



Sofia Alexandra Ribeiro Nunes

Licenciada em Conservação e Restauro

**Acetato de celulose em património cultural:
o grau de substituição como indicador da degradação**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Maria João Seixas de Melo
Professora Catedrática
Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientadores: Dr. Artur Louro Mendonça Neves
Dra. Eva Mariasole Angelin

Júri:

Presidente: Doutora Márcia Vilarigues

Arguente: Doutor César António Tonicha Laia

Vogais: Doutora Maria João Seixas de Melo
Doutor César António Tonicha Laia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2019

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

Sofia Alexandra Ribeiro Nunes

Licenciada em Conservação e Restauro

**Acetato de celulose em património cultural:
o grau de substituição como indicador da degradação**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Maria João Seixas de Melo

Coorientadores: Dr. Artur Louro Mendonça Neves

Dra. Eva Mariasole Angelin

Setembro, 2019

Acetato de Celulose em Património Cultural: o grau de substituição como indicador da degradação

Copyright © Sofia Alexandra Ribeiro Nunes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

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

“Nós devemos, a cada instante, reconquistar o sentido da vista, pois os nossos olhos transformam-se rapidamente em holofotes distraídos. Olhemos, por consequência, gratuitamente.

A experiência da morte fez com que me agarrasse mais ao concreto.”

José Escada

Resumo

O acetato de celulose substituiu o celuloide em registos de imagem e som no início do século XX, tendo sido apresentado como um substituto não-inflamável. No entanto, este material é intrinsecamente instável, colocando assim em risco uma parte significativa do nosso património cultural de finais do séc. XIX e séc. XX, onde serve de suporte da(s) camada(s) onde se encontram a imagem e/ou som. Apesar deste risco, os estudos fundamentais realizados na segunda metade do séc. XX, não permitem ainda uma compreensão global dos seus mecanismos de degradação. Com o objetivo de ultrapassar esta lacuna e de propor métodos de acondicionamento inovadores e sustentáveis para derivados da celulose, nasce o projeto Europeu NEMOSINE (<https://nemosineproject.eu>).

Esta dissertação insere-se nesse projeto, propondo-se uma análise aprofundada do material e dos seus mecanismos de degradação. Assim, tendo em conta que o mecanismo de degradação se baseia na hidrólise das cadeias lateral (éster) e principal (éter), mostra-se que é possível seguir a sua cisão através da espectroscopia de infravermelho, pela diminuição das bandas associadas à distensão OH e COC. Provou-se, ainda, que através da sua razão, é possível calcular o grau de substituição do acetato de celulose (GS), que se relaciona com o grau de degradação. Desta forma, propõe-se uma ferramenta para a monitorização da degradação, em amostras de referência e históricas, apoiada numa curva de calibração ($GS = 2,03r^2 - 4,90r + 2,93$; $R^2 = 0,973$); que se inspirou na estratégia desenvolvida por Fei *et al.*. No futuro, esta ferramenta será fundamental no diagnóstico e monitorização de diversos casos de estudo em museu ou arquivo.

Esta ferramenta foi testada no âmbito de um estudo pioneiro, onde foram irradiadas amostras de filmes de acetato de celulose (GS = 2,4 e 3,0) e de filmes históricos do Phonogrammarchiv da Academia de Ciências de Viena ($\lambda_{irr} \geq 280$ nm, 60°C). Esta irradiação simula, de forma acelerada, o processo de degradação. Os resultados mostram que a perda de peso nos filmes está relacionada com a cisão da cadeia principal e lateral, apresentando a primeira uma cinética mais rápida. Estes resultados estão de acordo com o mecanismo proposto na literatura. Foi ainda possível correlacionar a cisão da cadeia lateral com propriedades físicas determinantes no desempenho destes filmes. Assim, observou-se uma diminuição da dureza com o grau de substituição. Para além disso, conclui-se que os filmes históricos degradaram mais rapidamente que os de referência. Estes dados apontam para a necessidade do aprofundamento: *i*) do efeito de aditivos como os plastificantes e, *ii*) da influência da complexa estratigrafia do filme histórico, que contemple a possibilidade de migração de compostos entre as diversas camadas.

Efetou-se ainda o diagnóstico do estado de conservação do acetato de celulose usado em três esculturas, criada nos anos 60 por José Escada (os relevos *Relief orange*, *La fête* e *Dans la plage*).

Palavras chave: acetato de celulose; grau de substituição; degradação; hidrólise; fotooxidação; espectroscopia de infravermelho; património cultural; conservação; nemosine

Abstract

Cellulose acetate replaces celluloid in image and sound records at the beginning of the 20th century, having been presented as a non-flammable substitute. However, this material is inherently unstable, thus putting at risk a significant part of our cultural heritage from the end of the 19th century and 20th century, where it supports the layer(s) where the image and/or sound are located. Despite this risk, the fundamental studies carried out in the second half of the 20th century, do not yet allow a global understanding of its degradation mechanisms. In order to overcome this gap and to propose innovative and sustainable packaging methods for cellulose derivatives, the European project NEMOSINE (<https://nemosineproject.eu>) was born.

This dissertation is part of this project, proposing an in-depth analysis of the material and its degradation mechanisms. Thus, taking into account that the degradation mechanism is based on the hydrolysis of the side (ester) and main (ether) chains, it is shown that it is possible to follow its scission through infrared spectroscopy, by reducing the bands associated with OH and COC distensions. It was also proved that through its reason it is possible to calculate the degree of substitution of cellulose acetate (DS), which is related to the degree of degradation. Thus, a tool for monitoring degradation is proposed, in reference and historical samples, supported by a calibration curve ($DS = 2.03r^2 - 4.90r + 2.93$; $R^2 = 0.973$); which was inspired by the strategy developed by Fei et al.. In the future, this tool will be fundamental in the diagnosis and monitoring of several case studies in museums or archives.

This tool was tested as part of a pioneering study, where samples of cellulose acetate films (DS = 2.4 and 3.0) and historical films from the Phonogrammarchiv of the Vienna Academy of Sciences were irradiated ($\lambda_{irr} \geq 280$ nm, 60°C). This irradiation simulates, in an accelerated way, the degradation process. The results show that the weight loss in the films is related to the scission of the main and lateral chains, with the first presenting a faster kinetics. These results are in accordance with the mechanism proposed in the literature. It was also possible to correlate the scission of the side chain with physical properties that determine the performance of these films. Thus, a decrease in hardness can be related with the degree of substitution. In addition, it is concluded that historical films have degraded more rapidly than reference films. These data point to the need to deepen: i) the effect of additives such as plasticizers and, ii) the influence of the complex stratigraphy of historical films, which contemplates the possibility of migration of compounds between the different layers.

The diagnosis of the conservation status of the cellulose acetate used in three sculptures created in the 1960s by José Escada (*Relief orange*, *La fête* and *Dans la plage*) was also made.

Keywords: cellulose acetate; degree of substitution; degradation; hydrolysis; photooxidation; infrared spectroscopy; cultural heritage; conservation; nemosine

Índice de matérias

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Projeto de inserção do estudo	1
1.1.1. Objetivos e outputs	1
1.1.2. Acetato de celulose	2
1.1.3. Coleções e parceiros do projeto	7
1.2. Espectroscopia vibracional no estudo do acetato de celulose	8
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
2.1. Curva de calibração como ferramenta de diagnóstico	11
2.1.1. Aplicação da curva de calibração em filmes cinematográficos	14
2.2. Ensaio de irradiação	16
2.2.1. Propriedades físicas	16
2.2.2. Foto degradação de filmes de acetato de celulose puro	17
2.2.3. Foto degradação de filmes históricos com suporte em acetato de celulose	20
2.2.4. Aplicação da curva de calibração em filmes irradiados	21
2.3. Relevos de José Escada	23
2.3.1. Caracterização e diagnóstico	24
3. CONCLUSÕES	27
4. REFERÊNCIAS	28
ANEXOS	31
Anexo I – Acetato de celulose: história e indústria	32
Anexo II – Parceiros de arquivo e coleções	36
Anexo III – Parte Experimental	38
Anexo IV – Reta de calibração com $GS \leq 2$	421
Anexo V – Atribuições vibracionais do ftalato de dietilo no FTIR	433
Anexo VI – Atribuições vibracionais do fosfato de trifênilo no FTIR	444
Anexo VII – Espectros de infravermelho dos filmes históricos	455
Anexo VIII – Rácios dos picos durante a irradiação	466
Anexo IX – José Escada	488
Anexo X – Ficha da obra Relief orange	500
Anexo XI – Ficha da obra La fête	533
Anexo XII – Ficha da obra Dans la plage	56

Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema geral da estratigrafia de um filme constituída pelo suporte, pela camada anti-halo, cuja função é impedir que os raios solares sejam refletidos, pela camada adesiva e pela emulsão, onde se forma a imagem.....	1
Figura 1.2. Estrutura do triacetato de celulose, TAC (GS = 2,9 - 3,0).....	2
Figura 1.3. Mecanismo representativo da hidrólise ácida do acetato de celulose. A hidrólise da cadeia lateral, designada de desacetilação, ocorre numa primeira fase, uma vez que o éster é mais reativo, e define-se pela substituição dos grupos acetato por grupos hidroxilo libertando ácido acético. A hidrólise da cadeia principal, ocorre numa segunda fase, e define-se pela cisão da cadeia através da cisão heterolítica da ligação glicosídica, semelhante ao mecanismo de hidrólise da celulose.....	4
Figura 1.4. Mecanismo representativo da fotólise do acetato de celulose baseado na reação de Norrish tipo I. Cisão alfa do grupo carbonilo do éster que causa a libertação do radical $\bullet\text{CH}_3$, e posteriormente a formação dos produtos voláteis maioritários (CO_2 , CO e CH_4) através da cisão beta (1) e alfa (2) do grupo carbonilo e da abstração de hidrogénio pelo radical $\bullet\text{CH}_3$ (3).....	5
Figura 1.5. Macrorradicais formados através da abstração de hidrogénio (C2 ou C4) e através da cisão da cadeia (C1 ou C4) detetados por Hon e Merlin após a irradiação de acetato de celulose puro.....	6
Figura 1.6. Hosono et al., através de fotossensibilizadores, propõe a formação primária de um intermediário reativo e, posteriormente, em reação ao oxigénio e abstração de um hidrogénio, a formação de hidroperóxidos que darão origem à cisão da cadeia e formação de produtos de decomposição voláteis.....	6
Figura 1.7. Espectro de infravermelho obtido μ -FTIR de um filme de acetato de celulose com GS de 2,4.....	8
Figura 1.8. Deconvolução do pico no infravermelho da região do grupo OH de uma molécula de celulose (A) com a estrutura associada à direita. Grupos OH livres (B), pontes de hidrogénio intramoleculares (C), pontes de hidrogénio intermoleculares (D).....	9
Figura 2.1. Espectros de infravermelho obtidos por μ -FTIR do TAC (GS 3) e da celulose (GS 0) com as linhas de correção e picos utilizados, a vermelho, para a obtenção da curva de calibração ($\nu\text{OH}/\nu\text{COC}$).....	11
Figura 2.2. Evolução espectral de amostras com diferentes GS analisadas por μ -FITR: 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,4 e 3. Os picos selecionados para a curva de calibração desenvolvida estão assinalados a tracejado.....	11
Figura 2.3. Espectro de infravermelho de uma amostra histórica recolhida da bobina 88 do OEAW. Picos identificativos do plastificante fosfato de trifenilo (*) e de um ftalato (ftalato de dietilo) (+) com respetivos espectros. Picos utilizados para a curva de calibração estão assinalados a tracejado verde.....	12

Figura 2.4. Curva de calibração para o cálculo do grau de substituição do acetato de celulose com a respetiva equação e coeficiente de determinação (R^2).....	13
Figura 2.5. (cima) 88, (baixo) 119.....	14
Figura 2.6. Irradiação de filmes de acetato de celulose com diferentes graus de substituição (2,4 e 3,0) a 280nm e 60°C, seguida por infravermelho. Os tempos de irradiação apresentados são: 0h, 200h, 375h, 650h, 810h.....	17
Figura 2.7. Determinação das constantes de velocidade (k) da reação de fotooxidação dos grupos CH_3 , ester, $C=O$ e COC , através da relação entre o logaritmo da absorvância dos picos do triacetato de celulose e o tempo de irradiação (0h, 200h, 375h, 650h e 810h).....	18
Figura 2.8. Evolução da região $3800-2800\text{ cm}^{-1}$ do infravermelho durante a irradiação. Os tempos de irradiação apresentados são: 0h, 200h, 375h, 650h, 810h.....	19
Figura 2.9. Irradiação de um filme histórico de acetato de celulose, SCS_00058, com exposição da gelatina e do suporte, até 650 horas, a 280nm e 60°C, seguida por infravermelho. Os plastificantes estão assinalados: ftalato de dietilo (+) e fosfato de trifenilo (*). Os tempos de irradiação apresentados são: 0h, 200h, 375h, 650h.....	20
Figura 2.10. Vista geral da obra Relief orange, 1966.....	23
Figura 2.11. Estratigrafia das três obras de José Escada. Da esquerda para a direita: Relief orange, 1966, constituída por um painel de contraplacado, uma folha de acetato de celulose laranja e módulos do mesmo material; La fête, 1967, constituída por uma grade de contraplacado, uma folha de acetato de celulose vermelha e módulos de diversas cores, maioritariamente azuis e amarelos; Dans la plage, 1968, constituída por uma base acrílica, uma grade de contraplacado, uma placa de MDF, uma folha de acetato de celulose laranja e módulos amarelos e brancos.....	23
Figura 2.12. Espectros de infravermelho de um módulo exemplificativo de cada obra com as atribuições do acetato de celulose e os plastificantes assinalados: ftalato de dietilo (+) e fosfato de trifenilo (*).....	24
Figura 2.13. Fotografias de pormenor das três obras. (cima) Dans la plage; (meio) Relief orange; (baixo) La fête.....	25

Índice de tabelas

Tabela 1.1. Aplicações do acetato de celulose de acordo com o teor de acetilo e o grau de substituição.....	2
Tabela 2.1. Revisão crítica da atribuição das bandas no infravermelho do acetato de celulose.....	9
Tabela 2.2. Equações e coeficientes de determinação (R ²) da curva e reta de calibração, com ajuste polinomial e linear (respetivamente), obtidas para o cálculo do grau de substituição. Observa-se um valor de coeficiente de determinação mais elevado no ajusto polinomial.	13
Tabela 2.3. Relação entre o grau de substituição, calculado a partir da curva de calibração obtida, a degradação observada, o pH, e propriedades físicas (espessura, mm; e dureza, Shore A) dos filmes.....	14
Tabela 2.4. Valores da percentagem da massa inicial calculados para os filmes puros e para os filmes históricos durante a irradiação. Variação da espessura dos filmes puros e dos filmes históricos.....	16
Tabela 2.5. Razões das intensidades de bandas no infravermelho dos filmes puros (GS 2,4 e 3,0) relacionadas com os hidrocarbonetos, ao longo dos diferentes tempos de irradiação.....	19
Tabela 2.6. Valores da área do pico do carbonilo dos filmes históricos irradiados durante os quatro intervalos de tempo, após normalização do espetro.....	21
Tabela 2.7. Valores dos graus de substituição calculados dos filmes puros e dos filmes históricos (a partir da curva obtida por μ -FTIR) durante a irradiação.....	21
Tabela 2.8. Grau de substituição médio calculado para as três obras (Anexo III).....	25
Tabela 2.9. Graus de substituição calculados e valores de espessura de dois módulos da obra La fête: (esquerda) 1a, (direita) 7b.....	26
Tabela 2.10. Relação entre o grau de substituição e a dureza em quatro pontos do módulo 1a.....	26

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

λ	Comprimento de onda
λ_{irr}	Comprimento de onda de irradiação
μ	Micro
ν	Distensão
δ	Deformação
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
t_0	Tempo zero
t_{irr}	Tempo de irradiação
ε	Absortividade molar
AC	Acetato de celulose
TAC	Triacetato de celulose
DAC	Diacetato de celulose
GS	Grau de substituição
MOF's	Adsorvedores da classe <i>Metal-organic framework</i>
VOCs	<i>Volatile organic compounds</i>
NEMOSINE	<i>Innovative Packaging Solutions for Storage and Conservation of 20th century Cultural Heritage of Artefacts based on Cellulose Derivative</i>

1. Introdução

1.1. Projeto de inserção do estudo

A partir do início do século XX, o acetato de celulose começou a fazer parte de uma grande percentagem do património cultural mundial, substituindo o celuloide nos filmes fotográficos e nas películas cinematográficas devido à sua inflamabilidade [1,2,3]. Apesar de começar a fazer parte de uma certa percentagem do espólio de museus e arquivos, foi inicialmente em contexto museológico¹, que surgiu uma consciencialização² da instabilidade, perigosidade e necessidade da sua preservação [4]. Isto possibilitou muitos estudos relativos ao polímero puro, considerados fundamentais nos dias de hoje [5-9]. Porém, as lacunas no estudo da degradação e métodos de conservação deste material presente em sistemas mais complexos, como as películas fotográficas e cinematográficas em contexto de arquivo, figura 1.1, põe em risco, nos dias de hoje, mais de 75 anos de memórias visuais e auditivas [10,11].

Estratigrafia geral dos filmes

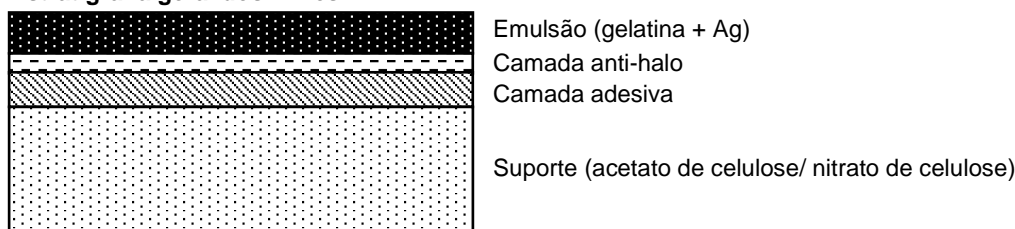


Figura 1.1. Esquema geral da estratigrafia de um filme constituída pelo suporte, pela camada anti-halo, cuja função é impedir que os raios solares sejam refletidos, pela camada adesiva e pela emulsão, onde se forma a imagem [9].

Assim, o projeto Europeu NEMOSINE, tendo como foco o acetato de celulose (AC), ambiciona inovar nos sistemas de diagnóstico, preservação e monitorização destes objetos [12].

1.1.1. Objetivos e outputs

O objetivo principal é o desenvolvimento de um sistema de acondicionamento modular inovador e sustentável para a preservação de património cultural Europeu arquivístico baseado em derivados celulósicos [12].

Este sistema pretende inovar os métodos de acondicionamento e de conservação tradicionais, como o congelamento ou o acondicionamento abaixo de 5°C, que podem ser prejudiciais para o material caso seja permitida a sua acessibilidade recorrente. Esta inovação prende-se na complementaridade entre o uso de adsorvedores caracterizados como redes metal-orgânicas (MOFs) e o uso de sensores de deteção de gases (ácido acético, VOCs, etc.), cujos sinais

¹ Nomeadamente com a escultura de *Construction in Space: Two Cones* de Naum Gabo (1927), a primeira obra de acetato de celulose alguma vez registada. Em 1936 criaram uma réplica da obra, que estava visualmente muito degradada, de forma a conseguirem replicar a degradação da original para que esta fosse estudada [4].

² Esta consciencialização foi catalisada em muitas coleções museológicas, não só pela degradação do acetato de celulose na própria obra, como também devido à degradação de outras obras nas proximidades, derivado da libertação dos produtos de degradação voláteis.

estarão diretamente relacionados com uma monitorização da degradação a nível molecular [12]. Como tal, torna-se fundamental uma análise aprofundada do material em estudo.

1.1.2. Acetato de celulose

O acetato de celulose (AC, ver [anexo I](#) para informação mais detalhada), preparado pela primeira vez pelo químico francês Paul Schutzenberger, em 1865, é considerado, face à evolução da indústria polimérica, a ponte entre os materiais naturais tradicionais e os plásticos sintéticos modernos [1,13,14].

É um polímero termoplástico composto por unidades D-glicopiranosas unidas por ligações glicosídicas com uma conformação β-1,4 (figura 1.2) [15]. Nas posições C2, C3 e C6, os grupos OH da celulose, aquando da sua acetilação, são substituídos por grupos acetato (CH₃COO⁻), dando origem ao triacetato de celulose (TAC, designado na indústria como AC primário) [6,13-16]. As primeiras patentes pertencem ao TAC e remontam a 1894, quando este começou a ser industrializado [15]. Em 1904, George Miles descobriu o método para diminuir o grau de substituição³ através da hidrólise parcial do material obtendo o diacetato de celulose (DAC, designado na indústria como AC secundário) [13,14]. Diferentes graus de substituição permitem uma maior versatilidade do material, tendo, como tal, diversas aplicações apresentadas na [tabela 1.1](#) [18].

Tabela 1.1. Aplicações do acetato de celulose de acordo com o teor de acetilo e o grau de substituição.

Aplicações	Teor de grupos acetilo (%)	GS
Molde por injeção	52.1 – 54.3	2.2 – 2.3
Filme	54.3 – 56.4	2.3 – 2.4
Lacas	56.4 – 59.3	2.4 – 2.6
Filme e fibra	60.7 – 62.85	2.9 – 3.0

*o grau de substituição pode ser calculado a partir do teor de grupos acetilo (%) segundo a seguinte equação: $GS = 162 \times \left(\frac{\% \text{ teor de acetilo}}{4305 - 43 \times \% \text{ teor de acetilo}} \right)$

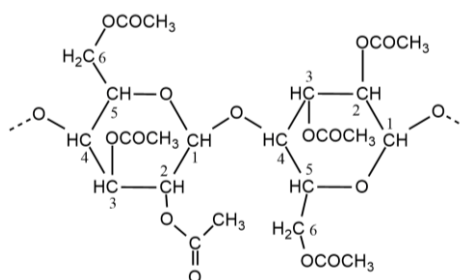


Figura 1.2. Estrutura do triacetato de celulose, TAC (GS = 2,9 - 3,0).

