



**Fernanda Barroso Bruno de Carvalho**

Licenciada em Conservação e Restauro

**Levantamento e Caracterização de  
Adesivos e Materiais de Preenchimento  
Utilizados na Preservação de  
Cerâmica Arqueológica**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro

Orientador: professora Doutora Joana Lia Ferreira  
Coorientador: professora Dra. Augusta Lima

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguentes: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos  
Doutor Rui André Alves Trindade

Vogal: Prof. Doutora Joana Lia Ferreira



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro, 2016**

**Fernanda Barroso Bruno de Carvalho**

Licenciada em Conservação e Restauro

**Levantamento e Caracterização de  
Adesivos e Materiais de Preenchimento  
Utilizados na Preservação de  
Cerâmica Arqueológica**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro

Orientador: professora Doutora Joana Lia Ferreira  
Coorientador: professora Dra. Augusta Lima

**Novembro, 2016**

*Copyright* em nome de Fernanda Barroso Bruno de Carvalho, da FCT/UNL e da UNL. 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.

## Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha orientadora professora Doutora Joana Lia Ferreira e à minha coorientadora professora Dra. Augusta Lima por todo o apoio prestado durante estes meses de trabalho e pela paciência que tiveram sempre que foi necessário. Muito obrigada por tudo.

Agradeço especialmente a parceria estabelecida com cada um dos Museus que participaram deste estudo, de forma ativa e extremamente generosa, sem a qual este trabalho não seria possível. Minha profunda gratidão à equipa do Ecomuseu do Seixal – à conservadora Dra. Ana Luísa Duarte, os arqueólogos Dr. Jorge Raposo, Dr. Cézer Santos e Dr. José Carlos Henrique; à equipa do Museu D. Diogo de Sousa – o conservador Dr. Víctor Hugo Torres, a Dra. Isabel Marques e a Dra. Micaela Duarte; à equipa do Museu Monográfico de Conímbriga – o conservador Dr. Pedro Sales e à equipa do Museu Nacional de Arqueologia – à conservadora Dra. Margarida Santos e a todos aqueles que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Agradeço ao apoio fundamental da Cremilde e da Ana Maria! Muito obrigada por contribuírem para o bom e rápido funcionamento de tudo, principalmente quando a gente mais precisa!

Agradeço ao apoio valioso do Doutor Miguel Silva para a realização das análises de FTIR-ATR e por toda disponibilidade em ajudar durante este processo. Agradeço também à Doutora Isabel Pombo Cardoso pela generosidade que sempre demonstrou em compartilhar aquilo sabe, com disposição e alegria!

Agradeço às “meninas do Vicarte” - Susana, Andréia, Alexandra, Inês, Joana, Francisca, Hélia, Teresa e Andréia Ruivo pelas conversas, conselhos, apoio e, principalmente pela amizade! Obrigada por tudo, meninas! Agradeço também às “meninas do Departamental”, principalmente à Tati Vitorino, pelo tempo para ouvir e pelo sorriso para animar!

Aos amigos que acompanharam mais de perto – Carla, Daniel, Amanda, Valéria, Juliana, Patrícia, Sara, Marta, Leonor e Milton! Obrigada pela força indispensável, companhia, carinho, amizade e respeito que sempre tiveram!

Agradeço à minha família de lá pelo amor, pelo apoio e por desconhecerem o significado das palavras *distância* ou *fronteira*. Agradeço a minha família de cá, pelo carinho com que me acolheram.

Os meus mais sinceros e profundos agradecimentos ao António, pelo amor - em todos os níveis que o seu significado alcançar!

## **Levantamento e caracterização de adesivos e materiais de preenchimento utilizados na preservação de cerâmica arqueológica**

### **Resumo**

No presente estudo foi realizado o levantamento e a caracterização dos adesivos e materiais de preenchimento utilizados em conservação e restauro de cerâmica arqueológica, em quatro museus portugueses, desde a década de 1970. O levantamento, realizado através das fichas de tratamento, revelou que os adesivos mais utilizados foram os epoxídicos e os acrílicos, sendo estes os mais usados atualmente. A integração volumétrica de lacunas extensas ou estruturais foi feita, e ainda o é, principalmente, com sulfato de cálcio ou resina de poliéster, enquanto que nas pequenas lacunas e linhas de fratura são usadas massas de preenchimento, ou resinas sintéticas misturadas com cargas inorgânicas, ou sulfato de cálcio. A caracterização química foi efetuada por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) em amostras recolhidas em peças e em embalagens dos produtos comerciais. Os resultados foram comparados e a maioria das amostras recolhidas em peças correspondeu ao tipo de material indicado nas fichas. Os materiais foram caracterizados também por observação visual quanto à cor, dureza e fluorescência sob luz UV. A maioria dos adesivos aplicados em peças apresentam-se rígidos e quebradiços, enquanto que a alteração de cor é mais perceptível em amostras de resinas epoxídicas. Os materiais de preenchimento não apresentam alterações visíveis.

## **Abstract**

In this study was carried out the survey and characterization of adhesives and filling materials used in conservation and restoration of archaeological ceramics in four Portuguese museums since the 1970s. The survey, conducted through the treatment records, showed that the most used adhesives were epoxy and acrylic, and the latter are still the most widely used nowadays. The volumetric integration of extended or structural gaps was made, and still is, mostly with calcium sulfate or polyester resin, while for the small gaps and fracture lines are used putties, or synthetic resin mixed with inorganic fillers, or calcium sulfate. Chemical characterization was performed by infrared spectroscopy (FTIR-ATR) on samples collected in pieces and on samples collected in packaging of commercial products. The results were compared and the majority of samples from ceramics objects corresponded to the type of material indicated in the records. The materials have also been characterized by visual observation for color, hardness and fluorescence under UV light. Most acrylic adhesive applied on ceramics objected have become rigid and brittle, while the color change is more noticeable in samples of epoxy resins. The filling materials show no visible changes.

