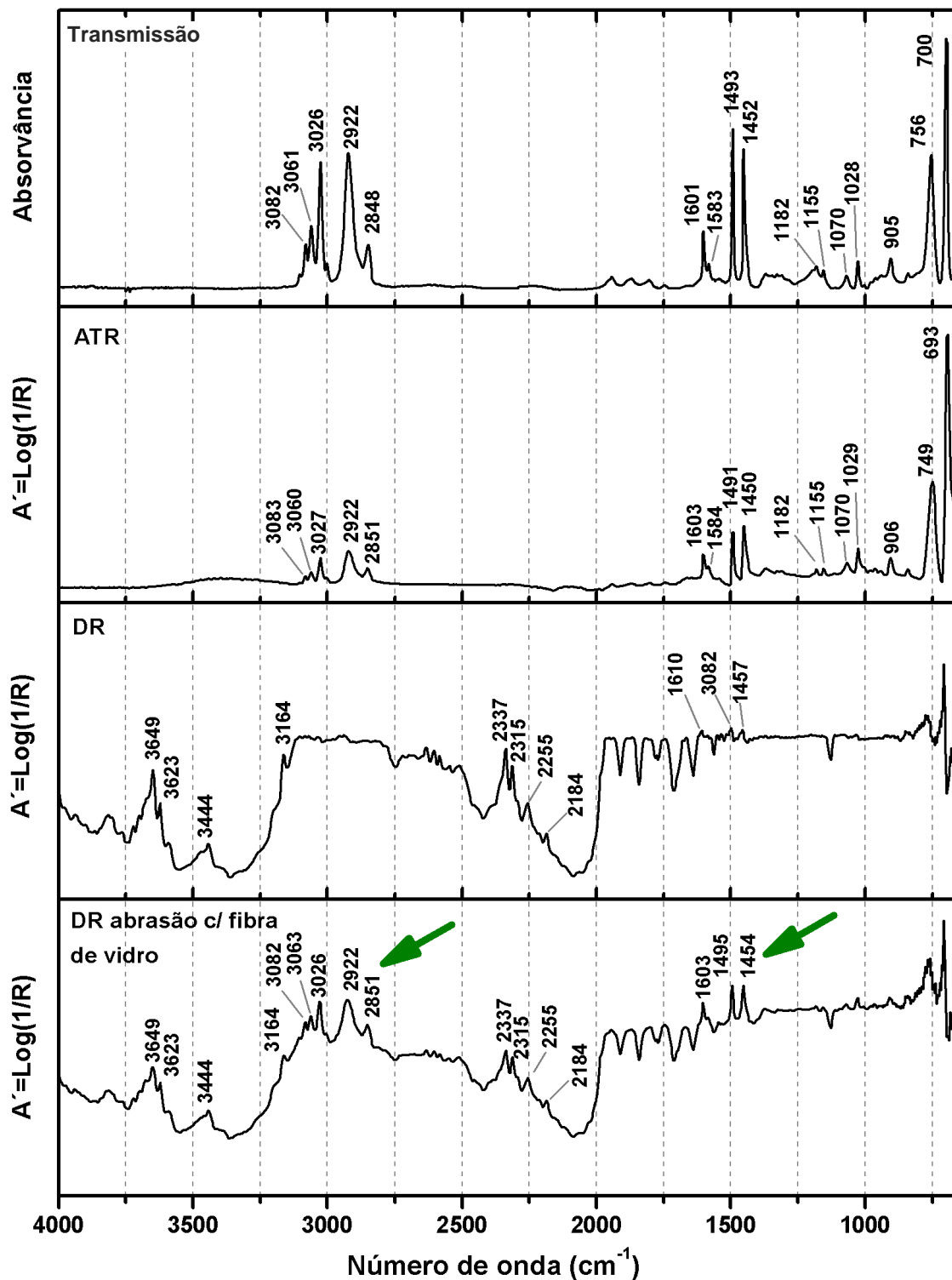


Figura XVII.3 – Espectros da referência de PS em diferentes modos no IV: transmissão, ATR e DR numa região sem abrasão e numa região com abrasão por fibra de vidro. A seta verde indica a região que apresenta um perfil semelhante às do espectro obtido por transmissão.