A sua estrutura química confere ao material não só excelentes características, como a transparência, a flexibilidade e a versatilidade, como também uma grande vulnerabilidade.

i. Mecanismos de degradação do acetato de celulose

Estudos fundamentais de Allen et al. mostraram, em condições de arquivo, que o mecanismo principal do AC é a hidrólise ácida [5,6,19,20] e, desde então, é considerado o mecanismo de degradação fundamental.

³ O grau de substituição (GS) de um polímero é a média do número de grupos substituintes ligados por unidade de monómero [17].

a. Hidrólise

Este mecanismo é potenciado pela elevada absorção de humidade atmosférica à temperatura ambiente por parte do polímero (2.1-3.2%), quando comparado com o nitrato de celulose (1.0%) e polimetilmetacrilato (0.2-0.3%). De acordo com Nickerson, deve-se à elevada quantidade de zonas amorfas na estrutura polimérica [9,21].

Variações na estrutura do polímero alteram a sua suscetibilidade à hidrólise, isto é, com um maior teor de grupos hidroxilo, o DAC atrai mais água e, como tal, em comparação com o TAC, tendo o anterior um carácter mais polar, torna-se mais suscetível à hidrólise [5,6,8,9,22].

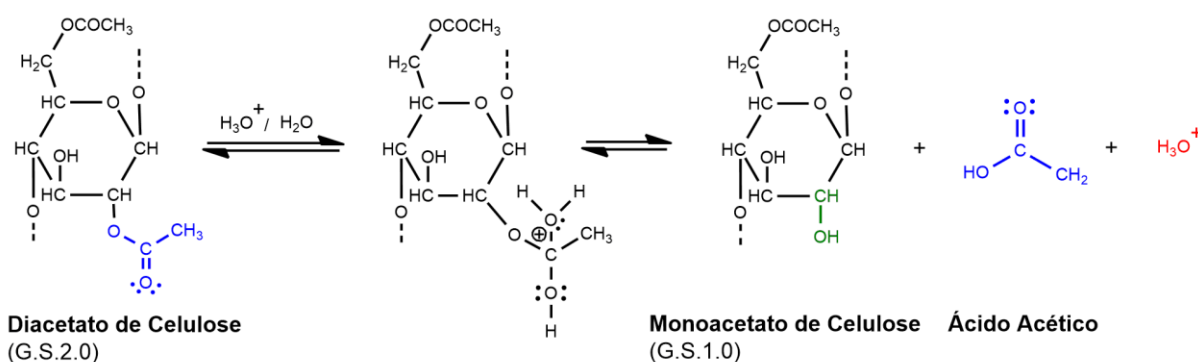
A primeira fase é definida pela hidrólise da cadeia lateral, ou seja, cisão heterolítica do grupo éster, sendo os ésteres mais vulneráveis os das posições C2 e C6 [23], substituição por grupos hidroxilo e libertação de ácido acético volátil (CH_3COOH), figura 1.3. [5-8].

Esta fase é designada de desacetilação e é popularmente referida como “Síndrome do Vinagre” associado ao cheiro avinagrado derivado do ácido acético [5,7]. A sua libertação correlaciona-se com a diminuição do pH do material, tal como se verifica no estudo de doutoramento de Roldão [18].

Dentro da matriz, o ácido acético migra lentamente para a superfície permitindo um contacto prolongado com o material. Na presença de água, este produto tende a libertar um protão permitindo a catalisação da hidrólise do grupo lateral [24]. A mobilidade destes vapores ácidos, deriva da sua elevada solubilidade no polímero, sendo esta semelhante à solubilidade em humidade atmosférica, como tal, também põe em causa a estabilidade dos materiais próximos [9].

A hidrólise heterolítica da cadeia principal (éter entre anéis), ocorre numa segunda fase e é semelhante ao mecanismo de hidrólise ácida da celulose, definindo-se como a cisão da cadeia principal. A diminuição do tamanho da cadeia altera as propriedades físicas e acelera o mecanismo de degradação do material. Também, derivado do aumento dos grupos hidroxilo na estrutura, torna o polímero mais polar e mais hidrofílico, permitindo assim a entrada da água na matriz na forma de vapor, causando uma maior suscetibilidade à hidrólise do grupo do grupo éter [5].

Hidrólise da cadeia lateral - éster



Hidrólise da cadeia principal - éter

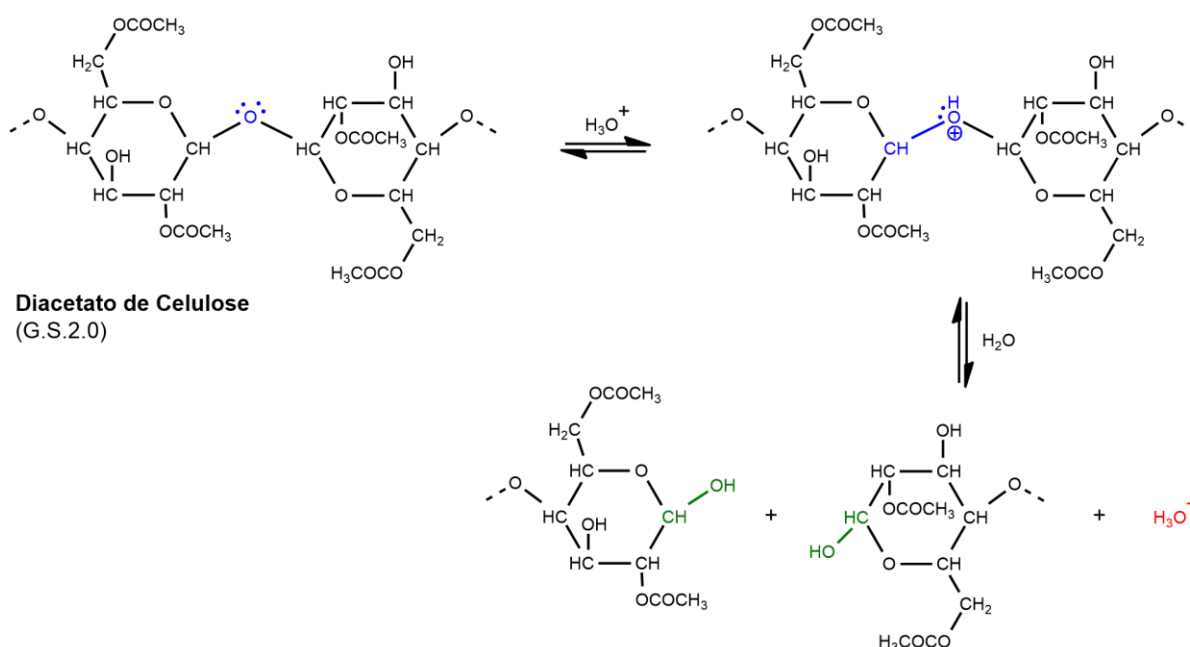


Figura 1.3. Mecanismo representativo da hidrólise ácida do acetato de celulose. A hidrólise da cadeia lateral, designada de desacetilação, ocorre numa primeira fase, uma vez que o éster é mais reativo, e define-se pela substituição dos grupos acetato por grupos hidroxilo libertando ácido acético. A hidrólise da cadeia principal, ocorre numa segunda fase, e define-se pela cisão da cadeia através da cisão heterolítica da ligação glicosídica, semelhante ao mecanismo de hidrólise da celulose [25,26].

Littlejohn et al. associa a presença de iões oxalato à formação de ácido oxálico através da hidrólise ácida da cadeia principal, uma vez que foi apenas detetado em amostras muito degradadas. Tal como o grau de substituição, considera-se a presença deste ião como um indicador do estado avançado da degradação [5]. Este mecanismo é ilustrado por Ballany que propõe a cisão da cadeia seguida da abertura do anel [8].

Por outro lado, outros autores associam o ião oxalato, detetado em tratamentos de restauro constituídos por substâncias orgânicas, ao mecanismo de degradação oxidativa através do radical •OH e à formação de oxalato de cálcio [27,28].

b. Fotodegradação

A fotooxidação é um mecanismo fundamental de degradação em materiais poliméricos que resultam em alterações químicas e físicas pela ação da luz e do oxigénio. Estas reações fotoquímicas, desencadeadas pela absorção de luz por grupos cromóforos, originam a formação de intermediários reativos e de produtos de decomposição voláteis através das reações de Norrish do tipo I e II [29]. Na ausência de luz, podem igualmente formar-se espécies radiculares, que podem ou não entrar de forma homóloga, mas mais lentamente.

Os grupos acetilo absorvem luz a um comprimento de onda na região dos 248 nm [30]. Estes comprimentos de onda não atingem a superfície terrestre. No entanto, ensaios de envelhecimento acelerado de amostras de acetato de celulose puro, na ausência de oxigénio [30,31] e a comprimentos superiores ($\lambda \geq 280$ nm), mostraram a ocorrência de degradação pela formação de radicais e libertação produtos voláteis, figura 1.4.

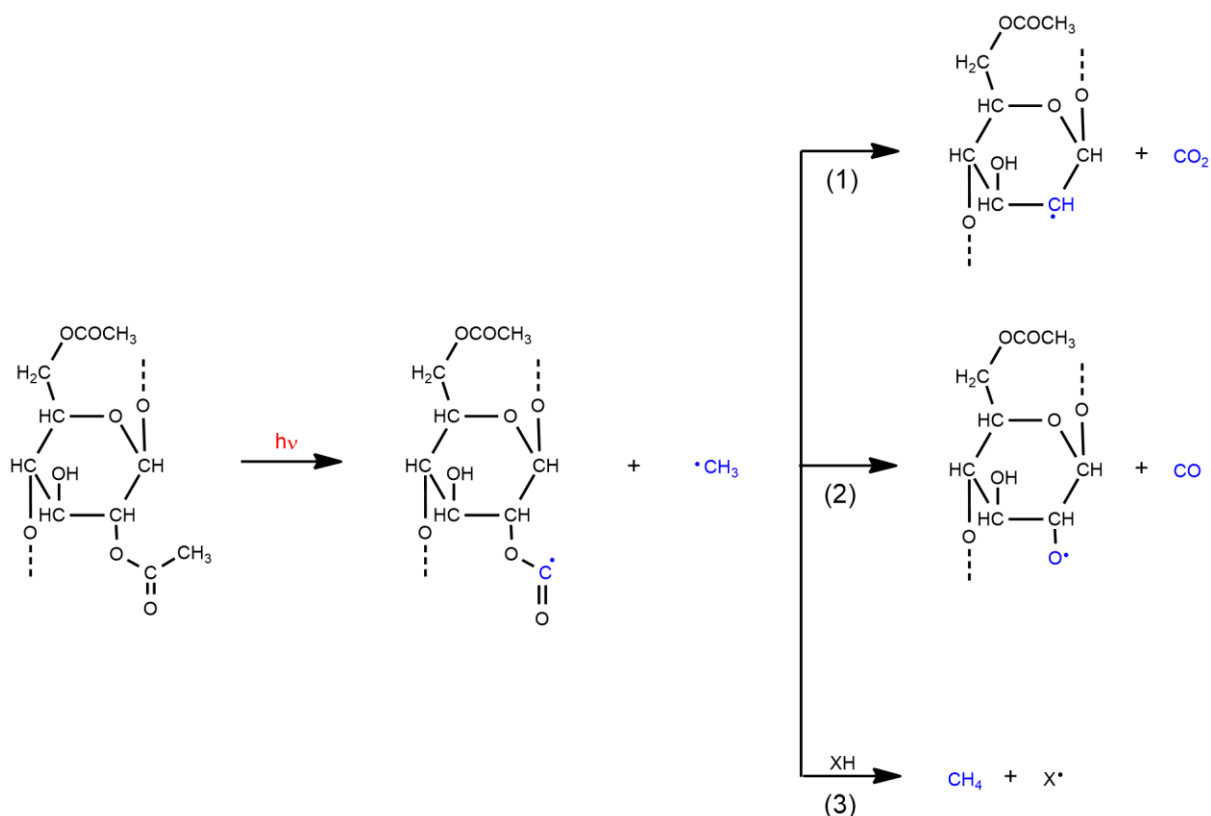


Figura 1.4. Mecanismo representativo da fotólise do acetato de celulose baseado na reação de Norrish tipo I. Cisão alfa do grupo carbonilo do éster que causa a libertação do radical $\cdot\text{CH}_3$, e posteriormente a formação dos produtos voláteis maioritários (CO_2 , CO e CH_4) através da cisão beta (1) e alfa (2) do grupo carbonilo e da abstração de hidrogénio pelo radical $\cdot\text{CH}_3$ (3) [30].

Numa primeira fase, devido à absorção de luz por parte do carbonilo do grupo éster ocorre uma reação Norrish tipo I, formando-se um macroradical e a libertação de um radical metil ($\cdot\text{CH}_3$). O macroradical dará origem à cisão do grupo substituinte, formando dois dos voláteis maioritários: a cisão beta do grupo resulta num macroradical na posição C2 e libertação de

CO₂ (1) e a cisão alfa resulta num radical alcoxi e libertação de CO (2) (figura 1.4). Hon e Merlin&Fouassier demonstram que a abstração de hidrogénios é fundamental no mecanismo proposto. Os radicais formados poderão abstrair •H de diferentes carbonos da estrutura polimérica do acetato de celulose, originando novos macrorradicais e resultando na cisão da cadeia de acordo com a figura 1.5. Por sua vez, o radical CH₃ dará origem a mais um dos voláteis maioritários na degradação, o metano (CH₄) (3).

Intermediários reativos

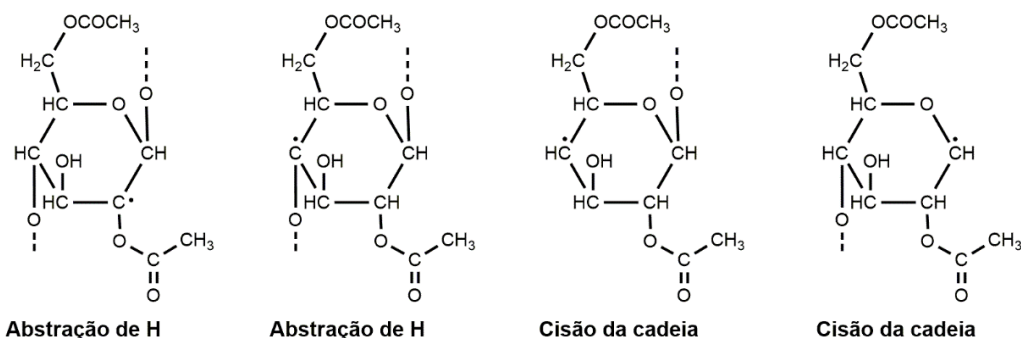


Figura 1.5. Macrorradicais formados através da abstração de hidrogénio (C2 ou C4) e através da cisão da cadeia (C1 ou C4) detetados por Hon e Merlin após a irradiação de acetato de celulose puro.

Na presença de oxigénio, os únicos estudos encontrados foram desenvolvidos por Hosono et al. [32]. Irradiando filmes puros de acetato de celulose colocados dentro de recetáculos de vidro, com um *cut-off* na zona dos 275 nm, Hosono et al. afirma que o polímero não tem tendência a fotodegradar. Esta afirmação torna-se contraditória face aos estudos anteriores, uma vez que, com o oxigénio, a tendência seria que a degradação fosse mais rápida. Isto terá possivelmente a ver com a diferença na irradiância (I_0) utilizada em ambos os estudos, no entanto, derivado da ausência de dados, não podemos validar tal afirmação. Com a adição de fotossensibilizadores na matriz, Hosono et al. observou a formação de intermediários reativos e produtos de degradação recorrendo a espectroscopia de UV-Vis e RMN [32]. O autor propõe a formação de radicais que ao reagir com o oxigénio conduzem à formação de hidroperóxidos e consequentemente a cisões de cadeia, figura 1.6.

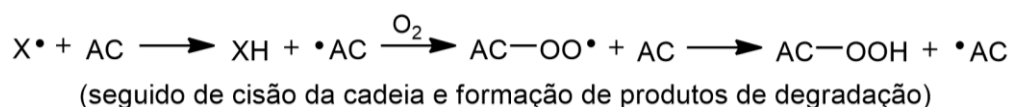


Figura 1.6. Hosono et al., através de fotossensibilizadores, propõe a formação primária de um intermediário reativo e, posteriormente, em reação ao oxigénio e abstração de um hidrogénio, a formação de hidroperóxidos que darão origem à cisão da cadeia e formação de produtos de decomposição voláteis

Os resultados obtidos por Hosono et al. são relevantes para o estudo do material em património cultural, uma vez que, neste contexto, o acetato de celulose não existe em estado puro, podendo conter aditivos ou impurezas [32]. Como demonstrado no caso das poliolefinas [29], a degradação do polímero pode partir destes compostos, caso absorvam a comprimentos

de onda superiores a 280nm e tendo comportamentos semelhantes aos de um fotossensibilizador. Apesar da escassez de resultados, estes mostram que a fotooxidação deve ser considerada na degradação do acetato de celulose e como tal deve existir um maior investimento na sua compreensão.

1.1.3. Coleções e parceiros do projeto

Havendo ainda lacunas fundamentais para a compreensão do mecanismo de degradação deste material, uma abordagem baseada em condições atmosféricas reais e em materiais com uma estratigrafia e uma matriz mais complexas (figura 1.1), será fundamental para o sucesso do Projeto NEMOSINE.

Enquanto património cultural, a coleção estudada pela Dra. Élia Roldão e a coleção pertencente aos arquivos parceiros⁴ suportam o potencial inovativo do NEMOSINE no estudo do comportamento do acetato de celulose (ver anexo II) [12,18]. O estudo destes sistemas reais mais complexos será complementado com as análises do material no seu estado puro⁵.

Estas análises permitirão uma melhor compreensão dos mecanismos de degradação nestes contextos e contribuirá para o desenvolvimento de melhores estratégias de diagnóstico, preservação e monitorização. Esta contribuição está associada à correlação entre a evolução molecular destes materiais e a hidrólise ácida, ou seja, a diminuição do GS. Assim, obteve-se uma curva de calibração por *micro espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier* (μ -FTIR) e testou-se a sua potencialidade no diagnóstico do acetato de celulose. O cálculo do GS foi inicialmente otimizado em amostras de referência usando a metodologia desenvolvida por Fei et al. [33]. Estes autores obtiveram uma reta de calibração por *espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier* (FTIR) com recurso a pastilhas de KBr de amostras-padrão obtidas pela mistura de pós comerciais de acetato de celulose e celulose microcristalina. Fei observou que, a partir de um GS superior a 1,8, deixamos de ter uma resposta linear da absorção com a concentração, possivelmente devido a uma variação no valor da absorvidade molar (ϵ) (Anexo IV). Antes do estudo de Fei et al., Samios et al. obteve uma reta de calibração linear para calcular o grau de substituição, no entanto, os valores de GS usados para a reta estavam abaixo de 2,5 [20]. Assim, com valores mais baixos, permitiu um valor de coeficiente de determinação mais elevado.

A reta de calibração foi otimizada para ser utilizada em μ -amostras ou in situ (resultados não apresentados nesta tese): em i) amostras de acetato de celulose puro (GS 2,4 e 3) irradiadas a 280 nm, 60°C durante 810 horas; ii) filmes cinematográficos utilizados no projeto NEMOSINE (SCS_00058 e DIF_50_500, anexo II) irradiados a 280 nm, 60°C durante 650

⁴ OEAW, CulturArts, DFF e ALINARI [12].

⁵ Filmes referência sem a presença de aditivos e/ou estratigrafia.

horas; iii) três obras de arte portuguesas de José Escada do mesmo período (*Relief orange*, *La fête* e *Dans la plage*) com estados de conservação visualmente diferentes. A contribuição desta ferramenta de diagnóstico será fundamental no desenvolvimento do modelo de previsão do projeto NEMOSINE.

Pelo que se sabe, este é o primeiro estudo no qual películas cinematográficas foram irradiadas na presença de oxigénio de forma a compreender os mecanismos de degradação associados. As alterações dos filmes históricos foram seguidas por μ -FTIR, tendo-se observado uma correlação da sua degradação a nível macroscópico com as suas propriedades físicas. A descrição dos materiais e dos métodos encontra-se no [anexo III](#).

1.2. Espectroscopia vibracional no estudo do acetato de celulose

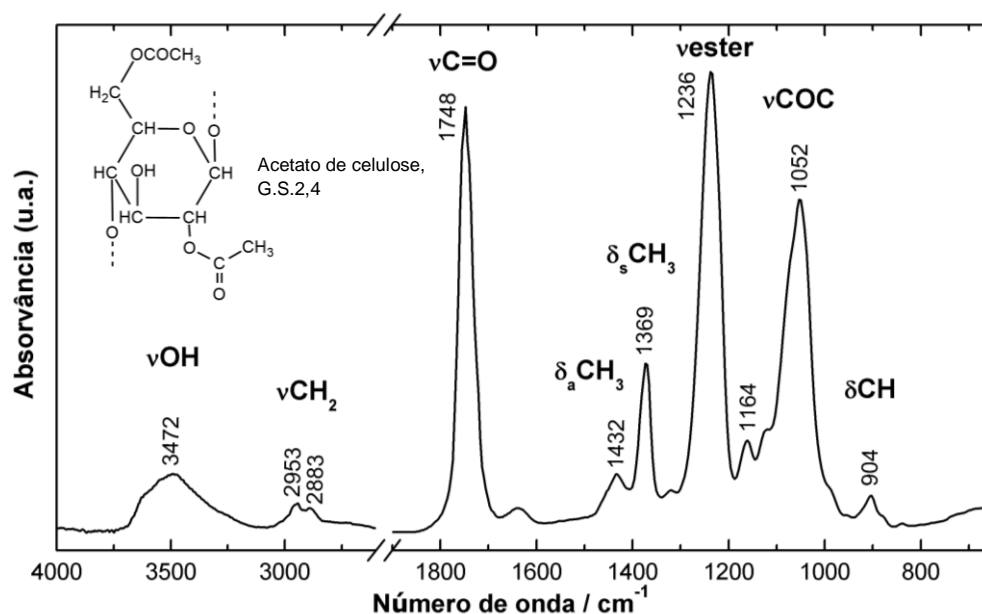


Figura 1.7. Espectro de infravermelho obtido μ -FTIR de um filme de acetato de celulose com GS de 2,4.