**Levantamento e caracterização de adesivos e materiais de preenchimento  
utilizados na preservação de cerâmica arqueológica**

**Conteúdo**

1. Introdução.....	1
1.1. Preâmbulo e objetivos .....	1
1.2. Conservação e restauro de objetos cerâmicos: técnicas e materiais .....	2
2. Metodologia .....	3
3. Levantamento dos materiais e técnicas de conservação e restauro aplicados em coleções de cerâmica arqueológica em Museus Portugueses .....	5
3.1. Adesivos .....	6
3.2. Materiais de Preenchimento.....	7
4. Caracterização dos materiais de restauro.....	10
4.1. Adesivos .....	10
4.1.1. Resinas Acrílicas .....	10
4.1.2. Resinas Epoxídicas .....	13
4.1.3. Outros adesivos.....	15
4.2. Materiais de Preenchimento.....	19
4.2.1. Sulfato de Cálcio.....	19
4.2.2. Resinas de Poliéster.....	23
4.2.3. Massas de preenchimento .....	25
5. Organização dos dados.....	27
6. Conclusões .....	28
7. Referências .....	29
ANEXO 1 – Equipamentos, condições de análise e preparação de amostras.....	31
ANEXO 2 – Reagentes analisados .....	32
ANEXO 3 – Produtos comerciais analisados .....	33
ANEXO 4 – Produtos comerciais: características observadas .....	34
ANEXO 5 – Vibrações obtidas por FTIR-ATR para produtos comerciais referidos em fichas de tratamento, amostrados nos laboratórios dos museus ou adquiridos para este estudo .....	35
ANEXO 6 – Comparação de espectros obtidos por FTIR-ATR de produtos comerciais.....	38
ANEXO 7 – Comparação de amostras recolhidas em peças com produtos comerciais - alguns exemplos .....	41
ANEXO 8 – Proposta do tipo de informação a ser organizada em base de dados .....	46

## Índice de Figuras

Fig. 1: Período de utilização dos tipos de adesivos indicados nas fichas de laboratório consultadas. ....	6
Fig. 2: Período de utilização dos tipos de materiais de preenchimento indicados nas fichas de laboratório consultadas. ....	8
Fig. 3: (A) Taça de cerâmica comum – EMS, QtR774 - resina de poliéster e integração cromática. (B) Potinho de cerâmica comum – MDDS, 1992.0873 – “alma” em resina de poliéster, revestido com massa de preenchimento. (C) Bilha de cerâmica Bracarense – MDDS, 2002.0259 – mistura de resina de poliéster e massa de modelar. ....	9
Fig. 4: Unidades dos monómeros acrílicos: acrilato (A) e metacrilato (B). ....	10
Fig. 5: Adesivos acrílicos referidos nas fichas de tratamento dos museus portugueses estudados, de acordo com o principal componente. ....	11
Fig. 6: (A) Espectro referência (FTIR-ATR) do copolímero P(EMA-MA), Sigma-Aldrich. (B) Comparação dos espectros obtidos para duas resinas acrílicas Paraloid® B72, do mesmo distribuidor, porém com granulometria distinta. ....	11
Fig. 7: Exemplo da amostragem dos adesivos. (A) MDDS, 1998.0999 – púcaro manual. O ponto vermelho indica o local de recolha da amostra. (B) MDDS, 1998.0999. Amostragem do adesivo indicado em ficha como Plexigum N80. ....	12
Fig. 8: (A) Estrutura da resina comercial epoxídica mais comum, à base de DGEBA. (B) Reação de reticulação dos grupos epoxídicos com endurecedores à base de amina ....	13
Fig. 9: Comparação dos espectros de FTIR-ATR obtidos para as resinas epoxídicas de cura rápida. O Devcon 5 min foi recolhido de uma embalagem selada. A Araldite Cristal 5 min foi recolhida de uma embalagem original aberta. ....	14
Fig. 10: Espectro referência (FTIR-ATR) do reagente PVAc, da marca Sigma-Aldrich. ....	16
Fig. 11: Processo de produção do nitrato de celulose ....	17
Fig. 12: Comparação dos espectros de FTIR-ATR obtidos para os adesivos de nitrato de celulose ....	18
Fig. 13: Tipos de gesso obtidos consoante o processo de desidratação do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ....	20
Fig. 14: Espectros de referência do $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ambos do laboratório Sigma-Aldrich. ....	20
Fig. 15: (A) Comparação dos espectros de FTIR-ATR obtidos para as amostras de gesso recolhidas em peças e os produtos comerciais indicados nas fichas de tratamento, todos amostrados no EMS. Todas as amostras recolhidas nas peças apresentam a banda do C=O, a $1729\text{ cm}^{-1}$ . (B) Comparação dos espectros obtidos para as amostras EMS_invQtR475 e produtos comerciais, conforme indicação na ficha de tratamento. ....	21
Fig. 16: Alguns dos componentes de uma resina de poliéster usada para o preenchimento de lacunas. ....	23
Fig. 17: Comparação dos espectros de infravermelho (FTIR-ATR) obtidos para o produto comercial Sintolit líquida e as amostras recolhidas nas peças (com indicação da ficha de tratamento de aplicação sem misturas). ....	24
Fig. 18: Fibras observadas nas massas de preenchimento DAS® (esq.) e Darwi® (dir.). Microscopia óptica, luz UV. ....	26

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Adesivos referidos nas fichas de laboratório consultadas no EMS, no MMC e no MNA e indicados pela equipa do MDDS. ....	6
Tabela 2: Materiais de preenchimento referidos nas fichas de laboratório consultadas no EMS, no MMC e no MNA e indicadas pela equipa do MDDS. ....	8
Tabela 3: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas com adesivos referidos como acrílicos, por comparação dos espectros de FTIR-ATR. ....	13
Tabela 4: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas, com adesivos referidos como epoxídicos, por comparação dos espectros de FTIR-ATR. ....	15
Tabela 5: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas com referência do uso de PVAc como adesivo e amostras recolhidas em peças do MMC, sem referências, por FTIR-ATR. ....	17

Tabela 6: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas do EMS, indicadas como o adesivo celulósico UHU® Hart, por FTIR-ATR.....	19
Tabela 7: Identificação das amostras de preenchimento recolhidas em peças cerâmicas, indicadas como gesso nas fichas de tratamento e/ou identificadas como tal, por FTIR-ATR.....	22
Tabela 8: Identificação das amostras de materiais de preenchimento recolhidas em peças cerâmicas, referidos como resina de poliéster Sintolit e/ou misturas da resina com massa de preenchimento, por FTIR-ATR. ....	24
Tabela 9: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas, indicadas como massas de preenchimento, por FTIR-ATR. ....	26

## Símbolos e Abreviaturas

$\nu$  - vibração de distensão

$\delta$  – vibração de flexão

$\rho$  – vibração de balanço (*rocking vibration*)

m – Médio

s – Forte (*strong*)

w – Fraco (*weak*)

ATR – Refletância total atenuada

EMS – Ecomuseu Municipal do Seixal

DBP – Ftalato de di-butilo

DCR – Departamento de Conservação e Restauro (FCT/UNL)

DGEBA – Éter diglicidílico de bisfenol A

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

MDDS – Museu D. Diogo de Sousa

MMC – Museu Monográfico de Conímbriga

MNA – Museu Nacional de Arqueologia

MO – Microscópio óptico

PB44 – Paraloid® B44

PB72 – Paraloid® B72

P(EMA-MA) – Poli(metacrilato de etilo-co-acrilato de metilo)

P(MMA-EA) – Poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de etilo)

P(MMA) – Poli(metacrilato de metilo)

PVAc – Poli(acetato de vinilo)

Tg – Temperatura de transição vítrea

UV – Ultravioleta

## 1. Introdução

### 1.1. Preâmbulo e objetivos

O trabalho do conservador-restaurador é de extrema importância para a salvaguarda do património cultural. Exige conhecimento tanto sobre o material que se pretende conservar, como também sobre os materiais utilizados em intervenções de restauro. Muitas vezes, os objetos que necessitam de intervenção já possuem materiais de restauro alterados, [1] que podem colocar em risco a estabilidade da peça ou a sua leitura e apreensão. A solução ou minimização dos danos passa por um estudo cuidadoso do objeto e pelo conhecimento das propriedades químicas e físicas de todos os materiais envolvidos.