Verificou-se ainda que, apesar de não ter sido possível adquirir um espectro DRIFT *in situ* de uma superfície *pristine* como a do PMMA, após a sua abrasão a aquisição tornou-se possível e ainda, o perfil das bandas tornou-se muito semelhante a um espectro adquirido por transmissão.

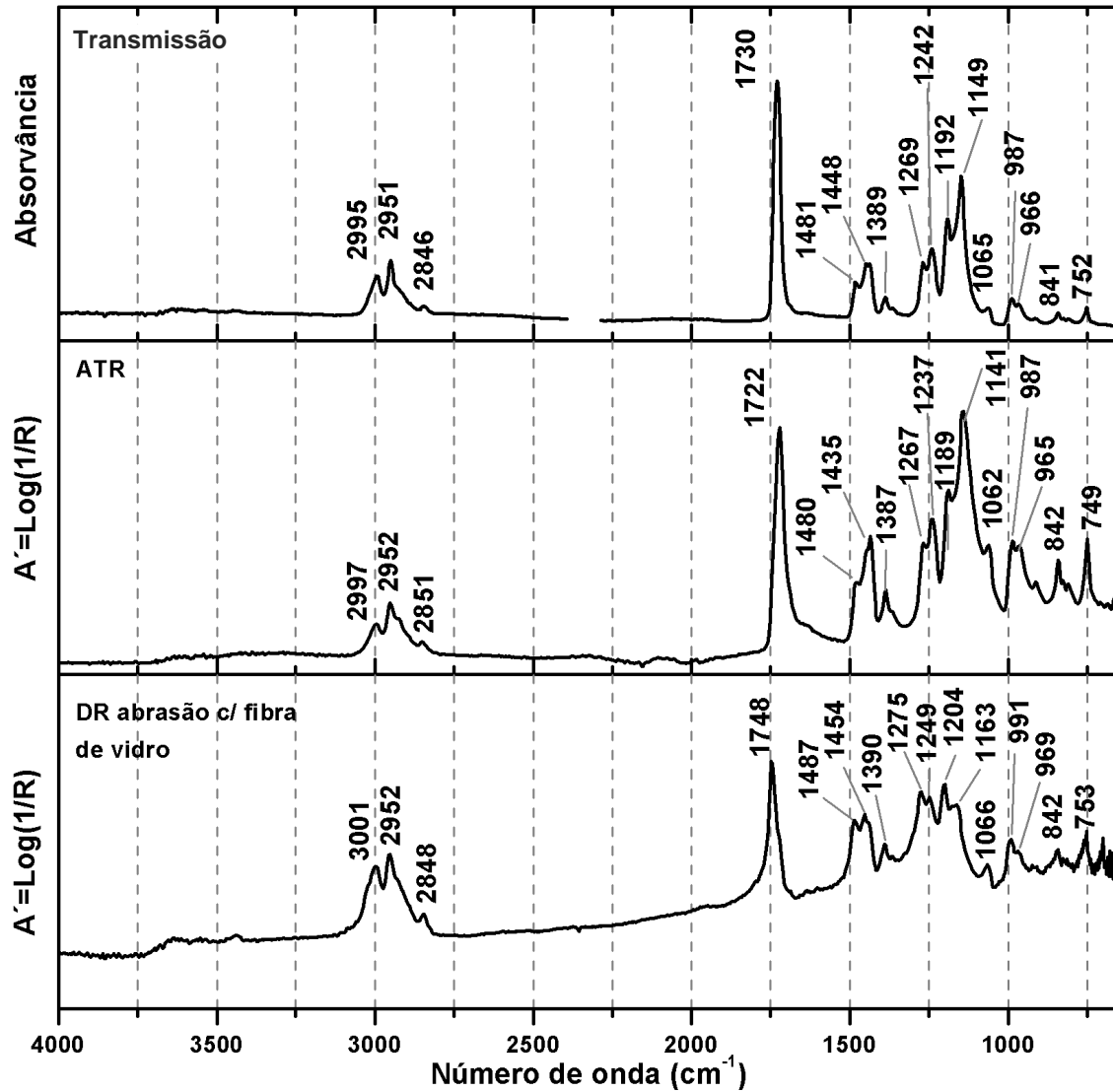


Figura XVII.4 – Espectros da referência de PMMA em diferentes modos no IV: transmissão, ATR e DR numa região com abrasão por fibra de vidro.