A espectroscopia de infravermelho torna-se fundamental como ferramenta de análise, uma vez que é uma técnica bem estabelecida capaz de, através das vibrações dos grupos funcionais presentes na macromolécula, detetar alterações químicas relacionadas com a sua degradação. Em património cultural, derivado do valor atribuído aos objetos, a análise por μ -FTIR, sendo um método analítico pouco destrutivo, no qual apenas é necessária uma μ -amostra do material, é essencial. Assim, é fundamental discutir as atribuições apresentadas na [tabela 2.1](#).

O espectro de infravermelho do AC tem sido interpretado desde a segunda metade do século XX até aos dias de hoje. Na generalidade, segundo os dados presentes na literatura consultada, o espectro do AC é constituído por um padrão característico de bandas relacionadas com os grupos éster. Nomeadamente, tal como se verifica na [figura 1.7](#), as

vibrações de distensão dos grupos C=O, CH₃ e COO que se situam, respetivamente, a 1748 cm⁻¹, 1369 cm⁻¹ e 1236 cm⁻¹ [34-37].

Tabela 2.1. Revisão crítica da atribuição das bandas no infravermelho do acetato de celulose.

Bandas de Infravermelho /cm ⁻¹	Atribuições	Referências
3700-3050	vOH ligações inter- e intramoleculares	[34,35,37,38]
2800-3000	vCH (CH ₂)	[34,37,38]
1750	vC=O	[34-38,40,41]
1435	δ _a CH ₃	[37,40]
1370	v _s CH ₃	[34-36,38,39,41]
1235	v _a COO (éster)	[34,35,37-39,41]
1160	vCOC (éter entre anéis) ⁽¹⁾	[34,37]
1051	vCOC (éter do anel e entre anéis)	[33,34,36,37]
904	v _a Anel ou δCH	[37]

v_a, distensão antissimétrica; v_s, distensão simétrica; δ, deformação;

⁽¹⁾ Neste envelope espectral está presente a ligação COC associada ao éster da cadeia lateral, porém não tem uma influência significativa na sua absorvância.

O envelope espectral a 1052 cm⁻¹, atribuído à estrutura glicosídica, à estrutura do anel e ao grupo éster, apresenta uma intensidade bastante elevada, torna-se também um marcador da impressão digital do acetato de celulose [34-37].

Ainda, característico do polímero é a região da distensão OH com máximo a 3472 cm⁻¹ e está relacionado com a estrutura molecular da celulose. A largura desta banda está relacionada com a quantidade de pontes de hidrogénio intermoleculares. De acordo com Ilharco & Barros [37], sub bandas estão relacionadas com diferentes pontes intermoleculares, [figura 1.8](#): a ~3352 cm⁻¹ indica a presença de pontes de hidrogénio na posição C2 e C3, a ~3447 cm⁻¹ está relacionada com a ligação entre um grupo álcool (C2) e um oxigénio (C6) e a ~3470 cm⁻¹ relaciona-se com a ponte entre um grupo álcool (C3) e um grupo éter na posição 5.

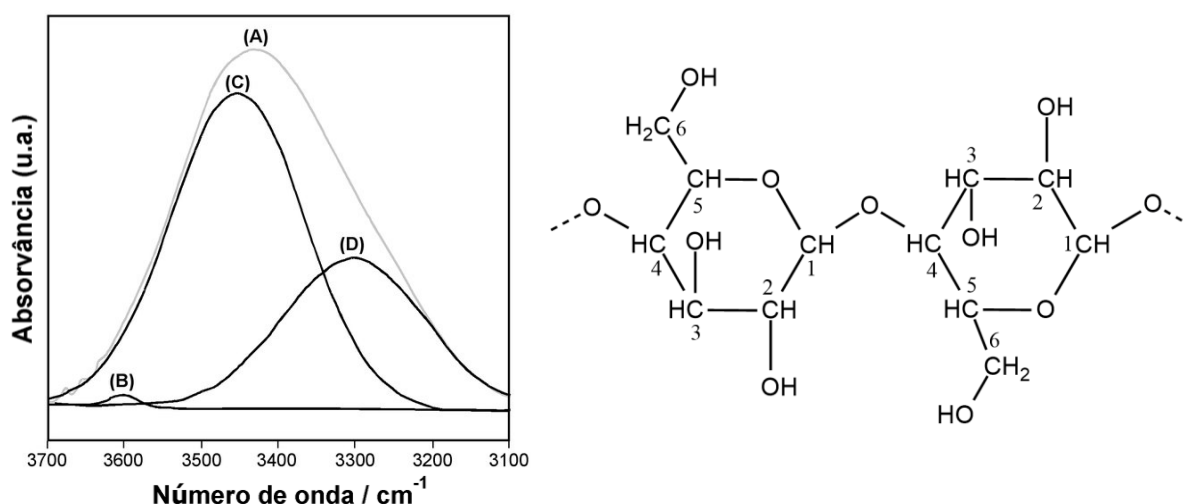


Figura 1.8. Deconvolução do pico no infravermelho da região do grupo OH de uma molécula de celulose (A) com a estrutura associada à direita. Grupos OH livres (B), pontes de hidrogénio intramoleculares (C), pontes de hidrogénio intermoleculares (D) [37,42].

Estas ligações têm uma relação próxima com o grau de substituição e isso verifica-se na largura superior desta banda no espectro do diacetato de celulose, uma vez que tem mais grupos hidroxilo ^[37].

Sensivelmente a 3490 cm^{-1} estão situadas as pontes de hidrogénio intramoleculares, e acima de 3500 cm^{-1} as vibrações são geralmente atribuídas aos grupos hidroxilo livres ^[37,42], figura 1.8.

2. Resultados e Discussão

2.1. Curva de calibração como ferramenta de diagnóstico

A degradação hidrolítica do acetato de celulose pode ser seguida por μ -FTIR.

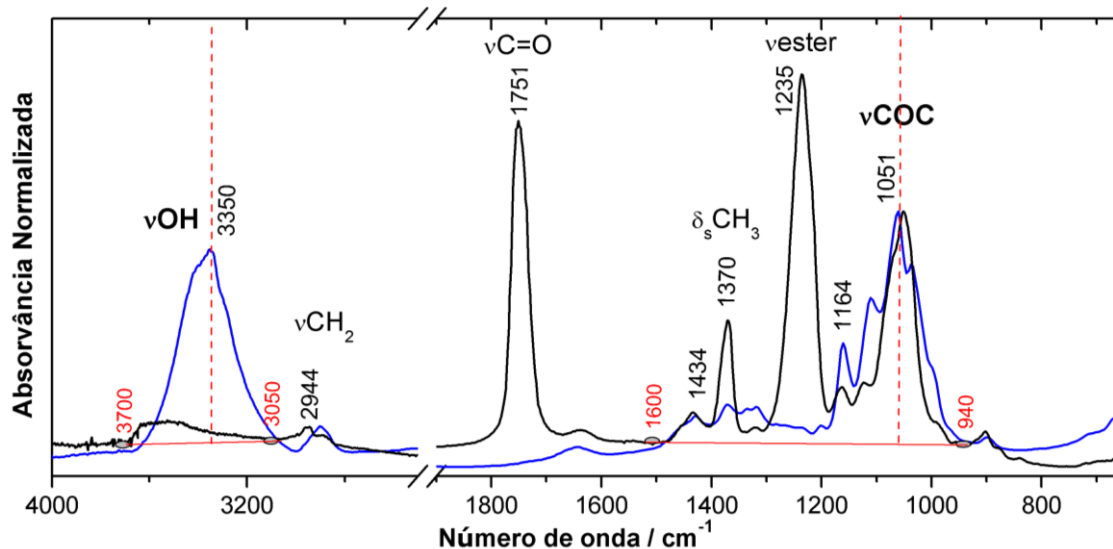


Figura 2.1. Espectros de infravermelho obtidos por μ -FTIR do TAC (GS 3 —) e da celulose (GS 0 —) com as linhas de correção e picos utilizados, a vermelho, para a obtenção da curva de calibração (vOH/vCOC).

Esta evolução molecular verifica-se no contraste entre a impressão digital do espectro da celulose e a impressão digital do espectro do TAC, [figura 2.1](#). A partir dos espectros de referências padrão com diferentes GS, [figura 2.2](#), esta evolução torna-se mais clara através da variação da absorvância das bandas associadas ao grupo acetilo ($1751, 1370$ e 1235 cm^{-1}) e da banda associada aos grupos hidroxilo (ver [anexo III](#) para mais detalhes). O pico que cuja intensidade se mantém constante com a variação do GS é o da ligação COC relacionada com o grupo éter no anel e entre anéis, inerente à estrutura celulósica.

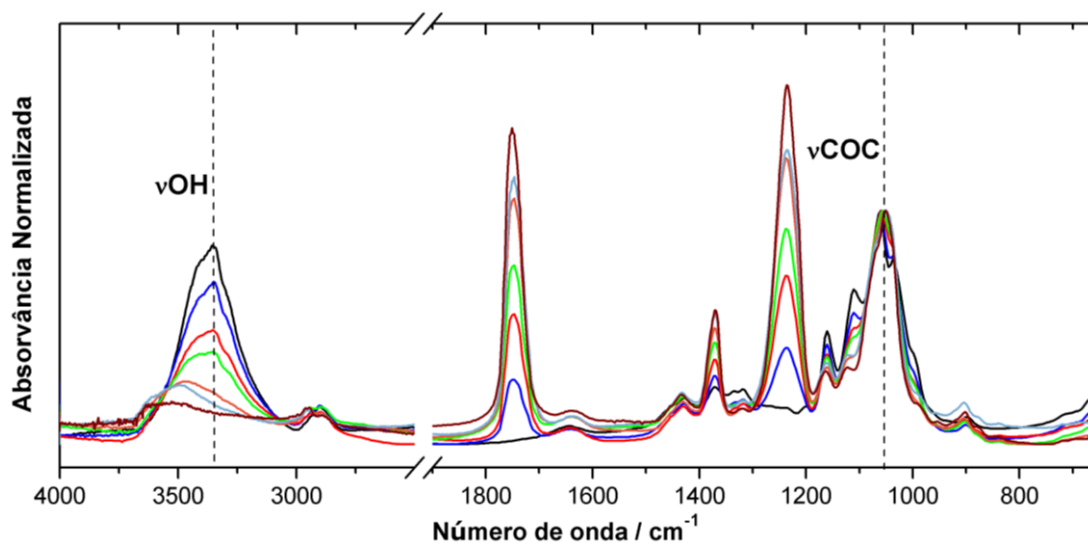


Figura 2.2. Evolução espectral de amostras com diferentes GS analisadas por μ -FTIR: 0 (—), 0,5 (—), 1 (—), 1,5 (—), 2 (—), 2,4 (—) e 3 (—). Os picos selecionados para a curva de calibração desenvolvida estão assinalados a tracejado.

Para a obtenção da curva de calibração foram selecionadas as intensidades das vibrações de distensão dos grupos hidroxilo (3350 cm^{-1}) e dos grupos relativos à ligação COC (1051 cm^{-1}), [figura 2.2](#).

Samios et al. e Fei et al. obtiveram diferentes retas e curvas de calibração que, através dos picos do grupo éster, possibilitaram o cálculo do GS [\[20,33\]](#), porém estudaram a sua aplicação em amostras de acetato de celulose puro. Em objetos históricos, devido à presença de plastificantes (ftalatos e fosfato de trifenilo), a sobreposição dos picos destes aditivos com o grupo éster influencia este cálculo ([figura 2.3](#), ver atribuições nos [anexos V e VI](#)).

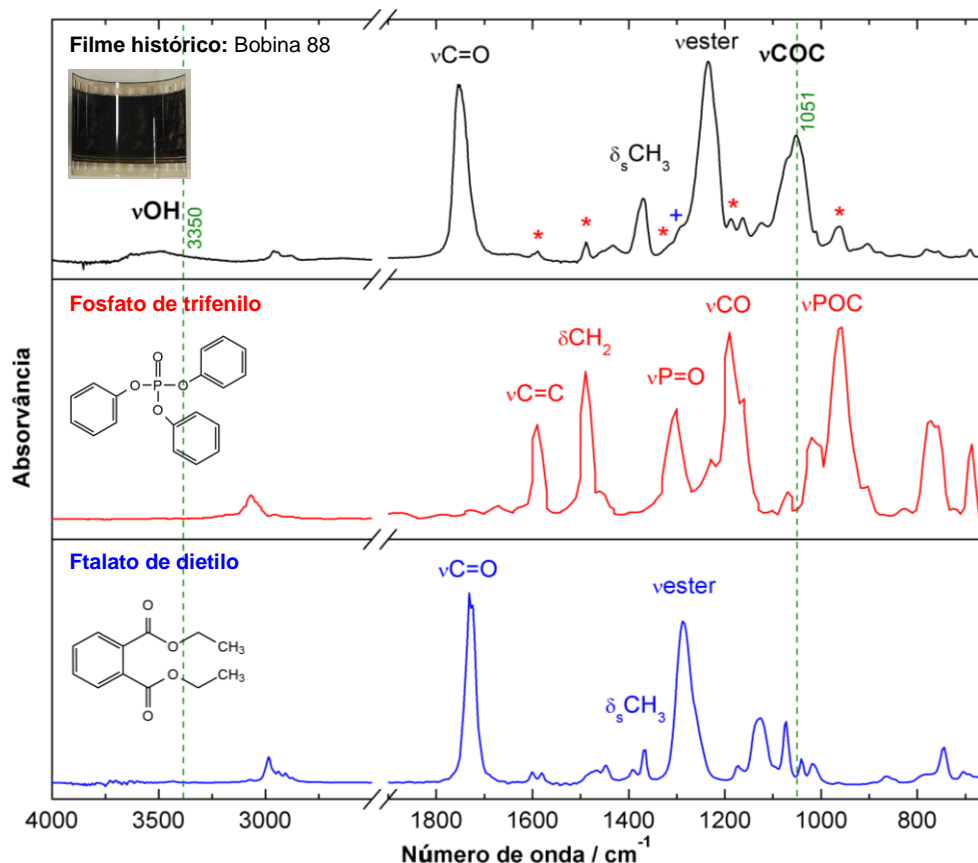


Figura 2.3. Espectro de infravermelho de uma amostra histórica recolhida da bobina 88 do OEAW. Picos identificativos do plastificante fosfato de trifenilo (*) e de um ftalato (ftalato de dietilo) (+) com respetivos espectros. Picos utilizados para a curva de calibração estão assinalados a tracejado verde.

Assim, a seleção do pico hidroxilo, enquanto fator variante, tem como objetivo a sua aplicação em contextos de arquivo e de museu, ou seja, tendo em conta outros aditivos presentes na matriz. O pico selecionado não se encontra centrado no valor máximo do GS mais elevado, uma vez que apresenta maior variação quando centrado no máximo da celulose, [figura 2.2](#). O significativo desvio de número de onda entre os picos do GS=0 e do GS=3 poderá estar relacionado com a natureza das ligações do grupo através de um aumento de pontes de hidrogénio entre cadeias num acetato de celulose com um GS inferior.

Foi ainda selecionada a distensão COC como valor referência face ao fator variante [\[29\]](#). A razão dos picos ($v\text{OH}/v\text{COC}$) foi assim obtida e relacionada com o grau de substituição

previamente conhecido, permitindo construir o gráfico com uma dispersão de pontos, [figura 2.4](#). Cada ponto deriva da média aritmética de cada razão associada a cada espectro obtido para os diferentes valores de GS, estando também representado o desvio padrão associado. Os valores do desvio padrão para a maioria dos dados demonstram ser pouco significativos, porém para os GS de 0,5 e 1,0 o valor é superior estando associado ao erro experimental possivelmente derivado da heterogeneidade dos pós.

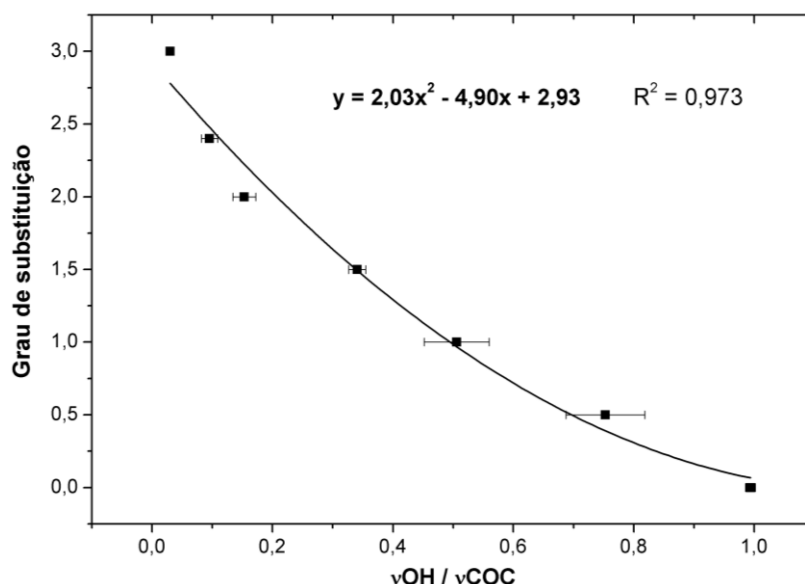


Figura 2.4. Curva de calibração para o cálculo do grau de substituição do acetato de celulose com a respetiva equação e coeficiente de determinação (R^2).

De forma a obter o melhor resultado possível, testaram-se dois ajustes diferentes. Tal como foi concluído por Fei et al. [\[33\]](#), o ajuste polinomial dos dados apresenta um coeficiente de determinação mais elevado, uma vez que foram utilizados valores de GS entre 0 e 3 (no [anexo IV](#) está apresentada uma reta de calibração linear com os valores obtidos de $\text{GS} \geq 2$, na qual se obteve um R^2 de 0,99). Verifica-se na [tabela 2.2](#), para os pontos obtidos, um valor de coeficiente de determinação do ajuste polinomial (0,973) significativamente superior ao valor do ajuste linear (0,939). Como tal, o ajuste polinomial, foi selecionado para as restantes abordagens deste estudo.

Tabela 2.2. Equações e coeficientes de determinação (R^2) da curva e reta de calibração, com ajuste polinomial e linear (respetivamente), obtidas para o cálculo do grau de substituição. Observa-se um valor de coeficiente de determinação mais elevado no ajusto polinomial.

Método analítico	Ajuste polinomial		Ajuste linear	
	Equação	R^2	Equação	R^2
$\mu\text{-FTIR}$ $r = A_{\nu\text{OH}}/A_{\nu\text{COC}}$	$\text{GS} = 2,03r^2 - 4,90r + 2,93$	0,973	$\text{GS} = -2,88r + 2,66$	0,939

2.1.1. Aplicação da curva de calibração em filmes cinematográficos

Selecionaram-se quatro filmes cinematográficos, envelhecidos naturalmente em contexto de arquivo, de diferentes latas da coleção do Phonogrammarchiv⁶ da Academia de Ciências de Viena, OEAW (para mais informações, ver tabela do [anexo II](#)).

O critério baseou-se no facto dos filmes terem diferentes graus de degradação a nível macroscópico por análise visual ([anexo II](#)) e teve como objetivo a aplicação e validação da ferramenta de diagnóstico através da relação entre aquilo que é visível a olho nu e as alterações a nível molecular.

As amostras 88, [figura 2.5](#), e SCS_00058 encontram-se em bom estado de conservação. Permanecem flexíveis, tanto a imagem como o suporte permanecem intactos e o odor a vinagre é pouco intenso. Por outro lado, a amostra 119, [figura 2.5](#), está quebradiça, deformada, rígida e acastanhada, e a amostra SCS_00057 está amarelecida com a imagem severamente danificada. Ambas emanam um intenso odor a vinagre.



Figura 2.5. (cima) 88
(baixo) 119

De acordo com a análise macroscópica, os filmes encontram-se posicionados numa escala do mais degradado para o menos degradado da seguinte forma: 119 > SCS_00057 > 88 ou SCS_00058.

Os valores de GS obtidos a partir dos espectros de infravermelho das amostras, apresentados no [anexo VII](#), estão apresentados na [tabela 2.3](#).

Tabela 2.3. Relação entre o grau de substituição, calculado a partir da curva de calibração obtida, a degradação observada, o pH, e propriedades físicas (espessura, mm; e dureza, Shore A) dos filmes.

Amostra	GS	Degradação ⁽¹⁾	pH ⁽²⁾	Propriedades físicas	
				Espessura (mm)	Dureza (Shore A)
119	0,8	+++	IPI 3	0,124 ± 0,003	90,67 ± 0,5
SCS_00057	1,9	++	IPI 2,5	0,165 ± 0,001	93,00 ± 0,6
SCS_00058	2,5	-	IPI 2,5	0,200 ± 0,001	95,67 ± 0,1
88	2,6	-	IPI 3	0,151 ± 0,001	95,50 ± 0,1

⁽¹⁾ Esta análise da degradação dos filmes foi realizada através de características visuais, palpáveis e olfativas.