Os bens arqueológicos compõem um conjunto particular de entre o património cultural porque, muitas vezes, o maior valor associado ao objeto está relacionado com sua informação histórica, ou seja, com o seu valor de testemunho [1]. Deste conjunto, o material cerâmico representa uma importante parte dos achados recolhidos em campanhas de escavação, porque além de ser estável, durante séculos foi um dos materiais mais utilizados para o fabrico de utensílios cotidianos, contentores de armazenamento e transporte, materiais de construção, entre outros objetos. A maioria das peças é encontrada fragmentada, por isso é bastante comum que necessitem de uma ação de restauro *in situ* para garantir a segurança do seu levantamento e transporte [1,2]. Desta forma, quando chegam a um laboratório de conservação, ou ao local de estudo e tutela, muitos destes objetos já apresentam materiais de restauro aplicados, geralmente com carácter temporário [3]. A montagem preliminar dos fragmentos permite não só a identificação do perfil do objeto, que fornece informações imediatas ao arqueólogo, mas é também uma medida de conservação preventiva, já que diminui o risco de perda de fragmentos de um mesmo conjunto [1,2].

Objetos de grande importância enquanto vestígio arqueológico ou com interesse museológico são geralmente alvo de intervenções de restauro mais elaboradas, cujo procedimento deve ser discutido com os arqueólogos e com os curadores das coleções. Intervenções com o objetivo de restituir a integridade estrutural do objeto, para garantir a sua salvaguarda ou para cumprir com critérios didáticos previamente definidos, são os procedimentos mais comuns [2,4].

Todos os procedimentos realizados, desde a escavação até ao tratamento final da peça deveriam ser bem documentados [1,2,5], porém, nem sempre esta informação está completa ou é mesmo existente [4,6–8]. Conhecer o material de restauro aplicado numa peça pode fazer a diferença na escolha do tratamento mais adequado, no caso da necessidade de uma nova intervenção. Além disso, pode representar a otimização do tempo e dos recursos financeiros necessários para a realização do restauro.

O presente trabalho tem, assim, como objetivo principal conhecer os materiais de restauro utilizados em conservação de cerâmica arqueológica desde a década de 1970, com função de adesivo e/ou de preenchimento, como parte dos protocolos de intervenção de quatro museus portugueses com laboratórios de conservação próprios. Para isso, efetuou-se a caracterização química de amostras destes materiais recolhidas quer em peças cerâmicas com intervenção, quer em embalagens dos produtos comerciais mantidos nos laboratórios, sendo estes selados ou abertos. A partir deste objetivo principal foram estabelecidos mais dois objetivos específicos: 1) observar e registar o estado de conservação destes materiais e 2) definir os critérios e a estrutura do tipo de informação obtida neste estudo, por forma a viabilizar, posteriormente, o desenvolvimento de uma base de dados informática dedicada aos materiais de conservação e restauro, a ser disponibilizada à comunidade.

## 1.2. Conservação e restauro de objetos cerâmicos: técnicas e materiais

O restauro de objetos cerâmicos é quase tão antigo quanto o uso deste material para o fabrico de peças [5, 9–12]. Há estudos que indicam que povos antigos reparavam peças cerâmicas com o intuito de manter a sua função ou para lhes dar um novo uso [6,7,9–11]. Contudo, os indícios dos materiais utilizados nestes períodos são raros, devido à fraca resistência de alguns materiais ou aos restauros posteriores. Os vestígios mais antigos deste tipo de reparações são datados de, aproximadamente, 7000 anos a.C. [5, 11]. Os mais frequentes dizem respeito, sobretudo, à união mecânica dos fragmentos, a partir de orifícios criados na chacota, de cada lado da fratura, ligados inicialmente com material orgânico (cordas, por exemplo) e, mais tarde, com grampos metálicos, também conhecidos como “gatos” [6]. Estes foram amplamente utilizados ao longo do tempo, principalmente no século XIX [7,10,13,14], sendo uma prática relativamente comum ainda no século XX [8,10,11].

A união de fragmentos podia ser feita ainda por meio de um adesivo. O mais antigo é o betume, encontrado em peças arqueológicas datadas de ca. 5000 anos a.C. [5,8,9,11]. O betume é uma mistura de hidrocarbonetos em proporções não definidas [8,15]. É um material escuro e, como adesivo, é muitas vezes mais forte do que o suporte, principalmente se a cerâmica estiver friável. Tende a tornar-se quebradiço com o envelhecimento e é de difícil remoção [5,8].

Apesar de a informação sobre este tema ser bastante escassa até o século XVIII, o estudo dos vestígios de intervenções encontrados em artefactos indica que, ao longo dos séculos, o restauro de objetos cerâmicos arqueológicos variou de acordo com os pensamentos vigentes, sendo o século XIX particularmente fértil na variedade de materiais utilizados. Neste período, a componente estética era valorizada, tendo sido privilegiado o restauro integral, que incluía a reconstrução total do objeto e a integração cromática mimética [7,14]. Os artesãos podiam desenvolver receitas próprias de adesivos, mas alguns materiais foram encontrados com mais frequência em restauros deste período [5,14]. Em geral, os fragmentos eram unidos com cola animal e a fratura podia ser retocada com goma laca (*shellac*), que também foi extensamente utilizada como adesivo e material de preenchimento [11,14]. A goma laca é uma resina natural produzida por algumas espécies de insetos, de entre eles o *Coccus lacca*, o *Laccifer lacca* e o *Tacchardia lacca*. De preparação simples, a resina dissolve-se em etanol e é de fácil aplicação. Podia ser usada sozinha ou em conjunto com outros materiais, como a cera de abelha [5,13,16,17] e, neste caso, usada como material de preenchimento. Tende a tornar-se quebradiço com o envelhecimento e pode levar ao colapso da zona de união. A cola animal começou a ser utilizada no século XIX e foi uma alternativa de adesivo para cerâmica até meados do século XX. É um adesivo de origem proteica, produzido a partir da hidrólise do colagénio presente na pele de peixes ou mamíferos podendo, no caso destes, serem também utilizados ossos e cascos. Muitas vezes era usada com uma carga, o que lhe conferia a função de preenchimento, ao mesmo tempo em que reduzia a sua contração durante a secagem. Apesar de ser considerado um adesivo forte, a cola animal é muito sensível à humidade e tende a tornar-se quebradiço com o envelhecimento [4,8,13,18].

A partir do final do século XIX foram introduzidos os primeiros adesivos sintéticos [5], com o uso do nitrato de celulose. O desenvolvimento da indústria química aumentou consideravelmente as opções de adesivos disponíveis e vários produtos com diferentes propriedades foram utilizados para unir fragmentos cerâmicos, sobretudo a partir da década de 1950. Para além do nitrato de celulose, produtos como emulsões vinílicas, cianoacrilatos, resinas epoxídicas e resinas acrílicas foram e continuam a ser utilizados

como adesivos no restauro de peças cerâmicas, embora os procedimentos mais atuais privilegiem largamente o uso de resinas acrílicas para este fim. Por ser o grupo de adesivos ainda em uso no presente, os produtos sintéticos serão abordados especificamente mais adiante.

Relativamente aos materiais e técnicas adotados para o preenchimento de lacunas em objetos cerâmicos, para além das misturas de adesivos e cargas, conforme mencionado anteriormente, destacam-se ainda algumas metodologias utilizadas no passado. A primeira delas é o uso de fragmentos não pertencentes ao objeto, prática comum desde o século VI a.C. e utilizada até ao século passado [6,8]. Estes fragmentos podiam ser provenientes de outras peças ou produzidos especificamente para este fim, com as técnicas tradicionais de produção cerâmica. Podiam ser fixados na zona de lacuna através da união mecânica, ou com recurso a massas de preenchimento ou adesivos. O encaixe podia ser feito à custa de ajustes mecânicos - cortes e desgastes -, tanto no fragmento a ser encaixado, quanto no suporte original. Normalmente, este tipo de preenchimento recebia integração cromática mimética e, por esta razão, estes fragmentos são muitas vezes difíceis de identificar à vista desarmada [5,8].

De entre os materiais inorgânicos utilizados em intervenções de objetos cerâmicos está o cimento. Apesar de não ser conhecido o início desta prática, este material é comum em restauros realizados entre finais do século XVIII e meados do século XX. O cimento moderno, conhecido como cimento de *Portland* é uma mistura de aluminossilicatos e carbonato de cálcio, calcinados e moídos [13]. Para a sua preparação, o pó de cimento é misturado com água e, quando ganha presa, torna-se um material muito duro e resistente à humidade. Por esta razão, foi mais usado como reforço ou enchimento de peças de grandes dimensões, sobretudo quando colocadas em ambientes exteriores, para garantir a estabilidade do objeto [8,13]. O seu uso tem, contudo algumas desvantagens como a migração de sais solúveis para o interior da chacota e o facto de poder originar danos físicos nas peças, decorrente do peso do material [8]. Outros materiais inorgânicos são usados desde a Antiguidade no restauro de objetos cerâmicos e estão ainda hoje entre aqueles mais utilizados, sobretudo para o preenchimento de lacunas, como é o caso do gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), das argamassas de cal ( $\text{CaOH}$ ) e outros produtos a base de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Cargas como talco ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ), pó de pedra<sup>1</sup> e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) foram, e ainda continuam a ser, misturadas com resinas sintéticas e usadas como material de preenchimento, principalmente de lacunas de pequenas dimensões. Resinas sintéticas como as resinas de poliéster foram também largamente aplicadas no preenchimento de lacunas ao longo do século XX. Os materiais ainda utilizados para preenchimento serão tratados com mais detalhe mais adiante neste trabalho.

## 2. Metodologia

Este trabalho foi realizado em três etapas principais:

- a) *Levantamento dos materiais de restauro utilizados nos museus e recolha de amostras;*
- b) *Caracterização das amostras e análise dos dados obtidos;*
- c) *Definição dos critérios para organização da informação a ser disponibilizada numa base de dados.*

---

<sup>1</sup> Há diversos tipos de produtos no mercado. Como referência, em Portugal, a empresa *Cimpor* identifica *pó de pedra* como *agregado fino de calcário* ou *agregado fino de granito*, consoante a região de proveniência da rocha. Disponível em: [http://www.cimpor-portugal.pt/produtos\\_artigo.aspx?lang=pt&id\\_object=823&id\\_gama=12](http://www.cimpor-portugal.pt/produtos_artigo.aspx?lang=pt&id_object=823&id_gama=12) (Acedido em Setembro de 2016)

a) Foram selecionados quatro museus portugueses com coleções de cerâmica arqueológica e laboratório de conservação e restauro: *Ecomuseu Municipal do Seixal* (EMS), Seixal; *Museu Monográfico de Conímbriga* (MMC), Condeixa-a-Nova; *Museu D. Diogo de Sousa* (MDDS), Braga; *Museu Nacional de Arqueologia* (MNA), Lisboa. À exceção do MDDS, o levantamento das metodologias de restauro aplicadas às cerâmicas arqueológicas e adotadas por cada instituição ao longo do tempo foi realizado através da consulta das fichas de tratamento, a partir da década de 1970, tendo sido registadas apenas as informações relativas à união de fragmentos e à integração volumétrica. Desta forma, foi possível estabelecer uma cronologia dos adesivos e materiais de preenchimento utilizados nestes museus nos últimos 45 anos<sup>2</sup>. No MDDS este levantamento foi gentilmente realizado pela equipa do Museu, em que as metodologias foram descritas, porém não foi possível determinar o período de tempo em que foram aplicadas. O foco principal deste levantamento foi a informação documentada nas fichas de tratamento. Apesar disto, algumas das informações sobre os procedimentos, as escolhas de materiais e curiosidades sobre o restauro de objetos cerâmicos neste período, decorrentes das conversas e/ou email, possam ilustrar alguns capítulos deste trabalho.

A partir deste levantamento foram selecionados os objetos para amostragem dos materiais aplicados, tendo como critérios de seleção, sempre que possível, todos os produtos indicados nas fichas de tratamento como adesivos ou material de preenchimento. Procurou-se recolher três amostras de cada material, distribuídas ao longo do período de utilização, de acordo com a possibilidade de amostrar sem oferecer risco para o objeto. Em alguns casos, foram recolhidas amostras em peças, das quais não há especificação do produto aplicado, para posterior comparação dos resultados. No MNA as amostras recolhidas em peças foram estudadas no âmbito da dissertação de mestrado da aluna Raquel Emiliano, em 2015, onde os resultados poderão ser consultados [19]. Em todas as instituições foram ainda recolhidas amostras dos produtos comerciais mantidos nos laboratórios, em embalagens originais seladas ou abertas, ou em recipientes de armazenamento.

Para a recolha das amostras, todas as peças selecionadas foram previamente observadas sob luz UV e fotografadas. As amostras foram recolhidas sob lupa, quando possível, sempre com o auxílio de bisturi e armazenadas em lâminas de vidro ou *ependorfs*. No caso dos produtos comerciais que requeriam preparação (como resinas epoxídicas ou de poliéster), antes da análise as amostras foram preparadas conforme as instruções do fabricante ou as indicações fornecidas pelos conservadores.