⁽²⁾ O pH foi medido através de A-D Strips, desenvolvidas pelo IPI (Image Permanence Institute), revestidas por uma tinta que, conforme o nível de acidez, mudam de cor.

De acordo com os resultados obtidos, tal como esperado, existe uma correlação entre o grau de substituição dos filmes e a extensão de degradação, i.e., quanto mais degradado, menor o GS. Por exemplo, a amostra mais degradada, 119, tem um GS de 0,8 e a menos degradada, 88, um GS de 2,6.

A degradação hidrolítica do acetato de celulose indicada pela diminuição do DS também se correlaciona com a perda das propriedades físicas do material, nomeadamente com a dureza

⁶ O Phonogrammarchiv é um dos parceiros do Projeto NEMOSINE ^[12].

dos filmes. Por exemplo, com espessuras numa mesma ordem de grandeza⁷, a amostra mais degradada, 119, tem uma dureza de $90,67 \pm 0,5$ e a menos degradada, 88, tem uma dureza de $95,5 \pm 0,1$. Tal como no estudo realizado pela Dra. Élia Roldão à coleção San Payo, [anexo II](#), os valores de dureza suportam os resultados espectrais obtidos ^[18]. A diminuição nos valores de dureza nos filmes mais degradados, indicam que a possível ocorrência de cisão da cadeia principal catalisada pelo ácido presente. Assim, nos filmes mais degradados uma segunda fase do mecanismo pode já estar a ocorrer.

Todos estes resultados estão de acordo com o mecanismo que ocorre preferencialmente em contexto de arquivo e, apesar da libertação do ácido acético, não se refletem no valor do pH obtido com as AD Strips. Ainda assim, foi verificado no estudo de Roldão à coleção San Payo, que os valores de pH, ao diminuírem, suportam a avaliação macroscópica visual dos filmes. Os valores de Roldão foram obtidos com um micro-elétrodo que, por sua vez, analisa o pH do suporte e não do meio envolvente ^[18]. Assim, futuramente poderá ser proposta a utilização desta ferramenta, que será fundamental na correlação entre o ácido incorporado no filme e o ácido presente no meio envolvente, auxiliando o desenvolvimento dos sensores de voláteis, incorporados pelo NEMOSINE no *smart packaging*.

⁷ A medição da espessura inclui todas as camadas constituintes da estratigrafia, como tal os valores obtidos não se correlacionam com os outros dados obtidos.

2.2. Ensaio de irradiação

2.2.1. Propriedades físicas

Amostras puras em janelas de NaCl, com valores de GS 2,4 (DAC) e 3 (TAC), e amostras históricas, SCS_00058 e DIF_50_500, foram irradiadas ($\lambda_{irr} \geq 280$ nm, 60°C) num total de 810 e 650 horas, respetivamente.

Sabe-se que o material, quando degradado, tende a perder as suas propriedades físicas, limitando, como tal, a sua utilidade [43]. Relativamente à massa, foi registada durante os intervalos das horas de irradiação e encontra-se apresentada na [tabela 2.4](#) na forma de % da massa inicial do filme.

Como estudo pioneiro na irradiação de filmes, estes dados são de extrema importância. Verifica-se uma diferença significativa na comparação dos filmes históricos e dos filmes puros. Isto é, após 650 horas, em filmes históricos ocorre uma perda de massa bastante significativa, de quase 50%, quando comparada com a evolução pouco significativa da massa dos filmes puros. Esta perda poderá estar relacionada com a perda do ftalato ou com a própria degradação, ou seja, com a perda de grupos e rutura da macromolécula. Este resultado conclui que o polímero puro degrada muito lentamente, no entanto, já em matrizes complexas, tal como se verifica na [tabela 2.4](#), a sua degradação é acelerada. Nestas matrizes o plastificante TPP ou outro aditivo presente poderá estar a agir como um fotossensibilizador, permitindo a catalisação da fotooxidação, tal como estudado por Hosono et al. [32].

Foi ainda verificado um aumento da fragilidade dos filmes puros e históricos, também um fator gradual com o avançar da degradação. Este fator não permitiu analisar a dureza do material durante o processo.

Tabela 2.4. Valores da percentagem da massa inicial calculados para os filmes puros e para os filmes históricos durante a irradiação. Variação da espessura dos filmes puros e dos filmes históricos.

Tempo de irradiação / horas	% da massa inicial					
	Janela G.S.2,4	Janela G.S.3,0	SCS_00058 (0,2 mm) Irrad. suporte	DIF_50_500 (0,19 mm) Irrad. suporte	Filme puro GS 3 (0,05 mm)	Filme puro GS 3 (0,125 mm)
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
200	99,96	99,99	91,60	92,52	99,93	99,76
375	99,93	99,97	76,64	91,35	99,88	99,45
650	99,90	99,97	55,39	89,70	-	-
810	99,88	99,96	-	-	-	-

Por fim, foi verificada uma relação entre a espessura e a perda de massa ao longo dos diversos tempos, [tabela 2.4](#). Tanto na comparação de dois filmes históricos com diferentes espessuras, como na comparação de dois filmes puros de TAC com diferentes espessuras, verificou-se que a perda de massa, apesar de pouco significativa nos últimos, é mais elevada

em filmes com maior espessura. Segundo Calhoun et al., existe uma relação entre a espessura e o grau de degradação de filmes de nitrato de celulose [44] uma vez que, num material com maior espessura, uma maior quantidade de polímero permite a formação de mais intermediários reativos que absorvem irradiação e atacam o material.

Esta perda de propriedades físicas, mais evidente em filmes históricos, correlaciona-se com a evolução a nível molecular da fotooxidação do acetato de celulose.

2.2.2. Foto degradação de filmes de acetato de celulose puro

A evolução molecular dos filmes puros durante ensaio está apresentada na figura 2.6.

Ao longo da irradiação verifica-se uma diminuição progressiva da absorvância dos picos relacionados com os grupos éster (picos a 1748 cm^{-1} , a 1369 cm^{-1} , a 1236 cm^{-1} e a 1052 cm^{-1}), figura 2.6. Estes resultados estão de acordo com os mecanismos propostos por Hon e Merlin et al. que sugerem a cisão da cadeia lateral [30,31]. Também é possível verificar uma diminuição da intensidade de grupos derivados da estrutura celulósica como os grupos hidroxilos (3472 cm^{-1}) e os grupos COC do éter no anel e entre anéis (1161 cm^{-1}) indicando a cisão da cadeia principal.

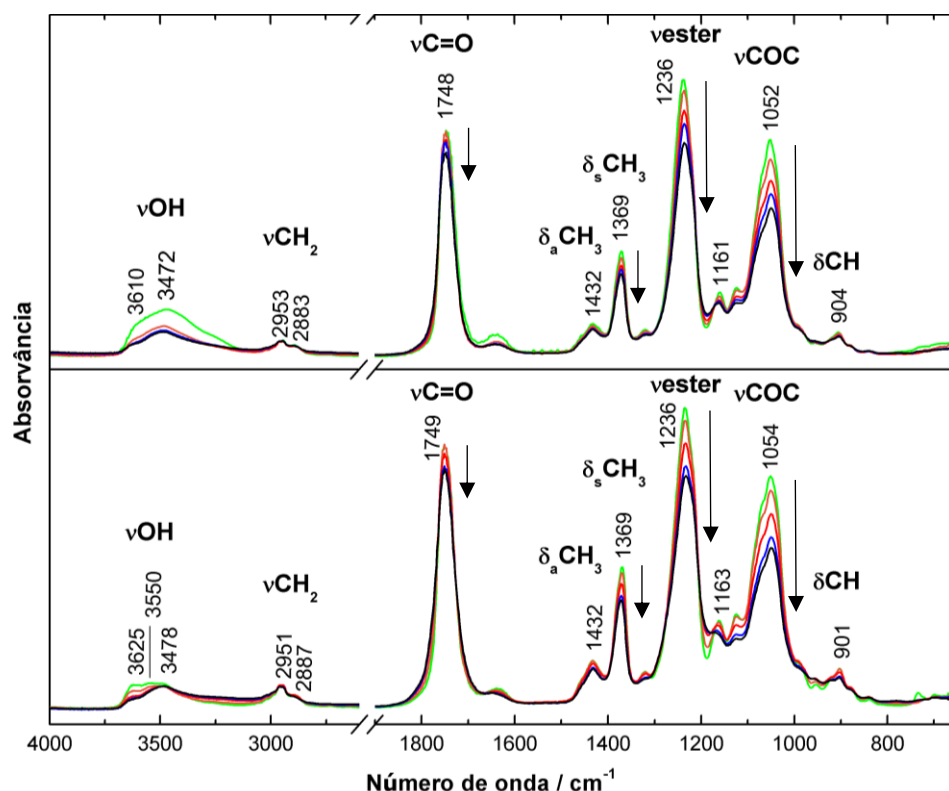


Figura 2.6. Irradiação de filmes de acetato de celulose com diferentes graus de substituição (2,4 e 3,0) a 280nm e 60°C, seguida por infravermelho. Os tempos de irradiação apresentados são: 0h (—), 200h (—), 375h (—), 650h (—), 810h (—).

Para comparar cinéticas de fotooxidação, foram calculadas, através do logaritmo das absorvâncias das bandas e do tempo de irradiação, as constantes cinéticas (k) que se consideraram pertinentes no estudo em questão, [figura 2.7](#). Foram selecionadas as constantes relacionadas com os picos do grupo acetato (CH_3 , $\text{C}=\text{O}$ e COO) e do grupo da ligação éter (COC).

Em primeiro lugar conclui-se que o pico da vibração νCH_3 a 1369 cm^{-1} tem uma cinética de fotooxidação semelhante à da vibração associada ao grupo éster a 1238 cm^{-1} , o que seria esperado, uma vez que a perda de um destes grupos, implica a perda do outro.

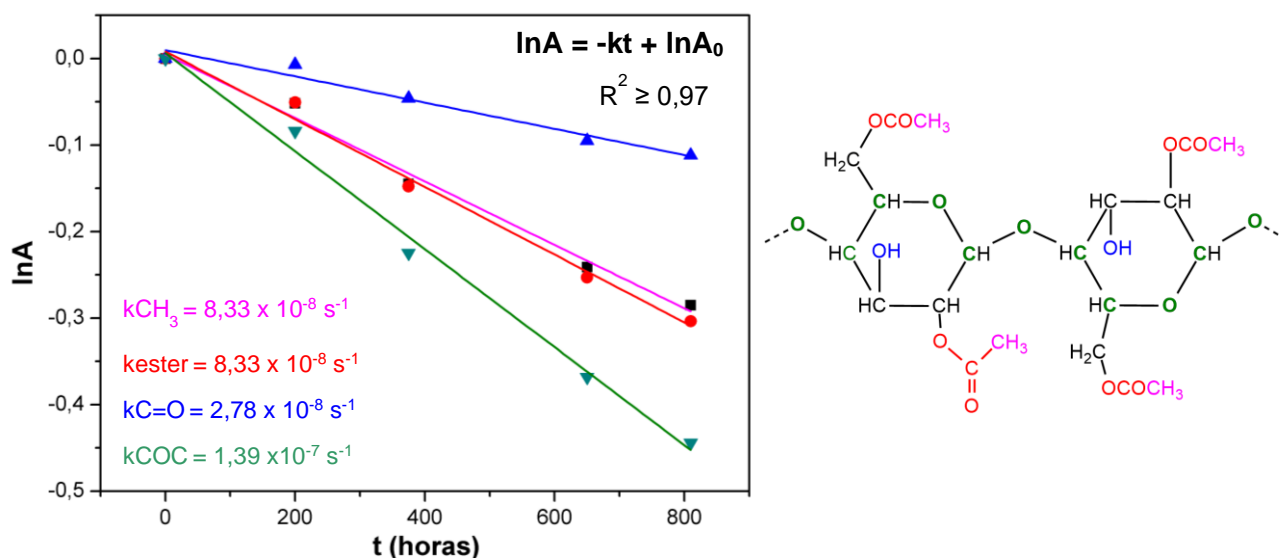


Figura 2.7. Determinação das constantes de velocidade (k) da reação de fotooxidação dos grupos CH_3 , éster, $\text{C}=\text{O}$ e COC , através da relação entre o logaritmo da absorvância dos picos do triacetato de celulose e o tempo de irradiação (0h, 200h, 375h, 650h e 810h).

Conclui-se também, que a cinética de fotooxidação do pico νCH_3 a 1369 cm^{-1} é superior à cinética da perda do grupo $\nu\text{C}=\text{O}$ a 1750 cm^{-1} , podendo estar a ocorrer a formação de produtos de degradação com o grupo carbonilo, como um aldeído ou um ácido carboxílico, após a libertação do radical CH_3 , alterando a sua cinética de fotooxidação.

Verifica-se ainda que a distensão COC do anel e entre anéis a 1052 cm^{-1} perde-se a uma maior velocidade que todas as outras, o que poderia significar a ocorrência de cisão da cadeia principal antes da decomposição do grupo éster.

Na [tabela 2.5](#), estão apresentadas a evolução das razões relativas às vibrações dos hidrocarbonetos a 2883 cm^{-1} e 2953 cm^{-1} , num filme com GS de 2,4 e num filme com GS de 3, durante o tempo de irradiação. Verifica-se uma diferença na cinética de fotooxidação de ambos os picos que aumenta, no caso do filme com GS 2,4, de 1,43 para 1,84. Por ter uma cinética superior, comparou-se o pico a 2883 cm^{-1} com o pico da ligação COC a 1052 cm^{-1} .

Tendo uma cinética de fotooxidação semelhante, conclui-se que o pico a 2883 cm^{-1} estará possivelmente relacionado com a vibração νCH e não com a vibração νCH_2 , e que o envelope espectral a 1052 cm^{-1} terá uma grande influência da fotooxidação da ligação glicosídica. Esta proposta está de acordo com o mecanismo proposto por Hosono et al. [32]: primeira fase de abstração de um hidrogénio na posição C1 ou C4 (perda do grupo CH a 2883 cm^{-1}), segunda fase de cisão da cadeia (perda do grupo COC a 1052 cm^{-1}). Segundo os rácios obtidos, a perda destes grupos é primária face à cisão alfa do grupo éster presente nos grupos laterais da estrutura que ocorre posteriormente.

Tabela 2.5. Razões das intensidades de bandas no infravermelho dos filmes puros (GS 2,4 e 3,0) relacionadas com os hidrocarbonetos, ao longo dos diferentes tempos de irradiação.

Tempo Irradiação / horas	$\frac{\nu\text{CH}_2(2953\text{cm}^{-1})}{\nu\text{CH}_2(2883\text{cm}^{-1})}$	$\frac{\nu\text{CH}_3(1370\text{cm}^{-1})}{\nu\text{CH}_2(2883\text{cm}^{-1})}$	$\frac{\nu\text{CH}_2(2883\text{cm}^{-1})}{\nu\text{COC}_{1052\text{cm}^{-1}}}$
	G.S.2,4		
0	1,43	11,63	0,050
200	1,57	12,46	0,045
375	1,63	12,59	0,041
650	1,69	13,12	0,040
810	1,84	14,00	0,039
G.S.3,0			
0	1,86	11,77	0,049
200	2,00	12,88	0,048
375	2,25	14,64	0,043
650	2,54	16,93	0,039
810	2,67	18,48	0,037

Relativamente à região dos grupos hidroxilo a $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, representada na [figura 2.8](#) em escala mais detalhada, verifica-se, em ambos os casos uma diminuição da sua absorvância.

Relativamente ao triacetato verifica-se ainda a perda de dois ombros a 3625 cm^{-1} e 3550 cm^{-1} , atribuídos a grupos hidroxilo livres, que ocorre a uma cinética mais elevada do que o pico a 3478 cm^{-1} , [anexo VIII](#). Ainda, a linha de base na zona dos $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ altera-se para uma absorvância mais elevada possivelmente devido à formação de mais pontes de hidrogénio intermoleculares relacionadas com a formação de grupos hidroxilos através da hidrólise.

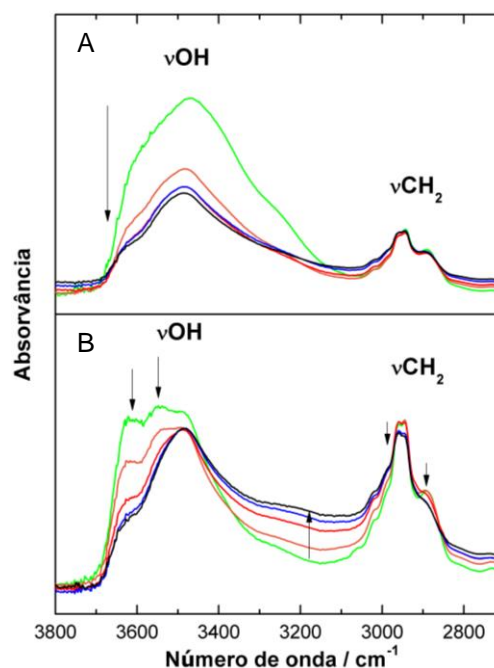


Figura 2.8. Evolução da região $3800\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ do infravermelho durante a irradiação. Os tempos de irradiação apresentados são: 0h (—), 200h (—), 375h (—), 650h (—), 810h (—).

2.2.3. Foto degradação de filmes históricos com suporte em acetato de celulose

Os filmes históricos foram irradiados durante 650 horas da seguinte forma: i) amostra em que a gelatina é irradiada; ii) amostra em que o suporte é irradiado (ver [anexo II](#) e [III](#) para mais detalhes). Os resultados espectrais encontram-se apresentados na [figura 2.9](#).

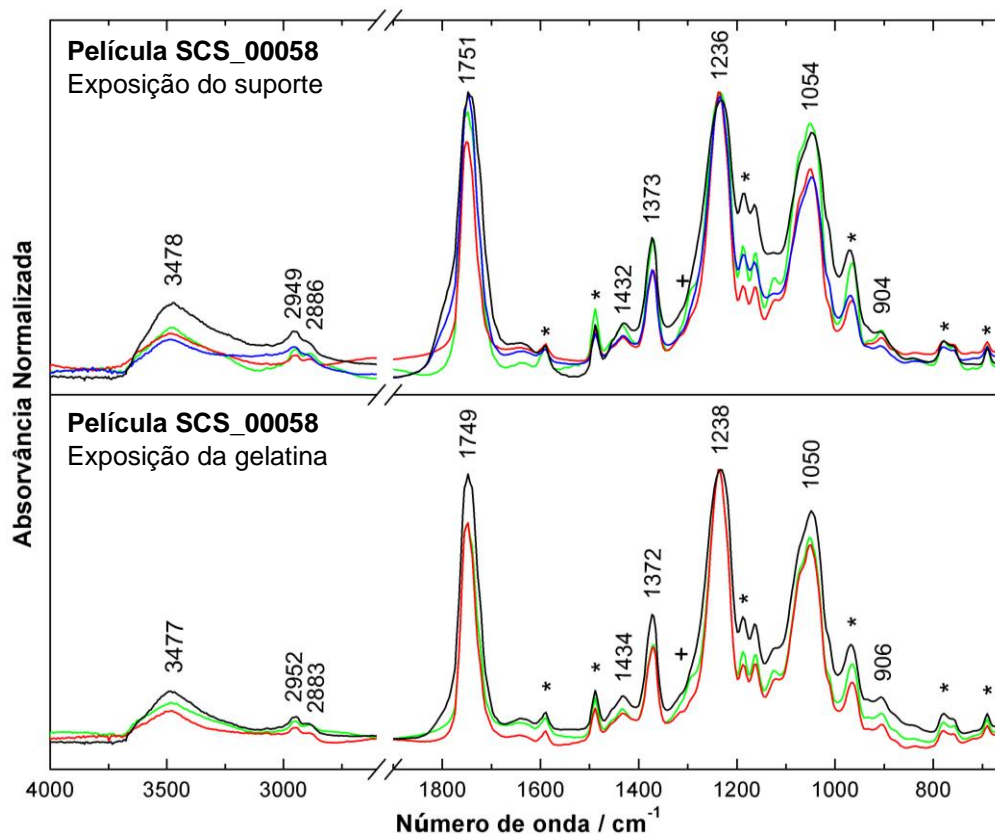


Figura 2.9. Irradiação de um filme histórico de acetato de celulose, SCS_00058, com exposição da gelatina e do suporte, até 650 horas, a 280nm e 60°C, seguida por infravermelho. Os plastificantes estão assinalados: ftalato de dietilo (+) e fosfato de trifênilo (*). Os tempos de irradiação apresentados são: 0h (—), 200h (—), 375h (—), 650h (—).

Verifica-se novamente um padrão de diminuição da intensidade semelhante ao apresentado pelos filmes puros, [tabela VIII.4](#) do [anexo VIII](#). Estes resultados suportam o gradual aumento da fragilidade destes filmes e a diminuição significativa da massa dos mesmos, derivado possivelmente da quebra da estrutura polimérica e perda de grupos constituintes.

Existem ainda alguns aspetos a considerar num filme com uma matriz mais complexa.

Como se verifica na [figura 2.9](#), ocorre uma alteração visível no pico do carbonilo e no pico do grupo éster. As bandas do grupo acetato têm a influência do plastificante ftalato de dietilo. Esta influência é visível na banda do grupo éster a 1236 cm^{-1} , com o desaparecimento do ombro relacionado com o ftalato logo nas primeiras 200 horas. Sabe-se, através da literatura, que a migração dos ftalatos se relaciona com a perda de compatibilidade com a matriz já muito degradada ^[45]. No presente caso esta ocorrência provocou a perda da massa e a perda da flexibilidade, ou seja, o aumento da rigidez dos filmes tornou-se cada vez mais evidente

com o avançar das horas de irradiação, com maior incidência na amostra com o suporte exposto. Esta perda verifica-se possivelmente na diminuição da área da banda do C=O a 1751 cm^{-1} nas primeiras 200 horas, tal como está apresentado na [tabela 2.6](#).