Para auxiliar na análise dos resultados foram também preparadas e analisadas amostras de alguns reagentes puros que poderão estar presentes nos produtos comerciais.

b) Os materiais foram caracterizados por observação visual quanto à cor, dureza e coesão. O uso de equipamentos para a medição de cor ou dureza foi descartado porque, quando aplicados nas peças, muitas vezes, os produtos estão no interior de fraturas e são, por isso, de difícil acesso. Todas as amostras recolhidas, incluindo as dos produtos comerciais, foram observadas em microscópio óptico, em luz normal e UV. A caracterização química foi feita por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância (FTIR-ATR). As especificações dos equipamentos utilizados, as condições de análise e a preparação das amostras estão disponíveis no Anexo 1.

---

<sup>2</sup> O período de tempo indicado é uma referência, pois existem lacunas de informação, conforme dados apresentados no próximo capítulo (figuras 1 e 2).

c) Os dados resultantes deste estudo serão organizados numa base de dados a desenvolver em conjunto com uma equipa informática. Desta forma, nesta primeira fase, definiu-se qual a informação que deverá ser armazenada, bem como o seu nível de detalhe. Esta etapa é fundamental para a futura definição dos campos das tabelas da base de dados, as suas relações e tipos de pesquisa.

### **3. Levantamento dos materiais e técnicas de conservação e restauro aplicados em coleções de cerâmica arqueológica em Museus Portugueses**

O levantamento das informações registadas nas fichas de laboratório dos museus portugueses anteriormente referidos, confirma alguma mudança de abordagem dos profissionais da área, ao longo dos últimos 45 anos, no que se refere à descrição das intervenções. Nas três instituições em que estas fichas foram consultadas, é possível afirmar que a informação sobre o tratamento aplicado era muito menos detalhada, sobretudo nas décadas de 1970 e 1980. Naquele período, era rara a especificação do tipo de material utilizado. O volume de fichas de laboratório de peças cerâmicas também é muito menor do que aquele registado para tratamentos realizados a partir dos anos 2000, o que não significa, necessariamente, que houve menos intervenções naquele período. O caso mais ilustrativo desta situação é o do MMC. Durante as campanhas de escavação ocorridas na primeira metade do século XX foi levantado um grande volume de fragmentos cerâmicos, porém, nos registos de laboratório não há fichas referentes ao tratamento destes objetos. De acordo com o conservador, uma das hipóteses para este desfasamento de informação está relacionada, justamente, com a quantidade de fragmentos que passaram pelo laboratório neste período. No EMS, há uma lacuna de informação referente às fichas de laboratório entre os anos de 1993 e 2000, devido a problemas com a deslocalização e a instalação dos arquivos, não sendo possível localizar estes registos<sup>3</sup>. Com o decorrer dos anos, houve um aumento gradual no número de fichas de tratamento registadas, mas na maioria das vezes, o volume deste registo está diretamente relacionado com as exposições programadas, o que justifica um intenso número de fichas associadas a um determinado ano, por exemplo.

A partir da década de 1990 começa a ser mais comum a especificação do material utilizado, embora, muitas vezes, sem mencionar as proporções da mistura ou mesmo as marcas de todos os produtos utilizados, os quais, quando referidos, o são pelos seus nomes comuns. O grau de detalhe da informação é variado, mas as fichas mais recentes tendem a ser mais completas, incluindo a indicação de marcas, do método de preparação e de aplicação, sobretudo dos adesivos. A exceção são as fichas do MMC, cujas informações mais atualizadas, sobre os tratamentos realizados nos últimos cinco anos, não estão disponíveis, razão pela qual, esta informação não consta nos resultados apresentados.

Para a compreensão dos resultados obtidos através deste levantamento é importante destacar ainda que o laboratório de conservação e restauro do MMC foi fundado em 1962 e, durante mais de 25 anos, foi um importante laboratório especializado no restauro de artefactos arqueológicos, responsável também pela formação de muitos dos profissionais ainda em atividade. Tal facto reflete-se nas metodologias adotadas, principalmente nos restauros realizados até a década de 1990.

---

<sup>3</sup> Fonte de informação: MMC e EMS (comunicação pessoal).

### 3.1. Adesivos

Quanto aos adesivos, este levantamento aponta uma maior variedade de produtos utilizados entre as décadas de 1970 e finais de 1990, embora tenha prevalecido o uso de dois tipos de resinas sintéticas - as epoxídicas e as acrílicas. A figura 1 apresenta as principais famílias de adesivos utilizados, o grupo dos outros adesivos usados com menor frequência e as indicações de união de fragmento sem referência do produto, de acordo com

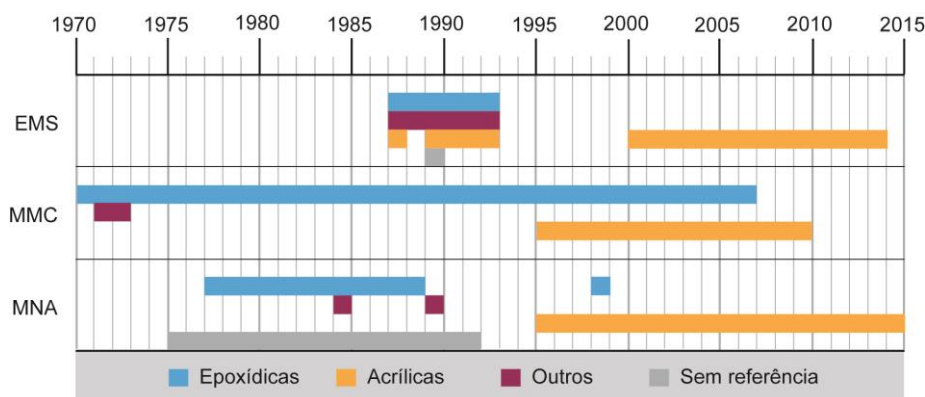


Fig. 1: Período de utilização dos tipos de adesivos indicados nas fichas de laboratório consultadas.

o período em que foram indicados. Relativamente às metodologias e materiais aplicados nas intervenções é possível perceber também, que nas três instituições portuguesas em que o levantamento foi realizado através da consulta das fichas de tratamento, a partir de meados da década de

1990 passou-se a privilegiar o uso das resinas acrílicas para união de fragmentos cerâmicos. A tabela 1 apresenta as principais marcas ou designações dos produtos, tal como surgem referidas nas fichas de tratamento consultadas (EMS, MMC, MNA) e aquelas indicadas pela equipa do MDSS.

Tabela 1: Adesivos referidos nas fichas de laboratório consultadas no EMS, no MMC e no MNA e indicados pela equipa do MDSS.