Tabela 2.6. Valores da área do pico do carbonilo dos filmes históricos irradiados durante os quatro intervalos de tempo, após normalização do espetro

Tempo Irradiação / horas	Área do pico do C=O	
	Amostra com suporte exposto	Amostra com gelatina exposta
0	42,66	42,6
200	41,33	41,47
375	49,03	48,76
650	61,48	43,8

A área deste pico foi calculada após a sua normalização. Em tempos mais avançados de irradiação ocorre um desvio e a indicação de um aumento significativo da área do pico na amostra onde o suporte foi irradiado. O aumento desta banda correlaciona-se com a diminuição significativa da massa dos filmes, ou seja, com a formação de produtos de degradação voláteis.

Por outro lado, na outra amostra (com a gelatina exposta à irradiação) ocorre um pequeno aumento e, posteriormente, uma regressão do valor. Esta ocorrência permanece ainda uma incógnita, mas terá certamente a ver com o facto de parte da irradiação ser absorvida pela gelatina.

Olhando para ambas as evoluções espectrais é possível concluir que não ocorre a perda do plastificante fosfato de trifenilo. Ainda assim, não sabemos até que ponto poderá ter degradado, formando o ácido fosfato de difenilo, agindo como um catalisador.

2.2.4. Aplicação da curva de calibração em filmes irradiados

Um dos objetivos principais da irradiação de referências padrão e de filmes históricos, com um t_0 conhecido, baseou-se na aplicação da curva de calibração e na criação de uma relação entre os valores obtidos, a degradação fotooxidativa do material e as suas propriedades físicas.

Tabela 2.7. Valores dos graus de substituição calculados dos filmes puros e dos filmes históricos (a partir da curva obtida por μ -FTIR) durante a irradiação.

Tempo Irradiação / horas	Cálculo do grau de substituição			
	Janela NaCl	Janela NaCl	SCS_00058	SCS_00058
	G.S.2,4	G.S.3,0	Exposição suporte	Exposição gelatina
0	2,4	3,0	2,0	2,0
200	2,7	3,0	1,9	2,1
375	2,8	2,9	1,7	2,0
650	2,8	2,9	1,5	1,8
810	2,8	2,9	-	-

Relativamente ao grau de substituição dos filmes puros de AC em janelas de NaCl, uma vez que cada metodologia terá uma reta/ curva de calibração diferente, os valores calculados na tabela na [tabela 2.7](#) não são válidos. Ainda existem outros fatores que devemos considerar nesta proposta futura para janelas de NaCl como a sua elevada afinidade com a água que poderá influenciar o cálculo e tempos de irradiação mais prolongados.

Por outro lado, o grau de substituição dos filmes históricos teve um comportamento esperado, ou seja, uma vez que o mecanismo preferencial do AC nestas condições é a cisão da cadeia principal, o grau de substituição tem tendência para diminuir. Ainda foi possível distinguir, a partir dos valores de ambos, que o suporte que degradou mais (GS 1,5) ao fim de 650 horas tinha a camada de gelatina para baixo, estando diretamente exposto à radiação.

Assim, conclui-se que a curva desenvolvida para o μ -FTIR funciona de forma consistente, uma vez que é constituída por todo um conjunto de GS diferentes adaptados ao suporte de filme. Por outro lado, não foi possível obter uma reta/ curva por FTIR, sendo necessário futuramente desenvolvê-la com maior rigor através da obtenção de mais pontos, de um ajuste polinomial e de tempos de irradiação mais prolongados.

Fundamentalmente, esta abordagem permitiu perceber que, tal como na hidrólise, também este mecanismo deverá ser considerado em matrizes mais complexas em património cultural. Assim, o seu estudo é fundamental para futuros desenvolvimentos na compreensão do seu comportamento nestes contextos.

2.3. Relevos de José Escada

Os resultados promissores obtidos levaram ao estudo, por comparação, de obras de arte portuguesas em acetato de celulose de José Escada⁸, [anexo IX](#), datadas da década de 1960, [figura 2.10](#) e [anexo X-XII](#).

Devido à variedade de materiais em obras de arte como estas, a sua caracterização e o seu diagnóstico incluem outros elementos para além do acetato de celulose, [figura 2.11](#).

No presente trabalho, devido ao limite temporal, apenas será focado a caracterização e diagnóstico do material plástico, no entanto, futuramente será fundamental a realização de um diagnóstico exaustivo de todos os materiais presentes, de forma a propor uma intervenção adequada.



Figura 2.10. Vista geral da obra *Relief orange*, 1966.

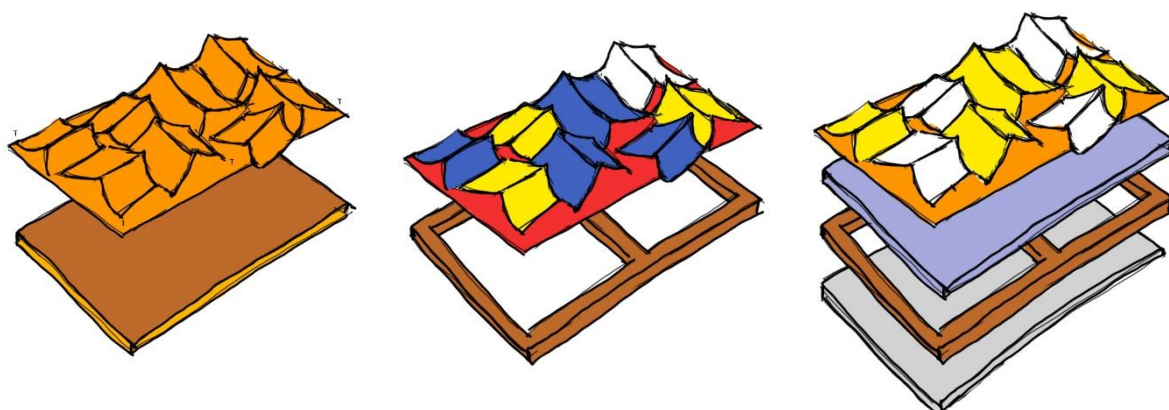


Figura 2.11. Estratigrafia das três obras de José Escada. Da esquerda para a direita: *Relief orange*, 1966, constituída por um painel de contraplacado, uma folha de acetato de celulose laranja e módulos do mesmo material; *La fête*, 1967, constituída por uma grade de contraplacado, uma folha de acetato de celulose vermelha e módulos de diversas cores, maioritariamente azuis e amarelos; *Dans la plage*, 1968, constituída por uma base acrílica, uma grade de contraplacado, uma placa de MDF, uma folha de acetato de celulose laranja e módulos amarelos e brancos.

O estudo destas três obras, *Relief orange*, *La fête* e *Dans la plage*, é vantajoso, uma vez que permite a comparação direta entre todas⁹, ilustrando o que poderá estar a ocorrer em coleções museológicas.

⁸ Uma das obras já foi estudada pela Dra. Sara Babo em 2006, sendo os dados relativos à espectroscopia de infravermelho pertencentes à mesma [\[48\]](#).

⁹ Foram produzidas no mesmo período, pelo mesmo artista e as folhas plásticas foram compradas na mesma loja em Paris (*Micap*) [\[48\]](#).

2.3.1. Caracterização e diagnóstico

A caracterização material focou-se no material plástico constituinte dos módulos, [figura 2.12](#). Segundo a informação recolhida em catálogos de obras já caracterizadas do mesmo período, com a mesma tipologia, são constituídas por folhas de acetato de celulose. Esta informação foi confirmada para as três obras estudadas, sendo todas constituídas por folhas de acetato de celulose com a presença dos plastificantes: ftalato de dietilo e do fosfato de trifênilo.

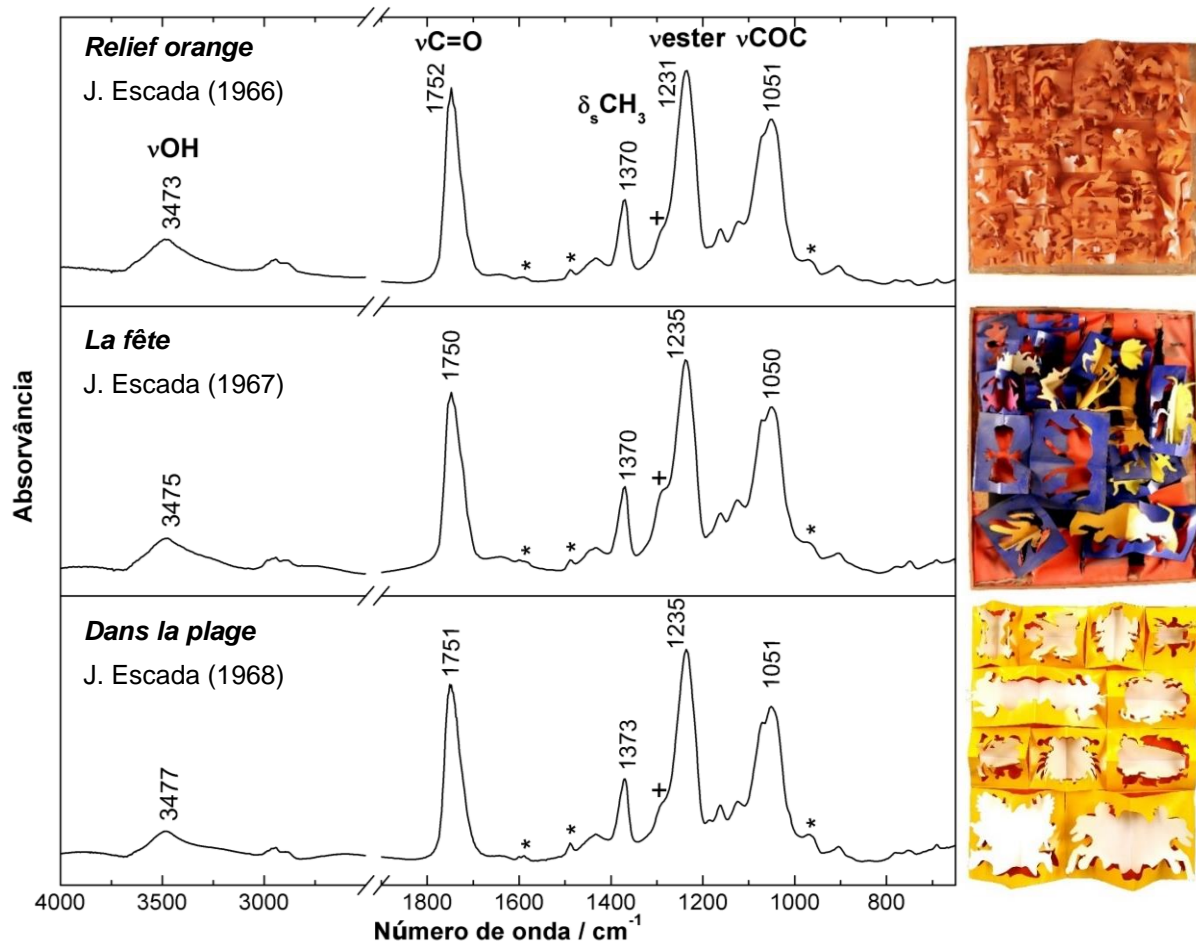


Figura 2.12. Espectros de infravermelho de um módulo exemplificativo de cada obra com as atribuições do acetato de celulose e os plastificantes assinalados: ftalato de dietilo (+) e fosfato de trifênilo (*).

Relativamente ao diagnóstico das três obras, numa análise macroscópica preliminar verificou-se uma diferença significativa no estado de conservação das três obras, [figura 2.13](#).

Relativamente à obra *Dans la plage*, não apresenta sinais de degradação, exceto poucos destacamentos da cola em alguns locais e fissuras do material plástico. A deformação dos módulos é muito pouco evidente.

A obra *Relief orange* já apresenta sinais de degradação significativos como a rigidez e a deformação do plástico.

Num estado mais avançado de degradação, a obra *La fête* apresenta, para além das patologias semelhante ao *Relief orange*, o destacamento de todos os módulos causados pela degradação da cola de policloropreno. Esta ligação perigosa entre a cola e o polímero parece ter provocado uma reação radicalar, com a libertação do $\cdot\text{Cl}$ ^[49], que causou a perda de folha plástica nas zonas de adesão.

i. Aplicação da ferramenta de diagnóstico: curva de calibração

A aplicação da curva de calibração torna-se uma ferramenta fundamental para o diagnóstico das obras, uma vez que, tal como se verifica nos valores de GS obtidos, [tabela 2.8](#), traduzem a nível molecular, o estado de degradação das obras. O erro associado à média do cálculo do GS da obra *La fête* poderá estar relacionada com a heterogeneidade das amostras, uma vez que foram recolhidas de módulos de diferentes cores com componentes distintos na estrutura que poderão influenciar ligeiramente estes valores.

Tabela 2.8. Grau de substituição médio calculado para as três obras ([Anexo III](#)).

	Grau de substituição médio
<i>Relief orange</i>	2,030 ± 0,001
<i>La fête</i>	1,860 ± 0,130
<i>Dans la plage</i>	2,110 ± 0,006

Mais uma vez, de acordo com os valores apresentados na [tabela 2.9](#) relativos aos dois módulos diferentes da obra *La fête*, existe uma relação direta entre o aumento da espessura

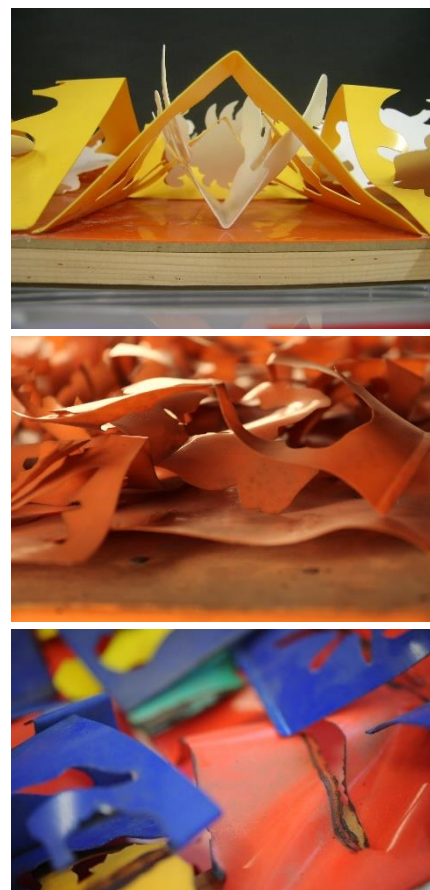
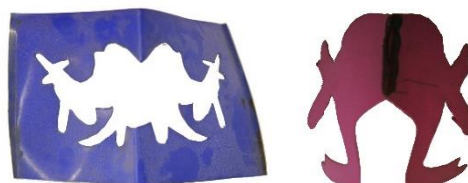


Figura 2.13. Fotografias de pormenor das três obras. (cima) *Dans la plage*; (meio) *Relief orange*; (baixo) *La fête*.

e a diminuição do grau de substituição, derivado possivelmente do aumento da sua absorvância, possibilitando uma degradação mais rápida.

Tabela 2.9. Graus de substituição calculados e valores de espessura de dois módulos da obra La fête: (esquerda) 1a, (direita) 7b.

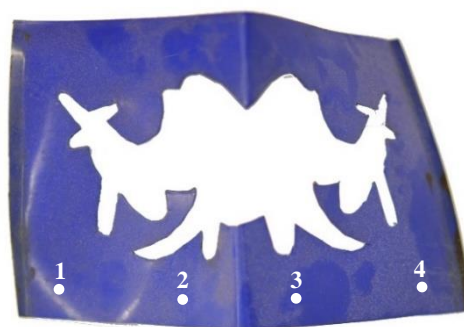
Módulo	Grau de substituição	Espessura (mm)
1a	2,1	0,69 ± 0,00
7b	1,6	0,75 ± 0,00



Por outro lado, dentro de um só módulo, os valores de dureza obtidos são coerentes com o que já foi concluído anteriormente, [tabela 2.10](#).

Tabela 2.10. Relação entre o grau de substituição e a dureza em quatro pontos do módulo 1a.

Módulo 1a	Grau de substituição	Dureza (Shore A)
1	1,91	74 ± 0,01
2	2,05	91 ± 0,03
3	2,10	92 ± 0,01
4	1,89	75 ± 0,02



A diminuição da dureza do material está diretamente relacionada com a diminuição do grau de substituição. Neste caso, esta degradação está localizada em pontos específicos do módulo: nos extremos junto à cola de policloropreno. Estas zonas estarão preferencialmente sujeitas à fotooxidação por parte dos radicais libertados pela cola degradada, como tal, os valores apresentados poderão validar a ligação perigosa entre a cola e o polímero.

Em comparação com os valores das propriedades físicas, a ferramenta da curva de calibração torna-se numa mais valia no estudo da degradação deste material, uma vez que não é influenciada por outros fatores e não danifica o material¹⁰.

¹⁰ O durómetro, ferramenta utilizada na medição da dureza, pode danificar o material em análise. No caso dos filmes cinematográficos irradiados, a partir das 200 horas, não foi possível medir a dureza sem fraturar o material.

3. Conclusões

Este trabalho permitiu o desenvolvimento de uma nova ferramenta de monitorização da degradação do acetato de celulose apoiada numa curva de calibração, para o cálculo do grau de substituição, obtida por μ -FTIR e baseada na metodologia utilizada por Fei et al. [33]. Para o seguimento do ensaio de irradiação das janelas de NaCl, teria de ser desenvolvida outra reta/ curva de calibração através da análise de diferentes GS por FTIR. A curva obtida por μ -FTIR, tendo como base sete referências, está validada e pronta para ser utilizada como ferramenta de diagnóstico e monitorização em património cultural.

A sua utilização em filmes cinematográficos e em obras de arte, permitiu calcular os GS e correlacioná-los com a avaliação visual do estado de conservação. Para o filme 88, em bom estado de conservação, foi calculado um GS de 2,6. Por outro lado, para o filme 119, que apresenta sinais de degradação como rigidez, fragilidade, descoloração e odor a ácido acético, foi calculado um GS de 0,8. Relativamente às obras de arte de José Escada, também se verifica esta correlação microscópico-macroscópico, estando os GS calculados associados à degradação visível: La fête (GS 1,86) > Relief orange (GS 2,03) > Dans la plage (GS 2,11).

Apesar da lacuna relativa ao estudo da degradação do acetato de celulose, a contribuição desta ferramenta e as razões calculadas na interpretação dos ensaios de irradiação permitiu um acrescer no conhecimento destes mecanismos. No mecanismo de fotooxidação a cisão da cadeia principal, contrariamente à hidrólise ácida, é preferencial face à cisão da cadeia lateral. E apesar de ocorrer uma variação da banda ν COC, foi possível verificar uma diminuição do GS ao longo dos t_{irr} possivelmente derivado da formação de produtos de degradação que, por sua vez são verificados num alargamento da banda do ν C=O e têm relação com uma diminuição da dureza e da massa do material. A perda de massa poderá estar associada ao desaparecimento do ombro na banda do ν C=O nas primeiras 200 horas derivado da perda de plastificantes do tipo ftalato identificados por μ -FTIR.

No futuro esta ferramenta será alargada para outras técnicas e será incorporada no estudo do Projeto NEMOSINE de forma a permitir uma relação com os voláteis libertados para o diagnóstico e monitorização de filmes desconhecidos. Ainda na ordem do estudo dos mecanismos serão irradiados filmes com plastificantes em percentagens conhecidas de forma a compreender mais de perto estes rápidos mecanismos em objetos com matrizes complexas. Relativamente às obras do Escada, com base nos dados obtidos neste trabalho e com base na utilização futura da ferramenta desenvolvida, será realizada uma proposta de intervenção e um protocolo de monitorização do processo de intervenção.