Museu	Adesivos			Total de fichas consultadas	Total de fichas com referência a união de fraturas
	Epoxídicos	Acrílicos	Outros		
EMS	Araldite; Araldite Rapid; Devcon 5 min	Paraloid B44*; Paraloid B72; Plextol	Cola de contato ; PVAc; UHU Contact; UHU Hart	836	756
MDSS	Devcon 2Ton; Devcon 5 min	Paraloid B72; Plexigum N80	Cianoacrilatos (várias marcas)	-	-
MMC	Araldite; Araldite AY103+HY956; Devcon 5 min	Paraloid B72	Cola branca	539	440
MNA	Araldite; Devcon 5 min	Paraloid B44; Paraloid B72; Plexigum N80; Technovit 5071**	cianoacrilato (Cyanolit); Poli(acetato de vinilo); UHU Hart	1351	1251

\*Peças tratadas pelo MNA; \*\* Como reforço de união de fratura

Dos adesivos epoxídicos indicados, prevalece a marca *Devcon® 5 min*, utilizada por todos os museus. Este foi o adesivo mais referido nas fichas do MMC e, nos outros museus, a sua indicação é mais esporádica. Já a resina epoxídica *Araldite®*, na maioria das vezes, é referida sem especificação do tipo de produto, tendo sido citadas apenas duas especificações para adesivos usados em união de fratura, conforme apresentado na tabela 1, porém em um número muito reduzido de fichas. A opção pelo uso de resinas epoxídicas está relacionada com a força do adesivo e com o seu tempo de cura. Por ser um tipo de adesivo forte eram preferencialmente utilizadas para a união de fragmentos em peças de grandes dimensões. O tempo de cura influenciava diretamente o tempo de trabalho, tendo sido privilegiado o uso

dos adesivos de cura rápida, ainda que outros tipos de resinas com tempos de cura mais lentos pudessem ser utilizadas em casos mais complexos<sup>4</sup>. Atualmente, a aplicação de adesivos epoxídicos é mais rara nos museus estudados. O seu uso recente para união de fragmentos foi registado apenas no MMC. Nas outras instituições, o seu uso atual está associado à fixação de suportes metálicos internos, para a sustentação de fragmentos muito pesados<sup>5</sup>. Na maioria das vezes, as fichas referem a consolidação dos fragmentos antes da sua união.

Relativamente às resinas acrílicas, as mais citadas nas fichas de laboratório são o *Paraloid® B72 (PB72)* e o *Paraloid® B44 (PB44)*. O *Plexigum N80* foi bastante utilizado nos anos 1990, como produto substituto do *PB72* que, na altura, estava em falta no mercado português<sup>4</sup>. O *PB72* é o principal adesivo utilizado no EMS e no MDDS, mas também é referido como adesivo nas fichas do MNA e do MMC, nestes casos, com menos frequência. A indicação de preparação mais comum é a dissolução da resina em acetona a 40% (p/V). Nas fichas de laboratório do MMC também é referida a percentagem de 50% (p/V) em acetona. Além deste, são citados como solventes o etanol (MMC, MNA e MDDS) e o 1,1,1-tricloroetano (MDDS). O *PB44* é o adesivo mais aplicado no MNA, sendo o único a utilizá-lo como principal produto para união de fragmentos. Nas outras instituições, quando mencionado em fichas, aparece relacionado com serviços de restauro prestados pelo MNA a estas instituições. A opção pelo seu uso está relacionada com a sua estabilidade, reversibilidade e também com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )<sup>6</sup> do *PB44* (60°C) ser mais elevada do que a  $T_g$  do *PB72* (40°C)<sup>7</sup>. Algumas metodologias de preparação são descritas nas fichas de tratamento, sendo bastante comum tanto a dissolução do *PB44* a 40% em acetona ou numa mistura acetona-etanol (4:1). Atualmente é preparado a 30% numa mistura acetona-etanol (5:3). Quando dissolvido nesta mistura, a evaporação torna-se um pouco mais lenta, o que permite maiores ajustes durante a colagem dos fragmentos. A concentração utilizada depende de fatores como o tipo de fratura e da união a ser efetuada e das características do substrato<sup>7</sup>. No MNA foi utilizada ainda a resina acrílica *Technovit® 5071* para reforço de união da fratura.

Os outros adesivos indicados nas fichas de tratamento aparecem, sobretudo, naquelas mais antigas e são muito pouco frequentes (tabela 1). De entre este conjunto de produtos pouco referidos em fichas destacam-se o PVAc e o nitrato de celulose.

### 3.2. Materiais de Preenchimento

Este levantamento aponta quatro grupos principais de metodologias e materiais utilizados para a integração volumétrica em peças cerâmicas. A escolha do método está relacionada tanto com as necessidades do objeto, quanto com a prática de trabalho do conservador. Em geral, materiais como o sulfato de cálcio e a resina de poliéster são utilizados para preenchimentos de lacunas de maiores dimensões ou preenchimentos estruturais. As cargas inorgânicas (tabela 2) são misturadas com resinas sintéticas e usadas para os preenchimentos de pequenas lacunas e/ou linhas de fratura. Esta metodologia é utilizada pelo

---

<sup>4</sup> Informação obtida em conversas com os conservadores dos museus durante o período de consulta das fichas e recolha das amostras.

<sup>5</sup> Fonte de informação: fichas de laboratório.

<sup>6</sup> Fichas técnicas Rohm and Haas: *Paraloid™ B-44 100% Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin* e *Paraloid™ B-72 100%* [http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid\\_b/paraloid\\_b44/tds/paraloid\\_b-44\\_100\\_pct.pdf](http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b44/tds/paraloid_b-44_100_pct.pdf) [http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid\\_b/paraloid\\_b-72\\_100\\_pct/tds/paraloid\\_b-72\\_100\\_pct.pdf](http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b-72_100_pct/tds/paraloid_b-72_100_pct.pdf) (Acedidos em Fevereiro de 2016).

<sup>7</sup> Fonte de informação: MNA (comunicação pessoal).

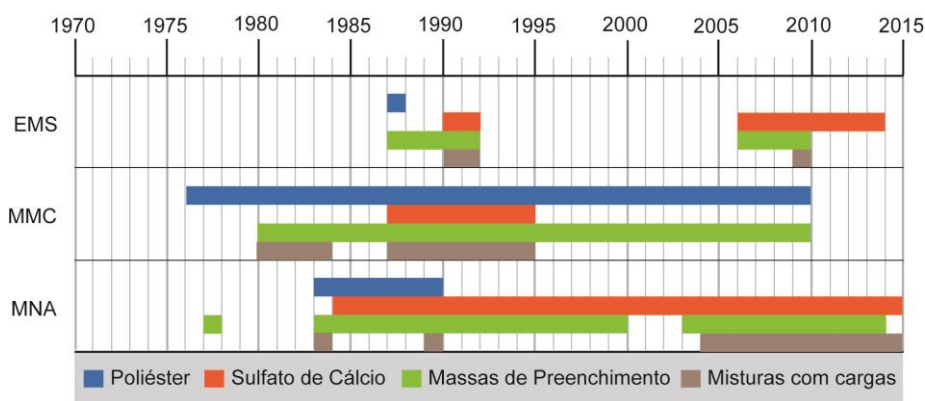


Fig. 2: Período de utilização dos tipos de materiais de preenchimento indicados nas fichas de laboratório consultadas.

mento de preenchimentos mais extensos. A figura 2 apresenta os principais grupos de materiais utilizados para preenchimentos, referidos nas fichas consultadas, de acordo com o período de utilização. É possível perceber que entre as décadas de 1980 e 1990 os materiais adotados pelas três instituições eram mais semelhantes e, a partir deste período, o sulfato de cálcio passou a ser o principal material utilizado para integração volumétrica no EMS e MNA. A tabela 2 apresenta os principais produtos utilizados para preenchimentos em cerâmica arqueológica, tal como indicados nas fichas de tratamento consultadas (EMS, MMC e MNA) e aqueles indicados pela equipa do MDDS.