4. Referências

- [1] MEIKLE, J. L. (1997), *American Plastic | A Cultural History*, Rutgers University Press, New Brunswick
- [2] FRIEDEL, R. (1983), *Pioneer Plastic | The Making and Selling of Celluloid*, The University of Wisconsin Press
- [3] YARSLEY, V. E. et al. (1964), *Cellulosic Plastics*, Published for The Plastics Institute
- [4] RANKIN, E. (1988), *A Betrayal of Material: Problems of Conservation in the Constructivist Sculpture of Naum Gabo and Antoine Pevsner*, Project Muse, Leonardo, Vol. 21, No. 3, pp. 285-290
- [5] LITTLEJOHN, D. et al. (2013), *Investigation of the degradation of cellulose acetate museum artefacts*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 98, pp. 416-424
- [6] HAMRANG, A. (1994), *Degradation and stabilisation of celulose based plastics & artifacts*, Tese de Doutorado, Faculty of Science and Engineering, The Manchester Metropolitan University
- [7] AUBIER, D. et al. (1996), *Degradation Caused by Cellulose Diacetate: Analysis for Conservation Treatment*, Restaurator, Vol. 17, pp. 130-143
- [8] BALLANY, J. M. et al. (2000), *An Investigation of the Factors Affecting the Degradation of Cellulose Acetate Artefacts in Museum Collections*, Tese de Doutorado, University of Strathclyde, Department of Pure and Applied Chemistry
- [9] SHASHOUA, Y. (2008), *Conservation of Plastics*, Elsevier Ltd.
- [10] EDGE, M. et al. (1989), *Fundamental Aspects of the Degradation of Cellulose Triacetate Base Cinematograph Film*, Polymer Degradation and Stability, Vol 25, pp. 345-362
- [11] EDGE, M. et al. (1990), *Mechanisms of Deterioration in Cellulose Nitrate Base Archival Cinematograph Film*, European Polymer Journal, Vol. 26, No. 6, pp. 623-630
- [12] *Innovative Packaging Solutions for Storage and Conservation of 20th century Cultural Heritage of Artefacts based on Cellulose Derivative*, NEMOSINE PROJECT, consultado em <https://nemosineproject.eu/> a 21 de Junho de 2019
- [13] GILBERT, M. (2017), *Cellulose Plastics* in Brydson's Plastics Materials, Elsevier
- [14] WORDEN, E. C. (2015), *Nitrocellulose Industry*, Forgotten Books, Vol. 2
- [15] BAO, C. (2015), *Cellulose acetate / plasticizer systems: structure, morphology and dynamics*, Tese de Doutorado, L'Universite Claude Bernard Lyon 1, Ecole Doctorale Materiaux
- [16] HORIE, C. V. (1987), *Materials for Conservation, Organic consolidants, adhesives and coatings*, Butterworth & Co Lda, London
- [17] *Degree of Substitution* (2011) in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, © 1999-2019 John Wiley & Sons, Inc.
- [18] ROLDÃO, E. (2018), *A contribution for the preservation of cellulose esters black and white negatives*, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Ciências da Conservação do Património
- [19] ALLEN, N. S. et al. (1991), *Polymers in Conservation*, The Proceedings of an International Conference organized by Manchester Polytechnic and Manchester Museum, Manchester
- [20] SAMIOS, E. et al. (1997), *Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution*, Polymer, Vol. 38, pp. 3045-3054
- [21] NICKERSON, R. F. (1941), *Hydrolysis and Catalytic Oxidation of Celulose Materials*, in Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 33, No. 8
- [22] PULS, J. et al. (2011), *Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review*, Journal of Polymer Chemistry, Vol. 19, pp. 152-165.

- [23] DERHAM, M. et al. (1992), *The Degradation of Cellulose Triacetate Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Molecular Modelling*, in *Polymers in Conservation Conference*, pp. 125-37
- [24] KNIGHT, B. (2014), *Lack of evidence for an autocatalytic point in the degradation of cellulose acetate*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 107, pp. 219-222
- [25] FOX, M. A. & WHITESELL, J. K. (1997), *Organic Chemistry*, 2nd edition, Jones & Bartlett pub., Estados Unidos da América
- [26] MCGATH, M. et al. (2015), *Cellulose Acetate Lamination: A Literature Review and Survey of Paper-Based Collections in the United States*, DE GRUYTER, Vol. 36, pp. 333-365
- [27] CARIATI, F. et al. (2000), *Calcium Oxalate films on Stone Surfaces: experimental assessment of the chemical formation*, *Studies in Conservation*, Vol. 45, pp. 180-188
- [28] SALVADÓ, N. et al. (2009), *Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR*, *Talanta*, Vol. 79, pp. 419-428
- [29] LEMAIRE, J. et al. (1996), *Mechanisms of Photooxidation of Polyolefins: Prediction of Lifetime in Weathering Conditions*, *Advances in Chemistry*, Vol. 249, pp. 557-598
- [30] HON, N-S. (1977), *Photodegradation of Cellulose Acetate Fibers*, *Journal of Polymer Science*, Vol. 15, pp. 725-744
- [31] MERLIN, A. & FOUASSIER, J-P. (1982), *Photochemical Investigations into Cellulosic Materials*, IV, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 108, pp. 185-195
- [32] HOSONO, K. et al. (2007), *Photodegradation of Cellulose Acetate Film in the Presence of Benzophenone as a Photosensitizer*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, pp. 3235-3239
- [33] FEI, P. et al. (2017), *Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its application*, *Analytical Methods*, Vol. 9, pp. 6194-6201
- [34] VALLEJOS, M. E. et al. (2012), *All Cellulose Composite Fibers Obtained by Electrospinning Dispersions of Cellulose Acetate and Cellulose Nanocrystals*, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 20, pp. 1075-1083
- [35] SON, W. K. et al. (2004), *Preparation of Ultrafine Oxidized Cellulose Mats via Electrospinning*, *Biomacromolecules*, Vol. 5, pp. 197-201
- [36] SCHILLING, M. et al. (2010), *Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics*, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 43, pp. 888-896
- [37] ILHARCO, L. M. & BARROS, R. B. (2000), *Aggregation of Pseudoisocyanine Iodide in Cellulose Acetate Films: Structural Characterization by FTIR*, *Langmuir*, Vol. 16, pp. 9331-9337
- [38] FAN, G. et al. (2014), *Amberlyst 15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate*, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 112, pp. 203-209
- [39] BELLAMY, L. J. (1975), *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Vol. 2, 1st edition, Chapman and Hall, London
- [40] SILVERSTEIN, R. M. et al. (2005), *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., State University of New York, College of Environmental Science & Forestry
- [41] CAO, Y. et al. (2007), *Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl)*, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 69, pp. 665-672
- [42] SEO, W-S. et al. (2008), *Possibility of Hydrogen Bonding between AKD and Cellulose Molecules during AKD Sizing*, *Journal-Faculty of Agriculture Kyushu University*, Vol. 53, pp. 405-410
- [43] BUSSIERE, P-O. et al. (2014), *Photodegradation of celluloid used in museum artifacts*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 107, pp. 246-254

- [44] CALHOUN, J. M. (2010), *Storage of Nitrate Amateur Still-Camera Film Negatives*, in *Issues in the Conservation of Photographs*, edited by Jennifer Jae Gutierrez Debra Hess Norris, pp. 368-374. Los Angeles: J. Paul Getty Trust.
- [45] RICHARDSON, E. et al. (2014), *Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 107, pp. 231-236
- [47] *Solvent Miscibility Table*, © 2019 Merk KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates, consultado em <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/solvent-miscibility-table.html> a 09 de Agosto de 2019
- [48] BABO, S. (2006), *Estudo e Conservação da obra Dans la plage de José Escada | A degradação do acetato de celulose e o tratamento de deformações em materiais termoplásticos*, Relatório de Estágio, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- [49] SOLOV'EV, M. E. et al. (2014), «The effect of thermal oxidation on the adhesion properties of chloroprene rubber», *International Polymer Science and Technology*, Vol. 41, pp. 35-38
- [50] NISHIKIORI, H. et al. (n.d.), *Adsorption of benzene derivatives on allophane*, *Department of Environmental Science and Technology, Graduate School of Science and Technology*, Shinshu University, Wakasato, Japan
- [51] RAJAMANIKYAM, M. et al. (2017), *Isolation and Characterization of Phthalates from Brevibacterium McBrellneri that cause Cytotoxicity and Cell Cycle Arrest*, *EXCLI Journal*, Vol. 16, pp. 375-387
- [52] HIGGINS, F. (n.d.), *Rapid and reliable phthalate screening in plastics by portable FTIR spectroscopy*, Agilent Technologies, USA, consultado em www.agilent.com/chem a 22 de Março de 2019
- [53] TRIVEDI, M. et al. (2015), *Physicochemical and Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Triphenyl Phosphate*, *American Journal of Applied Chemistry*, Vol. 3, pp. 168-173
- [54] RYTWO, G. et al. (2015), *The Use of ATR-FTIR Spectroscopy for Quantification of Adsorbed Compounds*, *Journal of Spectroscopy*
- [55] LEE, K. et al. (2002), *Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS; synergistic effect by triphenyl phosphate and epoxy resin mixtures*, *Polymer*, Vol. 43, pp. 2249-2253
- [56] SIDNEV, A. I. et al. (1970), *Investigation of the IR Spectra of bis(orthanophosphinoxy)dibutoxytitaniums and the character of their change during thermal oxidative destruction*, Translated from *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, Vol. 13, pp. 477-484
- [57] WANG, J. et al. (2008), *Effects of triphenyl phosphate on the hydrogen storage performance of the Mg(NH₂)₂-2LiH system*, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, pp. 2141-2146
- [58] Galeria 111 (1968), *Folheto de Inauguração de uma exposição de José Escada*, consultado na Biblioteca de Arte da Fundação Calouste Gulbenkian
- [59] ALMEIDA, J. et al. (1989), *Galeria Lambertini | José Escada | Reservas*
- [60] CAMB (2016) *Folheto da exposição Os Artistas da KWY na Coleção Manuel de Brito* no Centro de Arte Manuel de Brito
- [61] AGUIAR, M. J. (2009), *Artistas Portugueses na Coleção da Fundação de Serralves*, BPI, Serralves
- [62] ALFARO, C. et al. (2009), *Nouveaux Réalistes | KWY, Obras em Coleções Portuguesas*, 1ª edição, Proteína
- [63] Centro de Arte Manuel de Brito (n.d), *José Escada no CAMB*, Câmara Municipal de Oeiras, Direção Municipal de Desenvolvimento Social e Cultural
- [64] HILL, J. E (2016), *New Developments in Next-Generation Acrylic Adhesive Technology*, PhD, LORD Corporation

ANEXOS

ANEXO I – Acetato de celulose: história e indústria

Os polímeros são materiais de grande complexidade, com propriedades, peso molecular e aplicações intrínsecos à sua estrutura química. Muito resumidamente, caracterizam-se como moléculas muito extensas, de elevado peso molecular e dispostas na forma de cadeia a partir da combinação de monómeros. É esta disposição molecular que faz com que o material tenha as propriedades mecânicas características dos plásticos que hoje nos são tão familiares ^[19].

Hoje em dia estes materiais, maioritariamente os polímeros sintéticos, são utilizados em diversas aplicações como para partes de automóveis, têxteis, objetos do quotidiano, etc. É importante, no entanto, não esquecer os polímeros que deram origem a esta demanda, remontando assim ao século XIX, aquando da estruturação da base da indústria polimérica ^[2].

Até à primeira metade do século XIX, eram utilizados materiais naturais como o shellac, o marfim, a concha de tartaruga, entre muitos outros, em objetos moldados pelo homem, no entanto, para além da sua fragilidade, começaram a ser vistos, com o tempo, como fontes de consumo limitado, tornando-se, por sua vez, caros ^[2]. Neste impasse, dá-se o ponto de viragem que determina o início da indústria polimérica, mais especificamente no campo da química da celulose onde o primeiro plástico semi-sintético, o nitrato de celulose, foi desenvolvido ^[3,13,14].

O uso da celulose, [figura I.1](#), proveio não só por ser o composto orgânico natural renovável mais abundante do planeta, mas também por estar presente em variadas espécies vegetais. Para este intuito, as fontes primárias de celulose utilizadas eram as fibras de algodão, que têm cerca de 99% de α -celulose, e a polpa de madeira que tem cerca de 88-90% de α -celulose ^[13].

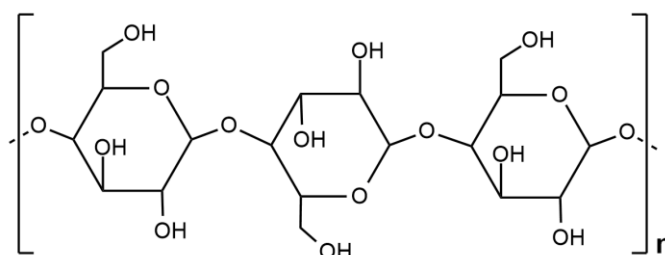


Figura I.2. Estrutura química da celulose.

O nitrato de celulose tinha, no entanto, um problema bastante limitativo, era inflamável. Como tal, as últimas décadas do século XIX focaram-se na busca por um substituto através de inúmeros esforços de químicos e investigadores.

O acetato de celulose, [figura I.2](#), surgiu nesta época em que a busca por um substituto não-inflamável do nitrato de celulose se encontrava em vigor [\[2,3\]](#). A descoberta do Paul Schützenberger, em 1865, permitiu a produção de acetato de celulose. No processo, o químico francês aqueceu o algodão (130-140°C) numa solução de anidrido acético em tudos fechados, criando assim uma reação violenta na qual a celulose era destruída quase por completo [\[3,13\]](#). Como resultado foi obtido um pó amorfo solúvel em ácido acético concentrado [\[3\]](#).

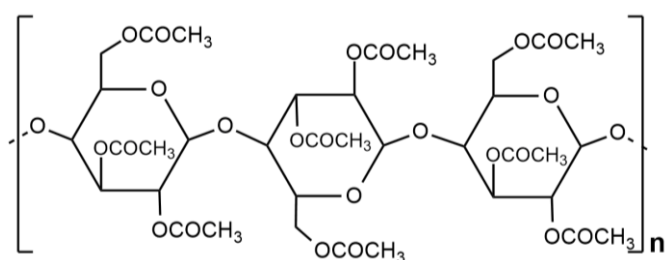


Figura I.2. Estrutura química do triacetato de celulose.

Apesar do trabalho pioneiro de Schützenberger¹¹, muitos autores discutem se o crédito de não deveria ser de Franchimony que, em 1879, referiu que a estrutura da celulose não devia ser sujeita a tal tratamento tão drástico e difícil de controlar [\[3,13\]](#). Isto porque o produto resultante estaria, logo de início, gravemente degradado [\[13\]](#). Apesar das primeiras patentes do triacetato de celulose remontarem a 1894, foi apenas no início do século XX, que a base dos métodos de produção que viriam a ser utilizados até metade deste século foi definida por Lereder, Eichengrün e Becker [\[3\]](#). Em 1904, George Miles descobriu ainda o método de manufatura do diacetato de celulose através da hidrólise de triacetato de celulose com ácido acético diluído. Este derivado celulósico, ao contrário do primeiro, era solúvel em acetona, um solvente mais barato que permitiu substituir o uso clorofórmio¹².

Na década de 1950, com a descoberta de solventes mais baratos e devido à instabilidade do diacetato de celulose (deformação e acidificação), foi proposto um novo método industrial para a produção de triacetato de celulose. Sendo um material mais estável, acabou por substituir o anterior até aos nossos dias [\[18\]](#).

¹¹ Conseguiu realizar a primeira acetilação de sucesso [\[13,14\]](#).

¹² Solvente utilizado para o triacetato de celulose.

Ainda assim, devido ao aparecimento de outros polímeros, os designados de sintéticos, verificou-se uma posterior perda de estatuto quanto ao termoplástico mais usado. Ainda assim, devido à sua contribuição no desenvolvimento da moldagem por injeção, um processo fundamental no fabrico de plásticos até aos dias de hoje, é considerado um elemento fulcral na evolução tecnológica mundial. É assim visto como um dos marcos na história da indústria dos plásticos [13].

Industrialmente, a produção do acetato de celulose baseia-se na acetilação da celulose. Até hoje foram realizados três processos industriais:

O Processo do Cloreto de Metileno, desenvolvido por Bayer, permite retirar o calor do processo sendo, por sua vez, um bom solvente para o triacetato de celulose. Este método foi abandonado em 2003 devido ao alto investimento e baixa produtividade [15].

Um outro processo designa-se de Processo Heterogéneo e caracteriza-se por ser um método sem solventes. Destina-se à produção de flocos de triacetato de celulose ainda num estado fibroso. Este método foi abandonado no final da década de 1990 [15].

O Processo do Ácido Acético, [figura I.3](#), tem sido mundialmente utilizado até aos dias de hoje e consiste em dois passos: 1) acetilação da celulose e 2) hidrólise do triacetato de celulose. O esquema abaixo sistematiza os passos deste processo industrial [15].

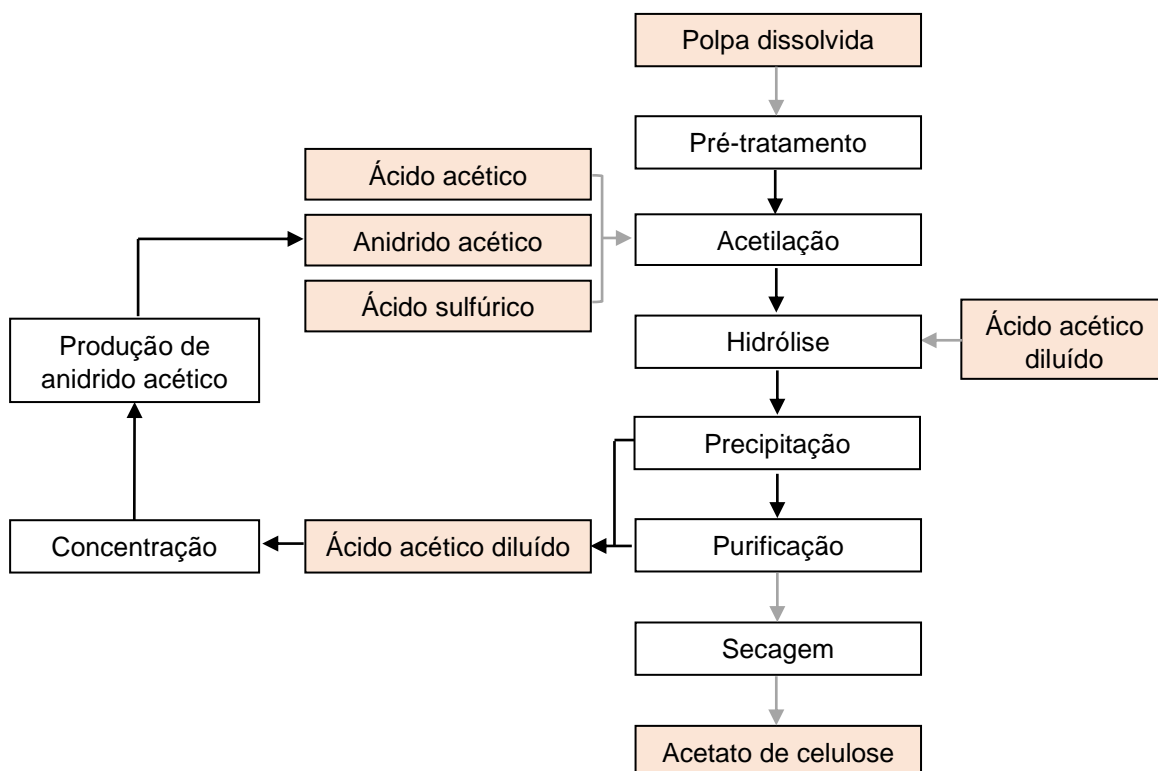


Figura I.3. Esquema que sistematiza os passos do processo de produção industrial do acetato de celulose.

Relativamente às suas propriedades, geralmente estas variam consoante o grau de substituição, como é o caso da solubilidade, da T_g ¹³, da permeabilidade ao oxigénio e da adsorção de humidade [9,15].

Propriedades como a flexibilidade, a dureza, a densidade, etc., podem ser modificadas com o uso de plastificantes. Estes são compostos de baixo peso molecular que interagem com a estrutura polimérica afastando a estrutura de forma a aumentar o volume livre num determinado sistema. Com isto, ocorre uma redução da ligação polímero-polímero, permitindo uma maior mobilidade da macromolécula [15]. No acetato de celulose os mais utilizados, e os que se encontram maioritariamente em objetos históricos, são o fosfato de trifênilo e o ftalato de dietilo, que, segundo Cudell, ocupam cerca de 40% da matriz [50].

¹³ É possível determinar a T_g através da equação: $T_g (K) = 523 - 20,3 GS$ [19].

ANEXO II – Parceiros de arquivo e coleções

São duas as coleções arquivísticas de acetato de celulose que se encontram atualmente em estudo.

A primeira coleção é proveniente do Phonogrammarchiv da Academia de Ciências de Viena, OEAW, ver [tabela II.1](#). São, no total, sete amostras de filmes fotográficos e cinematográficos, obtidos de diferentes latas do arquivo mencionado. Por sinal, este arquivo é um dos parceiros do Projeto NEMOSINE que, ao disponibilizar esta coleção¹⁴ para estudo, está a potenciar um bom ponto de referência para o protótipo do armazenamento e acondicionamento multifuncional.

Tal como se verifica no exemplo apresentado na [figura II.1](#), a maioria dos filmes encontram-se em bom estado de conservação a nível macroscópico.

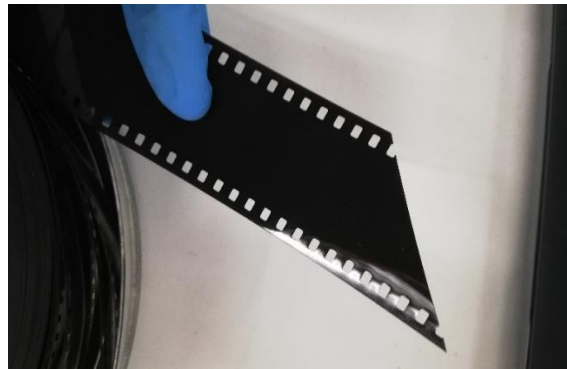


Figura II.1. Pormenor do filme DIF_50_500.

Esta avaliação foi realizada visualmente com o auxílio do olfato e do tato. Os filmes mais degradados são o 119 e o SCS_00057, apresentados nas [figuras II.2](#) e [II.3](#).



Figura II.2. Pormenores do filme SCS_00057.

¹⁴ Filmes envelhecidos naturalmente em condições de arquivo.

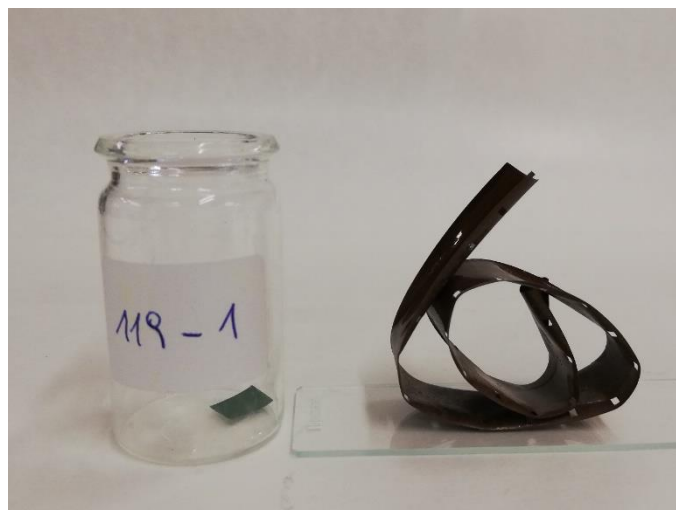


Figura II.3. Pormenores do filme 119.

O filme 119 está quebradiço, acastanhado e deformado, enquanto que o filme SCS_00057 tem a imagem bastante danificada. Ambos têm um intenso odor a ácido acético.

A segunda é designada de coleção Manuel Alves de San Payo (SP). San Payo era um fotógrafo Português responsável pelo seu próprio estúdio fotográfico. Esta coleção foi estudada pela Dra. Élia Roldão na sua tese de doutoramento e tese como objetivo a contribuição para uma revisão das estratégias de preservação de coleções fotográficas com base numa avaliação macroscópica e molecular. De acordo com este estudo, as amostras selecionadas encontram-se em bom estado de degradação.

Tabela II.1. Detalhes das amostras provenientes do Phonogrammarchiv da Academia de Ciências de Viena, OEAW, com informações dadas pelo arquivo e com resultados de análises preliminares como a espessura, realizada com um micrómetro, e a constituição do material, através de μ -FTIR com os GS calculados associados.

Identificação	Cor e som	Espessura média	AD Strips	Polímero	Plastificante	GS	
88	1989 Orwo Deutschland	Cor Som	0,151 ± 0,001	IPI 3	CA	TPP	2,6
90	1950-1960 Perutz Deutschland	Preto e branco Som	0,125 ± 0,004	IPI 3	CA	TPP	2,3
99	1960-1970 Kodak (DEKO) Deutschland	Preto e branco Som	0,129 ± 0,004	Heavy vinegrar syndrome	CA	TPP	2,4
119	1962 -	Preto e branco -	0,124 ± 0,003	IPI 3	CA	TPP	0,8
SCS_00057	1950-1960 S Geavaert Belgium S 95	Preto e branco Som	0,165 ± 0,001	IPI 2,5	CA	TPP	1,9
SCS_00058	1930-1950 Safety AGFA Sicherheitsfilm	Preto e branco S/ som	0,2 ± 0,001	IPI 2,5	CA	TPP	2,5
DIF_50_500	1940-1960 Kodak AG SX Panchro	Preto e branco Som	0,175 ± 0,001	IPI 0,5	CA	TPP	2,9

ANEXO III – Parte Experimental

III.1. Curva de calibração

III.1.1. Materiais

As referências padrão do acetato de celulose com diferentes graus de substituição foram preparadas com um pó de diacetato de celulose (Sigma-Aldrich, 39,7 wt % de teor de grupos acetilo), *pellets* de triacetato de celulose (Fluka). Para a análise dos plastificantes, foram utilizados o fosfato de trifenilo (Sigma-Aldrich, ≥99%) e o ftalato de dietilo (Alfa Aesar, 99%).

III.1.2. Preparação das referências

A preparação das referências padrão foi baseada no trabalho realizado por Fei et al. [33]. As amostras com diferentes graus de substituição foram obtidas a partir da co-moagem de quantidades adequadas de ambos os pós de celulose microcristalina (CMC) e de diacetato de celulose (TAC). O acetate de cellulose commercial foi utilizado como referência para um GS igual a 3. A relação entre o G.S. e a massa dos reagentes é descrita na [equação III.1](#):

$$G.S. (Grau de Substituição) = \frac{m_{DAC}/M_{DAC} \times GS_{DAC}}{m_{DAC}/M_{DAC} + m_{CMC}/M_{CMC}}$$

Equação III.1. Relação entre o GS e a massa do diacetato de celulose (M_{DAC} ; G.S. 2,44; 264,48 g/mol) e da celulose microcristalina (M_{CMC} ; 162 g/mol).

Os graus de substituição selecionados, para além das amostras puras (CMC (G.S. 0), DAC (G.S. 2,44) e TAC (G.S. 3,0), foram 0,5; 1,0; 1,5; e 2,0. O peso relativo de CMC e DAC foi calculado, para cada amostra referência, a partir da Equação IV.2.

$$\frac{m_{DAC}}{m_{CMC}} = \frac{264,48 \text{ g/mol} \times G.S.}{162 \text{ g/mol} \times 2,44 - 162 \text{ g/mol} \times G.S.}$$

Equação III.2. Relação entre o G.S. e o rácio das massas do acetate de cellulose e da celulose microcristalina presentes na mistura.

Os pós foram moídos num almofariz com um pilão com o auxílio, apenas quando necessário, de gotas de água. As misturas obtidas foram colocadas num exsiccador durante a noite antes de serem analisadas. O peso total de cada mistura foi, aproximadamente, de 6 gramas.

III.2. Envelhecimento acelerado

III.2.1. Materiais

i. Filmes puros de acetato de celulose

Os filmes de acetato de celulose puro foram preparados em dois suportes diferentes:

1 Janelas de NaCl: foram preparadas duas janelas com diferentes graus de substituição a partir do pó de diacetato de celulose (Sigma-Aldrich, 39,7 wt % de teor de grupos acetilo), e das *pellets* de triacetato de celulose (Fluka). As soluções foram preparadas com 1% de concentração do polímero (0,05 g) em 5 ml de diclorometano (Valente e Ribeiro, Lda., ≥99.9%) para o TAC ou acetona comercial (Labchem, ≥99.9%) para o DAC. As soluções foram colocadas nas janelas dentro de um exsiccador, com sílica-gel, onde permaneceram durante a noite (12 horas) para que o solvente evaporasse. O resultado do TAC foi um filme transparente e homogêneo, o resultado do DAC foi um filme translúcido e homogêneo.

2 Lâminas de vidro: foram preparadas quatro lâminas de vidro. Duas delas foram preparadas com uma solução de 2% do pó de diacetato de celulose (Sigma-Aldrich, 39,7 wt % de teor de grupos acetilo) em acetona comercial (Labchem, ≥99.9%) e as outras duas foram preparadas com uma solução de 2% das *pellets* de triacetato de celulose (Fluka) em diclorometano (Valente e Ribeiro, Lda., ≥99.9%). Entre as duas lâminas com o mesmo G.S. o elemento diferenciador é a espessura derivada da quantidade de camadas de solução aplicadas.

ii. Filmes históricos de acetato de celulose

As amostras dos filmes históricos irradiadas, SCS_00058 e DIF_50_500, cujas informações estão apresentadas na tabela II.1 do anexo II, foram cortadas dos extremos das bobinas com c. de 1 cm de largura. De cada filme foram cortadas quatro amostras, tendo como objetivo o que está apresentado na [figura III.1](#).

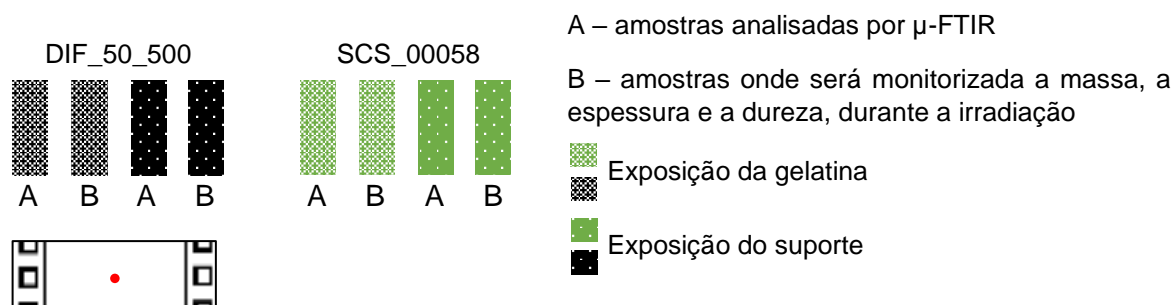


Figura III.1. Local de amostragem dos filmes históricos com discriminação dos objetivos de cada amostra.

i. Obras de arte de José Escada

As três obras de arte portuguesas de José Escada são datadas do mesmo período, década de 1960, e foram produzidas em Paris. Têm estados de conservação diferentes a nível visual dispostos na seguinte ordem: *La fête* (1967) > *Relief orange* (1966) > *Dans la Plage* (1968). Na obra *La fête* o material plástico está deformado, rígido e, em algumas zonas, perdido. No *Relief orange* verifica-se deformação, encolhimento e rigidez. A obra *Dans la plage* apenas apresenta uma ligeira deformação.

Foi estudada a aplicação da ferramenta obtida a partir das análises μ -FTIR das obras e correlacionadas a análise macroscópica e as propriedades físicas.

III.2.2. Procedimento experimental

i. Setup

O envelhecimento dos filmes foi realizado num aparelho de irradiação, o CO.FO.ME.GRA (Solarbox 3000e), equipado com uma lâmpada de arco de Xénon, um filtro outdoor ≥ 280 nm, com uma irradiância constante de 800 W/m^2 e uma temperatura do corpo negro de 120°C (temperatura real dentro da câmara de c. de 60°C). Os filmes sobre as janelas de NaCl foram irradiados num total de 810 horas, os filmes sobre lâminas de vidro num total de 375 horas e os filmes históricos num total de 650 horas. As amostras foram recolhidas para análise nos seguintes tempos de irradiação (horas): 0, 200, 375, 650, 810. O setup de irradiação está apresentado na [figura III.2](#).

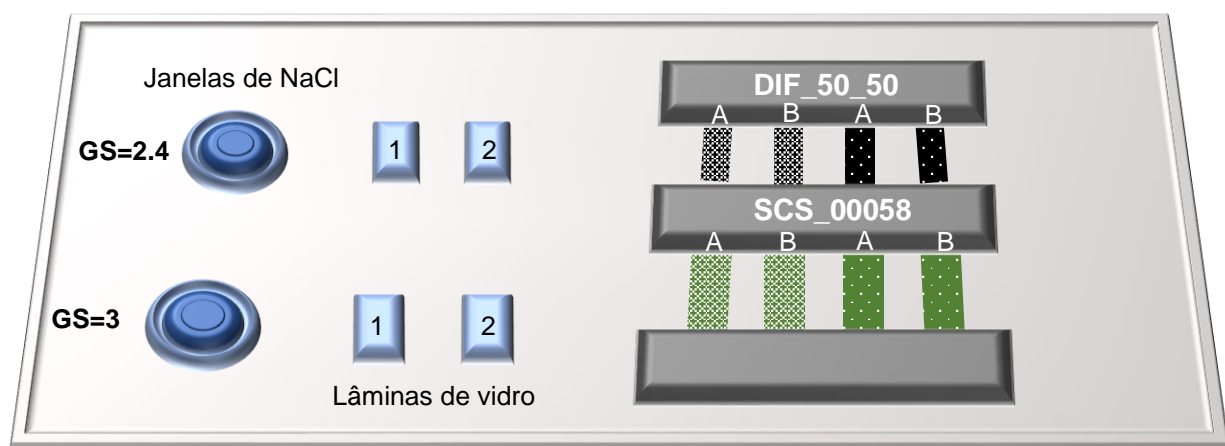


Figura III.2. Setup de irradiação das amostras dos filmes puros e dos filmes históricos.

III.3. Equipamento

III.3.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotómetro Nicolet Nexus. Os espectros dos filmes modelo sobre NaCl foram obtidos em modo transmissão entre os 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , efetuando 64 scans. Os espectros são mostrados sem qualquer manipulação.

III.3.2. Micro espectroscopia de infravermelho (μ -FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotómetro Nicolet Nexus, equipado com um microscópio Nicolet Continuum (objectiva 15x) e um detector Mercúrio – Cádmio – Telúrio (MCT) arrefecido por azoto líquido. Foram recolhidas μ -amostras dos casos de estudo (filmes históricos e folhas de acetato de celulose das obras de Escada) utilizando μ -ferramentas Ted Pella e um estereó microscópio Leica MZ16 (ampliações entre os 7.1x e 115x), equipado com uma câmara digital Leica ICD e um sistema de luz com fibra-ótica Leica KI 1500LCD. Os espectros foram obtidos em modo transmissão entre os 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} , efetuando 128 scans. Os espectros são mostrados sem qualquer manipulação.

O cálculo das razões foi efetuado após a normalização dos espectros ao máximo. A medição da área da banda do carbonilo nos filmes históricos foi realizada na ferramenta automática do software OMNIC após a normalização a partir do pico a ser medido, de forma a que os valores fossem comparáveis.

III.3.4. Durómetro

A dureza das amostras (Shore A) foi medida com um HP Durómetro (modelo HPSA, de Checkline Europe). Para cada amostra, os valores de dureza e de desvio padrão foram determinados a partir da média de três medidas independentes no mesmo ponto.

III.3.5. Micrómetro

A espessura das amostras (milímetros) foi medida com um micrómetro (modelo 31C629, de Topex) com um intervalo entre 0 mm e 25 mm. Para cada amostra, os valores de dureza e de desvio padrão foram determinados a partir da média de três medidas em pontos diferentes.

ANEXO IV – Reta de calibração com $GS \leq 2$

Para a validar a proposta de Fei et al. na qual refere que, com um GS inferior a 1,8, obtêm-se uma reta de calibração linear boa para o cálculo, com um coeficiente de determinação alto, foi obtida uma dispersão de pontos com valores de GS inferiores a 2, inclusive.

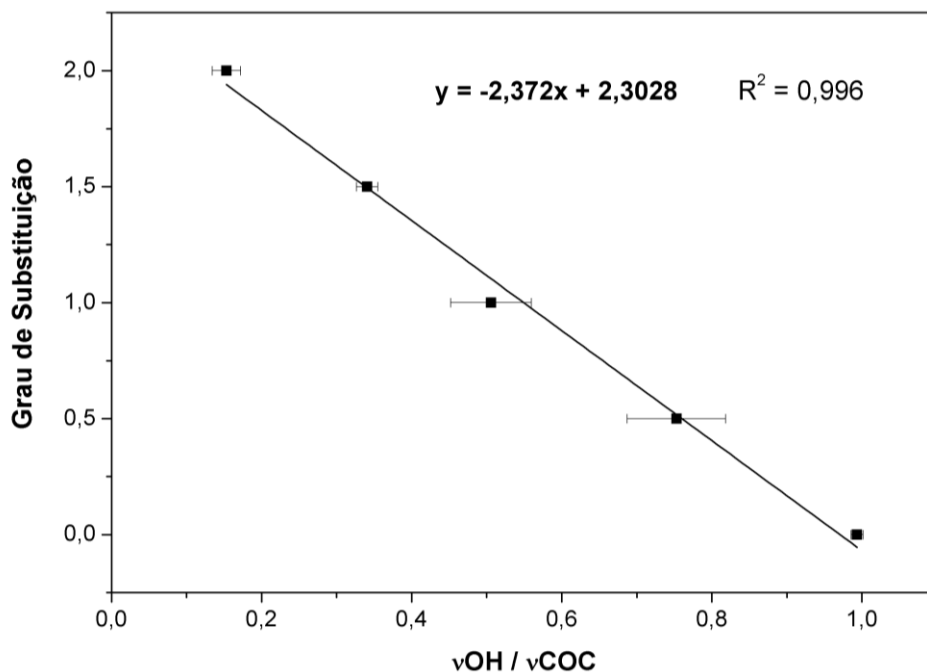


Figura IV.1. Reta de calibração obtida a partir do ajuste linear da dispersão de pontos dos valores da razão face aos diferentes graus de substituição (≤ 2).

Tal como se verifica na [figura IV.1](#) e na [tabela IV.1](#), com um ajuste linear é possível obter uma reta de calibração com um coeficiente de determinação bastante superior ao que foi obtido incluindo o GS de 2,4 e 3. Assim, é possível validar que um ajuste linear é adequado para este range de valores, enquanto que o ajuste polinomial será mais adequado a $GS \leq 3$.

Tabela IV.1. Comparação entre o ajuste linear realizado aos pontos com $GS \leq 2$ e entre o ajuste linear realizado aos pontos com $GS \leq 3$.

Método analítico	Ajuste linear $GS \leq 2$		Ajuste linear $GS \leq 3$	
	Equação	R^2	Equação	R^2
μ -FTIR $r = A_{\nu_{OH}}/A_{\nu_{COC}}$	$GS = -2,372r + 2,3028$	0,996	$GS = -2,88r + 2,66$	0,939

ANEXO V – Atribuições vibracionais do ftalato de dietilo no FTIR

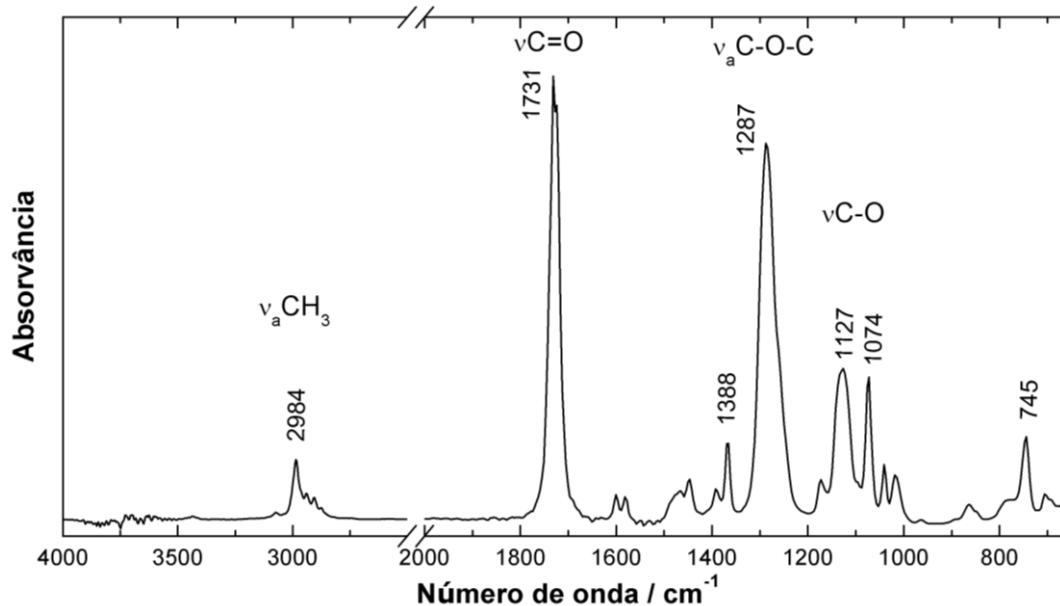


Figura V.1. Espectro de infravermelho referencial do ftalato de dietilo com atribuições.

Tabela V.1. Tabela com as atribuições do ftalato de dietilo no FTIR discutidas na literatura.

Bandas de Infravermelho /cm ⁻¹	Atribuições	Referências
2984	ν _a CH ₃	[50]
2940	νCH ₃	[39]
2905	νCH ₂	[39]
1731	νC=O	[50]
1600	νC=C	[39]
1581	νCH anel	[51,52]
1448	ν _a (-C-CH ₃)	[39]
1388	ν _s (-C-CH ₃)	[39]
1367	(-CH-)	[39]
1287	ν _a C-O-C	[50]
1173	νC-O	[39]
1127	νC-O	[51]
1074	νC-O	[51]
1041	νC-O-C	[39]
1017	νC-O-C	[39]
864	δCH	[39]
745	Anel aromático orto-substituído	[52]

ANEXO VI – Atribuições vibracionais do fosfato de trifenilo no FTIR

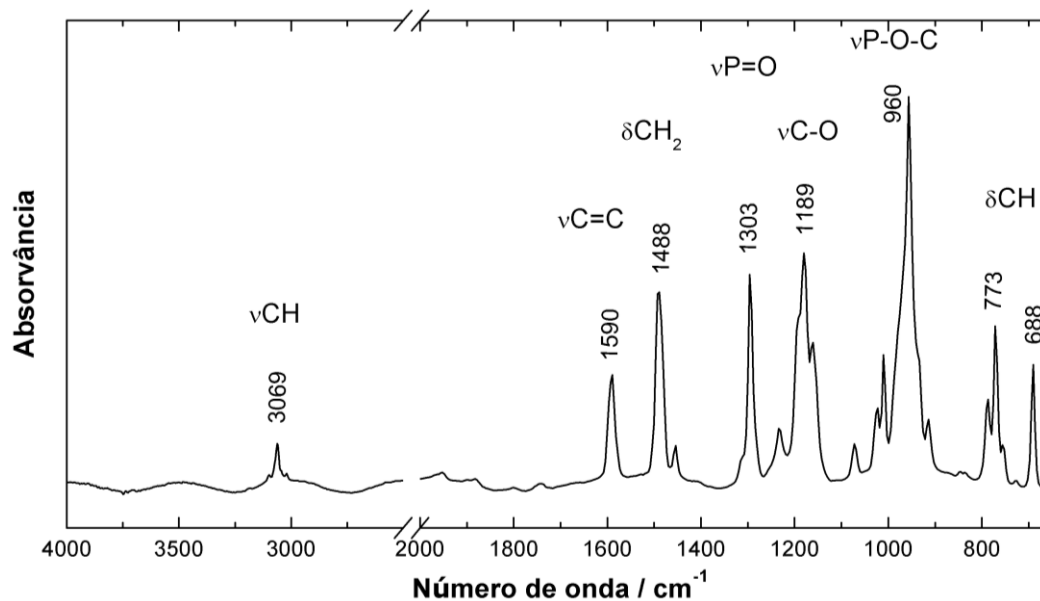


Figura VI.1. Espectro de infravermelho referência do fosfato de trifenilo com atribuições.

Tabela VI.1. Tabela com as atribuições do fosfato de trifenilo no FTIR discutidas na literatura.