Tabela 2: Materiais de preenchimento referidos nas fichas de laboratório consultadas no EMS, no MMC e no MNA e indicadas pela equipa do MDDS.

Museu	Preenchimentos				Total de fichas consultadas	Total de fichas com referência a preenchimento
	Resina de Poliéster	Sulfato de Cálcio	Cargas	Massas de preenchimento		
EMS	Sintolit	Gesso; gesso de dentista; gesso de dentista Kromotipo IV*	Areia fina; pó de talco	China Clay; Hantek; pasta de modelar; pasta de papel; Yarmi; Zac	836	230
MDDS	Sintolit; mistura (Sintolit+pasta Darwi)	Gesso estuque; gesso de dentista; mistura (gesso estuque + gesso dentista)	-	Pasta Darwi	-	-
MMC	Airocoll; resina de poliéster; Sintolit	Gesso; gesso cerâmico; gesso de dentista	Aerosil; cimento branco; pó de pedra; talco	DAS; Barro sintético; pasta juta	539	469
MNA	Resina de poliéster; Sintolit	Gesso; gesso cola; gesso dental; gesso de dentista Kromotipo IV	Aerosil; microesfera de vidro; <i>micro balloons</i> ; sílica	Aguaplast; barro sintético; DAS; Plasmolegno; Plastibo; Pollyfilla	1351	660

\* Peças tratadas pelo MNA

No que se refere aos preenchimentos feitos com resina de poliéster, três métodos distintos foram utilizados pelos museus estudados. O preenchimento poderia ser feito apenas com a resina de poliéster (Fig 2, A), em geral misturada com uma carga inorgânica, como pó de pedra ou talco, com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades e facilitar o acabamento. Apesar disso, era comum que a integração cromática não apresentasse um resultado muito satisfatório. Desta forma, as massas de preenchimento passaram a fazer parte do método. O mais tradicional, adotado pelo MMC, é fazer uma estrutura em resina de poliéster, conhecida como “alma” e, após a cura, esta é revestida por camadas sucessivas

de massas de preenchimento, que garantem uma melhor integração cromática (Fig.2, B). Entretanto, como era comum que este revestimento perdesse a adesão à “alma” de poliéster, um terceiro método foi desenvolvido pelo conservador do MDDS com o objetivo de solucionar esta questão. Neste caso, a massa de preenchimento é misturada com a resina de poliéster, em proporções iguais, no momento em que esta é preparada com o endurecedor, o que possibilita uma melhor adesão do revestimento, um melhor acabamento e integração cromática (Fig.2, C). De acordo com os conservadores, o uso das resinas de poliéster para preenchimento está associado à alta resistência mecânica deste material<sup>8</sup>. Duas marcas de poliéster são indicadas nas fichas consultadas, sendo a mais referida a resina de poliéster *Sintolit*<sup>®</sup>, seguida da marca *Airocoll*<sup>®</sup> FL.

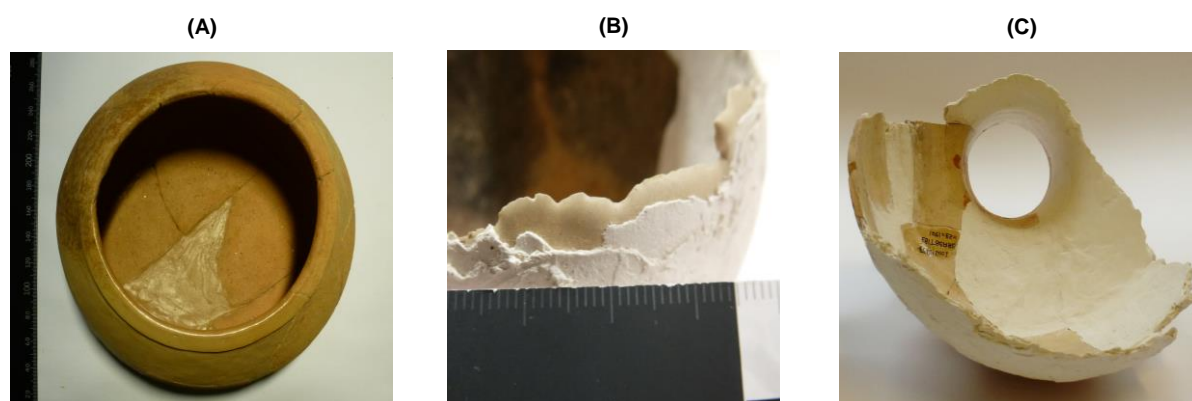


Fig. 3: (A) Taça de cerâmica comum – EMS, QtR774 - resina de poliéster e integração cromática. (B) Potinho de cerâmica comum – MDDS, 1992.0873 – “alma” em resina de poliéster, revestido com massa de preenchimento. (C) Bilha de cerâmica Bracarense – MDDS, 2002.0259 – mistura de resina de poliéster e massa de modelar.

O sulfato de cálcio é usado em todas as instituições. O tipo de produto mais utilizado é o gesso de dentista, apesar de ser bastante frequente a referência *gesso*, sem outra indicação. Apenas em fichas do MNA a marca utilizada foi referida, a partir de 2001. No EMS era comum misturar o adesivo acrílico *Plextol* ao gesso, com o objetivo de aumentar sua resistência<sup>8</sup>. Não há um protocolo para a preparação do gesso, sendo a proporção pó-água geralmente definida de acordo com a experiência do conservador.

As informações mais dispersas são referentes aos materiais utilizados para o preenchimento de pequenas lacunas e acabamento. A variedade de termos usados para sua indicação reflete a variedade de produtos disponíveis no mercado para este fim. Os mais frequentes são *barro plástico*, *barro sintético*, *pasta de modelar* e *pasta de papel*. No MDDS e no MNA as marcas utilizadas, geralmente, são indicadas. As mais referidas são a massa de preenchimento *Darwi*<sup>®</sup> e a *Aguaplast*<sup>®</sup>, respectivamente. A massa de modelar da marca *DAS*<sup>®</sup>, apesar de não ser referida com muita frequência nas fichas de laboratório, é o produto mais utilizado pelo MMC<sup>8</sup>. Nas fichas do EMS, as marcas usadas só estão indicadas naquelas da década de 1980. Nas demais, raramente é especificado. A maior parte dos produtos utilizados está pronta a usar, mas também existem marcas de produtos em pó, cuja preparação é feita com a mistura do produto em água, à semelhança da preparação do sulfato de cálcio.