Bandas de Infravermelho /cm ⁻¹	Atribuições	Referências
3069	νCH	[53]
1944	δCH ₂ anel	[39]
1672	νC=C	[39]
1590	νC=C	[53]
1488	δCH ₂	[54]
1303	νP=O	[53,55,56]
1232	νP=O	[53]
1189	δCH	[53]
	νC-O	[57]
1071	νP-O-C	[39]
	νC-O	[39]
1017	νP-O-C	[39]
960	νP-O	[53,55]
	νP-O-C	[39]
773	δCH	[53]
758		
726		
688		
579	?P=O	[53]
514	?	?

ANEXO VII – Espectros de infravermelho dos filmes históricos

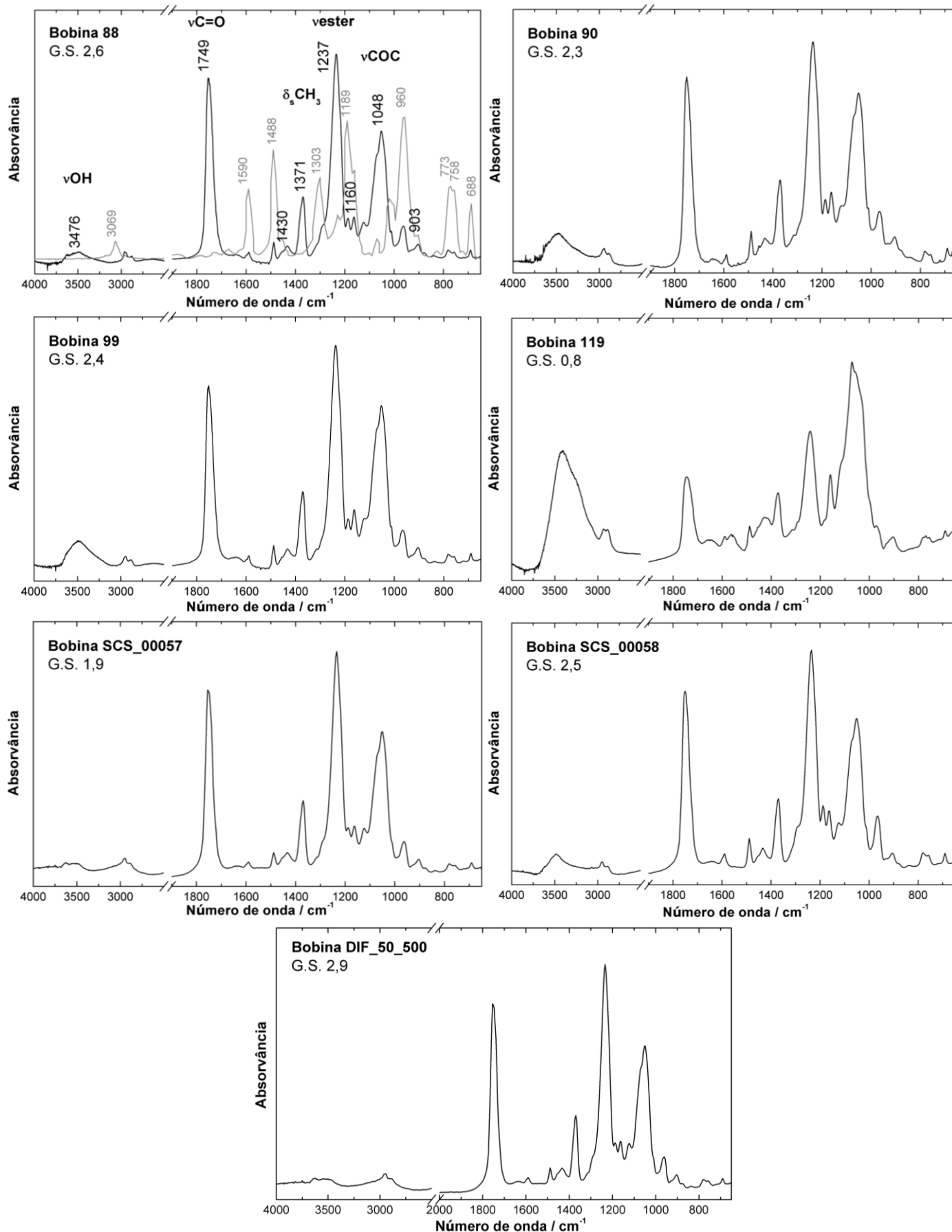


Figura VII.1. Espectros de infravermelho das amostras dos filmes históricos apresentados no anexo II com os graus de substituição calculados. Espectro do filme 88 apresenta-se em sobreposto com o espectro do ftalato de dietilo.

ANEXO VIII – Razões dos picos durante a irradiação

VIII.1. Razões dos filmes puros

Tabela VIII.1. Razões das intensidades de bandas no infravermelho relacionadas com o grupo acetilo e com a ligação glicosídica, ao longo dos diferentes tempos de irradiação dos filmes puros.

Tempo Irradiação	$\frac{\nu_{\text{ester}}_{1238\text{cm}^{-1}}}{\nu_{\text{CH}_3}_{1370\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu_{\text{ester}}_{1238\text{cm}^{-1}}}{\nu_{\text{C=O}}_{1750\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu_{\text{ester}}_{1238\text{cm}^{-1}}}{\nu_{\text{COC}}_{1052\text{cm}^{-1}}}$
/ horas			
G.S.2,4			
0	2,76	1,24	1,30
200	2,75	1,18	1,38
375	2,84	1,13	1,45
650	2,82	1,08	1,50
810	2,74	1,04	1,52
G.S.3,0			
0	2,29	1,13	1,33
200	2,28	1,08	1,37
375	2,27	1,03	1,44
650	2,27	0,99	1,51
810	2,28	0,96	1,56

Tabela VIII.2. Razões das intensidades de bandas no infravermelho relacionadas com os hidrocarbonetos, ao longo dos diferentes tempos de irradiação dos filmes puros.

Tempo Irradiação	$\frac{\nu_{\text{CH}_2}_{2953\text{cm}^{-1}}}{\nu_{\text{CH}_2}_{2883\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu_{\text{CH}_3}_{1370\text{cm}^{-1}}}{\nu_{\text{CH}_2}_{2953\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu_{\text{CH}_3}_{1370\text{cm}^{-1}}}{\nu_{\text{CH}_2}_{2883\text{cm}^{-1}}}$
/ horas			
G.S.2,4			
0	1,43	8,12	11,63
200	1,57	7,93	12,46
375	1,63	7,73	12,59
650	1,69	7,75	13,12
810	1,84	7,61	14,00
G.S.3,0			
0	1,86	6,34	11,77
200	2,00	6,44	12,88
375	2,25	6,51	14,64
650	2,54	6,66	16,93
810	2,67	6,93	18,48

Tabela VIII.3. Razões das intensidades de bandas no infravermelho relacionadas com os grupos hidroxilo, ao longo dos diferentes tempos de irradiação dos filmes puros.

Tempo Irradiação / horas	$\frac{\nu\text{OH}_{3478\text{cm}^{-1}}}{\nu\text{OH}_{3625\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu\text{OH}_{3550\text{cm}^{-1}}}{\nu\text{OH}_{3625\text{cm}^{-1}}}$
	0	1,00
200	1,22	1,22
375	1,69	1,48
650	2,05	1,63
810	2,24	1,71

VIII.1. Razões dos filmes históricos

Tabela VIII.4. Razões das intensidades de bandas no infravermelho relacionadas com o grupo acetilo e com a ligação glicosídica, ao longo dos diferentes tempos de irradiação dos filmes históricos.

Tempo Irradiação / horas	$\frac{\text{vester}_{1238\text{cm}^{-1}}}{\nu\text{CH}_3(1370\text{cm}^{-1})}$	$\frac{\text{vester}_{1238\text{cm}^{-1}}}{\nu\text{C=O}_{1750\text{cm}^{-1}}}$	$\frac{\text{vester}_{1238\text{cm}^{-1}}}{\nu\text{COC}_{1052\text{cm}^{-1}}}$
	Exposição do suporte		
0	2,34	1,01	1,16
200	3,34	1,21	1,44
375	3,13	0,94	1,49
650	2,26	0,92	1,20
Exposição da gelatina			
0	3,25	1,23	1,40
200	3,01	1,23	1,42
375	2,91	1,16	1,42
650	2,39	0,94	1,24

ANEXO IX – José Escada

José Jorge da Silva Escada nasceu em Lisboa no ano de 1934. O seu percurso académico sempre foi ligado às artes, tendo frequentado a Escola de Artes Decorativas António Arroio e, posteriormente, a Escola Superior de Belas Artes, onde completou o Curso Especial de Pintura [58-63]. É em Belas artes que conhece artistas como Lourdes Castro, René Bertholo, Gonçalo Duarte e Costa Pinheiro que o acompanharão na sua carreira artística [59].

Na viragem da década de 1950 para 1960 Escada parte para Paris como bolseiro universitário da Fundação Calouste Gulbenkian para estudar pintura [60]. Neste período colabora na revista KWY, tornando-se membro do grupo e expondo nas suas exposições [58-60].

Nos primeiros anos, Escada foca a sua pintura numa ambiguidade entre a abstração e a figuração, concentrando-se na representação de figuras-signos biomórficas de estrutura geométrica que compunham um género de alfabeto de formas. O recurso à aguarela e, posteriormente à tinta líquida para tecidos, e a aplicação destas sobre papel, implicam a exploração da dimensão material para atingir efeitos de uma quase imaterialidade. À medida que meados da década se aproximam (segunda metade da década), o trabalho sobre as manchas cruzar-se-á com a pesquisa sobre a linha, com esta última a cumprir uma função delimitadora, permitindo a fixação de pequenos módulos com a sua autonomia formal e cromática [61].

Nestas obras, Escada opta pelo papel em vez da tela devido à sua leveza e lisura que lhe permitem simplificar os contornos dos relevos e das cores e realizar processos como a dobragem e o recorte que é evidente em obras tridimensionais deste artista. Estas silhuetas em papel ganham densidade e profundidade através de movimentos côncavos e convexos e do uso de diversas cores que contrastam entre si. Cada uma destas figuras desmultiplica-se em duas, suscitando a dúvida do espectador relativamente àquilo que está a observar [61].

Estas obras atingem o seu máximo expressivo e plástico na série *Recortes em relevo*, realizada em 1968. Foi exibida pela primeira vez na Galeria 111, em Lisboa [61].

Dentro do grupo KWY, José Escada foi um dos que permaneceu por mais tempo em Paris, regressando em Lisboa apenas em 1972 devido ao exílio político votado em 1962 pelas críticas que dirigiu ao regime ditatorial português numa entrevista a uma rádio italiana [61,63].

Pouco antes de morrer, em 22 de Agosto de 1980, participou num debate organizado pela revista *Arte & Opinião* [62] no qual declarou:

Ou temos uma segunda profissão (e eu, falando a título pessoal, não sei fazer outra coisa senão pintar). (...) Vivo num quatinho, tenho dois cães e estou a pintar um auto-

retrato com os dois. Ora, estou muito aflito, porque quase não tenho distância para ver o quadro. E aquilo que me vão pagar pelo quadro não me chega para dar de comer aos cães.

Os últimos anos de vida ficaram marcados pelo concreto, por uma figuração onírica de carácter autobiográfico. Os recortes em relevo aparecem, miniaturizados e colados sobre a superfície da tela, como parte integrante das cenas representadas [\[58,59,61,62\]](#).

Em toda a sua obra, extremamente delicada, permanece um sentimento de ternura e fascínio pelo que é simples e elementar; fascínio que Escada tornou obsessivo, porque vivido e enraizado numa imagética pessoal.

in Diário Popular / Suplemento de Letras e Artes, 1981.

ANEXO X – Ficha da obra *Relief orange*



Figura X.1. Vista frontal e posterior da obra *Relief orange* (1966).

Informação Geral

Proprietário: Departamento de Conservação e Restauro

Contacto (e-mail): dcr.secretariado@fct.unl.pt

Proveniência e contexto de estudo: A obra em estudo, antes de chegar ao Departamento, pertencia ao crítico Rui Mário Gonçalves ¹⁵e, segundo consta, foi-lhe oferecida pelo próprio artista. Assim, após ter sido produzida por Escada em Paris, no ano de 1966, foi transportada para Portugal e até 2006 terá permanecido em casa deste crítico. Não existem registos em catálogos ou livros da presença da obra em exposições. Em 2006 foi cedida ao departamento onde ainda permanece até hoje. No ano letivo 2017/2018 foi estudada e caracterizada em Mini-Projeto na cadeira de Métodos de Exame e Análises e, atualmente é o objeto de estudo central na presente dissertação de mestrado cujo foco é a degradação do acetato de celulose.

Data de início de diagnóstico: 20 de Abril de 2018

Data de fim de diagnóstico: 23 de Setembro de 2019

Localização atual: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Conservação e Restauro, Reserva do Laboratório de Pintura

Identificação

Designação: Relief Orange

Autor: José Escada (Lisboa, 1934-1980)

Data: 1966

Categoria: Segundo o artista, esta tipologia de obra pertencia à categoria de “Pintura-objeto”

Dimensões (altura máx. x largura máx. x profundidade máx.): 57 x 56,7 x 7 cm

¹⁵ Na primeira metade da década de 1950, José Escada conhece Rui Mário Gonçalves, na altura estudante da Faculdade de Ciências. Foi com ele que, ao longo de toda a sua vida, Escada partilhou as suas dúvidas e inquietações. Rui Mário, parte da Associação de Estudantes, organizou várias exposições com jovens artistas ^[58].

Descrição: Peça escultórica sobre painel de formato quadrangular com leitura vertical, feita à base de recorte e colagem em relevo de folha plástica laranja, numa base laranja do mesmo material previamente colocada sobre um painel de faces laterais pintadas a laranja.

O painel tem um formato de um prisma quadrangular de vértices arredondados com as faces laterais pintadas com uma tinta laranja opaca. A sua face anterior suporta a escultura em folhas plásticas laranja.

A folha plástica que cobre quase totalmente o painel encontra-se pregada e colada ao mesmo. Sobre a folha estão colados os módulos, num total de 28, ou seja, folhas com formas retangulares de diversas dimensões, que foram dobradas e cortadas com formas orgânicas, abstratas e um tanto antropomórficas ou animais. As formas negativas e positivas são posicionadas juntas com direções de dobragem opostas.

A orientação da exposição da obra verticalmente está explícita na orientação das inscrições presentes.

Intervenções anteriores: Não existem registos de intervenções anteriores.

Inscrições: Inscrições a caneta *Escada | Paris 66 | Relief orange* na face posterior do painel e *Escada 66* num nos módulos da obra.



Figura X.2. Pormenores das inscrições presentes na obra *Relief orange* (1966).

ANEXO XI – Ficha da obra *La fête*



Figura XI.1. Vista frontal e posterior da obra *La fête* (1967).

Informação Geral

Proprietário: Maria Arlete Alves da Silva (gerente da *Galeria 111*)

Contacto (e-mail): maas@111.pt

Proveniência e contexto de estudo: Segundo a proprietária Maria Arlete Alves da Silva, esta obra, após ter sido produzida em Paris no ano de 1967, foi transportada para Portugal diretamente para a Galeria 111. Segundo a própria, a obra terá chegado já sem possibilidades de ser exposta ou vendida devido ao estado precário da mesma. Assim terá permanecido nas reservas da Galeria até 20 de Abril do presente ano, quando foi transportada para o Departamento de Conservação e Restauro para estudo que estaria inserido na presente dissertação de mestrado.

Data de início de diagnóstico: 24 de Abril de 2019

Data de fim de diagnóstico: 23 de Setembro de 2019

Localização atual: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Conservação e Restauro, Laboratório Científico

Identificação

Designação: *La fête*

Autor: José Escada (Lisboa, 1934-1980)

Data: 1967

Categoria: Segundo o artista, esta tipologia de obra pertencia à categoria de «Pintura-objeto»

Dimensões (altura máx. x largura máx. x profundidade máx.): 62,5 x 52 x 3,5 cm

Descrição: Peça escultórica sobre painel de formato retangular com leitura vertical, feita à base de recorte e colagem em relevo de folha plástica cujas cores principais são o amarelo e o azul, numa base vermelha do mesmo material previamente colocada sobre uma grade de madeira de estrutura semelhante às telas de pintura.

O painel tem um formato de um prisma retangular. A sua face anterior suporta a escultura em folhas plásticas de diversas cores, sendo estas: amarelo, azul, branco, púrpura e verde.

A folha plástica que cobre quase totalmente a grade encontra-se pregada e colada à mesma. Sobre a folha estariam colados¹⁶ os módulos, num total de 29, ou seja, folhas com formas retangulares de diversas dimensões, que foram dobradas e cortadas com formas orgânicas, abstratas e um tanto antropomórficas ou animais. As formas negativas e positivas são posicionadas juntas com direções de dobragem opostas.

A orientação da exposição da obra verticalmente está explícita na orientação da inscrição presente.

Intervenções anteriores: Não existem registos de intervenções anteriores, no entanto, dada a presença do adesivo de MMA na obra, sendo este um material que apenas começou a ser comercializado em larga escala na década de 1960, poderá ser colocada a hipótese da ocorrência de uma intervenção posterior ^[64].

Inscrições: Inscrição a caneta *October 1967 | Escada "LA FÊTE"* na travessa central da grade.



Figura XI.2. Pormenor da inscrição presente na barra posterior da obra *La fête* (1967).

¹⁶ Atualmente todos os módulos encontram-se destacados da folha, no entanto é possível verificar a presença das marcas e dos vestígios da cola.

ANEXO XII – Ficha da obra *Dans la plage*



Figura XII.1. Vista frontal e posterior da obra *Dans la plage* (1968).

Informação Geral

Proprietário: Museu do Chiado – Museu Nacional de Arte Contemporânea (IPM)

Número de Inventário: 2574

Contacto (telef.; e-mail): 21 343 2148 | museuchiado@mnac.dgpc.pt

Proveniência e contexto de estudo: A presente obra foi estudada em 2006 pela Dra. Sara Babo. A obra pertenceu inicialmente à Galeria 111 e foi adquirida pelo Estado em 2001, altura da exposição KWY no Centro Cultural de Belém, passando desde aí a pertencer à coleção do Museu do Chiado – MNAC. Até essa data não há conhecimento de que a obra alguma vez tenha sido exposta ou reproduzida. Desde 2001, além da já referida exposição KWY. Paris 1958-1968, no Centro Cultural de Belém, a obra foi exposta no Museu do Chiado nas exposições Novas aquisições e doações 2000-2001, em 2001-2002, e Diferença e Conflito. O século XX nas coleções do Museu do Chiado, em 2002; em 2003 foi exibida na exposição 1960-1980, Anos de normalização artística nas coleções do Museu do Chiado no Museu de Francisco Tavares Proença Júnior em Castelo Branco. A obra foi citada e reproduzida nos catálogos das respectivas exposições. No presente estudo, será um paralelismo fundamental.

Data de início de diagnóstico: 2006

Data de fim de diagnóstico: Outubro de 2006

Localização atual: Museu do Chiado – Museu Nacional de Arte Contemporânea (IPM)

Identificação

Designação: *Dans la Plage*

Autor: José Escada (Lisboa, 1934-1980)

Data: 1968

Categoria: Segundo o artista, esta tipologia de obra pertencia à categoria de “Pintura-objeto”

Dimensões (comprimento máx. x largura máx. x altura máx.): 69 x 57 x 12 cm

Descrição: «Pintura-objecto» de formato retangular com leitura vertical, feita à base de recorte e colagem em relevo de folha plástica, amarela e branca, numa base laranja do mesmo

material previamente colocada sobre uma grade. Composição abstrata, construída a partir de módulos simétricos de formas orgânicas abstratas com insinuações figurativas, independentes entre si no que respeita às formas, dimensões e orientação do eixo de simetria (vertical ou horizontal).

A peça é formada por 11 módulos recortados em folhas de um material plástico identificado como acetato de celulose, cada um composto por duas partes, um positivo e um negativo, nas cores branca e amarela respectivamente. Cada módulo apresenta um eixo de simetria (vertical ou horizontal) que corresponde ao local de dobragem da folha (Esquema 1). Os vários módulos estão colados a uma folha laranja do mesmo material e esta está por sua vez colada ao suporte, que consiste numa placa de MDF (Médium Density Fiberboard) assente numa grade de madeira. A obra encontra-se acondicionada numa caixa em acrílico transparente, estando a base dessa caixa aparafusada à grade de madeira. O esquema e a figura abaixo ilustram a composição da peça.

Intervenções anteriores: A obra foi restaurada para a exposição de 2001, conforme referido no catálogo da exposição KWY.

Inscrições: *Paris 1968 Escada "DANS LA PLAGÉ"* por baixo de outro nome rasurado, a caneta preta na travessa central da grade. Numeração a lápis no canto de cada módulo (de 1 a 22, início no canto superior esquerdo, números ímpares nas peças brancas, pares nas peças amarelas).

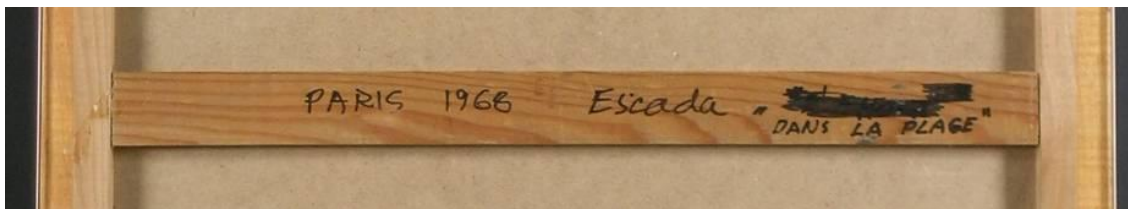


Figura XII.2. Pormenor da inscrição presente na barra posterior da obra *Dans la plage* (1968).