<sup>8</sup> Informação: EMS, MDDS e MMC (comunicação pessoal).

#### 4. Caracterização dos materiais de restauro

As amostras caracterizadas podem ser divididas em dois grupos: produtos aplicados nas peças e produtos comerciais mantidos nos laboratórios ou adquiridos para este estudo. Apesar de as marcas referidas nas fichas de tratamento serem relativamente limitadas, nos laboratórios a gama de produtos disponíveis é mais alargada. Para a caracterização das amostras comerciais é importante ter em atenção que, na maioria das vezes, a composição exata dos produtos não é disponibilizada, devido aos segredos de indústria. Além disso, algumas marcas estão descontinuadas ou mudaram de nome e/ou fabricante, o que dificulta a recolha de informação sobre o produto. É importante ainda destacar que muitos deles já estão envelhecidos e podem ter as suas características alteradas, o que dificulta a análise de alguns resultados. Relativamente às amostras recolhidas em peças deve ter-se em atenção que nem sempre o material indicado nas fichas correspondeu aos resultados obtidos, porque a mesma peça pode conter materiais de restauro de várias intervenções distintas e, em alguns casos é difícil diferenciá-los apenas por observação visual. Além disso, muitas vezes, as amostras recolhidas trouxeram resíduos do substrato ou dos materiais de acabamento, o que também influenciou alguns dos resultados.

##### 4.1. Adesivos

Adesivo é o material que, quando aplicado entre duas superfícies é capaz de mantê-las unidas e resiste à sua separação [20]. Existem muitos tipos de produtos usados como adesivos em conservação e restauro. A seguir, apresenta-se a caracterização dos principais materiais utilizados para união de fragmentos de cerâmica arqueológica, nos museus portugueses estudados.

##### 4.1.1. Resinas Acrílicas

Os produtos acrílicos começaram a ser desenvolvidos a partir da década de 1930 e, desde o início, figuram entre aqueles utilizados em conservação e restauro [21,22]. As principais resinas acrílicas usadas como adesivos são termoplásticas, produzidas a partir de dois grupos de monómeros, os acrilatos e os metacrilatos (Fig.4) [18,21–24]. Os adesivos acrílicos podem ser homopolímeros ou copolímeros, em que o grupo substituinte da cadeia lateral (R), também assume um papel fundamental no tipo de adesivo e nas suas características [25]. No âmbito deste estudo, as principais resinas acrílicas utilizadas para união de fragmentos cerâmicos são copolímeros, cujos grupos substituintes (R) podem ser um grupo metilo ou etilo. Os adesivos acrílicos são considerados flexíveis ou semi-flexíveis, de força moderada, solúveis em acetona e tem boa resistência ao amarelecimento. Entretanto, alguns produtos podem ter o tempo de secagem demasiado longo e a  $T_g$  pode ser um fator limitante para a sua aplicação. Além disso, algumas resinas tendem a enrijecer com o envelhecimento [21,26,27].

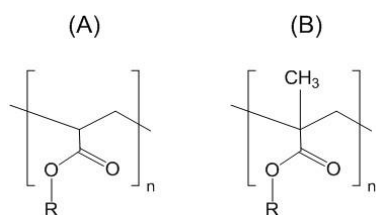


Fig. 4: Unidades dos monómeros acrílicos: acrilato (A) e metacrilato (B).

Apesar da variedade de produtos acrílicos comerciais disponíveis nos laboratórios, apenas cinco foram efetivamente citados nas fichas de tratamento como materiais usados para a união de fragmentos cerâmicos (Fig.5). Os principais adesivos referidos são os copolímeros acrílicos poli(metacrilato de etilo-co-acrilato de metilo), P(EMA-MA), e o poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de etilo), P(MMA-EA), sendo os produtos comerciais *PB72* e *PB44* os mais utilizados, respetivamente (Fig.5). A resina acrílica *Technovit®5071* (Anexos 5 e 6), é um produto bicomponente, de formulação mais complexa e cura rápida,

em que o homopolímero poli(metacrilato de metilo), P(MMA), é o principal componente da resina (pó) e o catalisador (líquido), geralmente é composto por um iniciador redox [20].

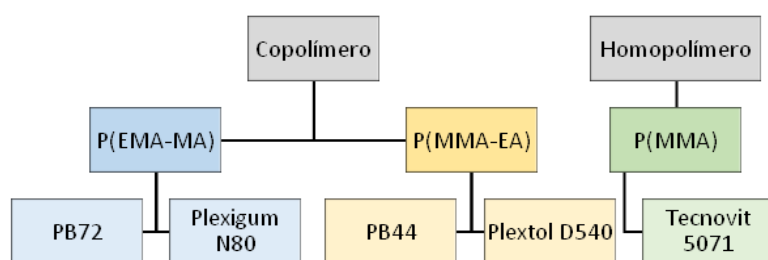


Fig. 5: Adesivos acrílicos referidos nas fichas de tratamento dos museus portugueses estudados, de acordo com o principal componente.

Relativamente aos produtos comerciais PB72 e Plexigum N80 foram recolhidas e analisadas um total de nove amostras de produtos granulares ou em grão fino (Anexo 3). Além destes, também foi analisado o copolímero P(EMA-MA) produzido pelo laboratório Sigma-Aldrich, para comparação dos resultados. As resinas acrílicas granulares

apresentaram espectros correspondentes àquele de referência do copolímero P(EMA-MA), Sigma-Aldrich e estão de acordo com os valores de vibrações encontrados na literatura, com as bandas de distensão C-H entre 2985 e 2953  $\text{cm}^{-1}$ , a distensão C=O a 1722  $\text{cm}^{-1}$ , as vibrações de distensão C-O a 1234  $\text{cm}^{-1}$  e a 1023  $\text{cm}^{-1}$  e as vibrações de flexão C-H a 1446, 1386 e 1140  $\text{cm}^{-1}$  [28–35] (Fig. 6 A). As resinas PB72 de grão fino apresentaram ligeiras alterações relativamente ao padrão (Fig.6 B), com diferenças nas intensidades relativas das bandas de distensão C-H (2987 e 2951  $\text{cm}^{-1}$ ) e uma banda a 988  $\text{cm}^{-1}$ , inexistente nos espectros obtidos para as resinas granulares. Além disso, há diferença de intensidade na banda a 1023  $\text{cm}^{-1}$ , referente às vibrações de distensão C-O do grupo éster [30]. Essas diferenças refletem alterações no padrão de vibração molecular dos filmes obtidos a partir das resinas de grão fino, que podem estar relacionadas com diferenças na formulação do produto com esta característica, podendo colocar a hipótese da presença de um co-monomero adicional em baixa concentração.

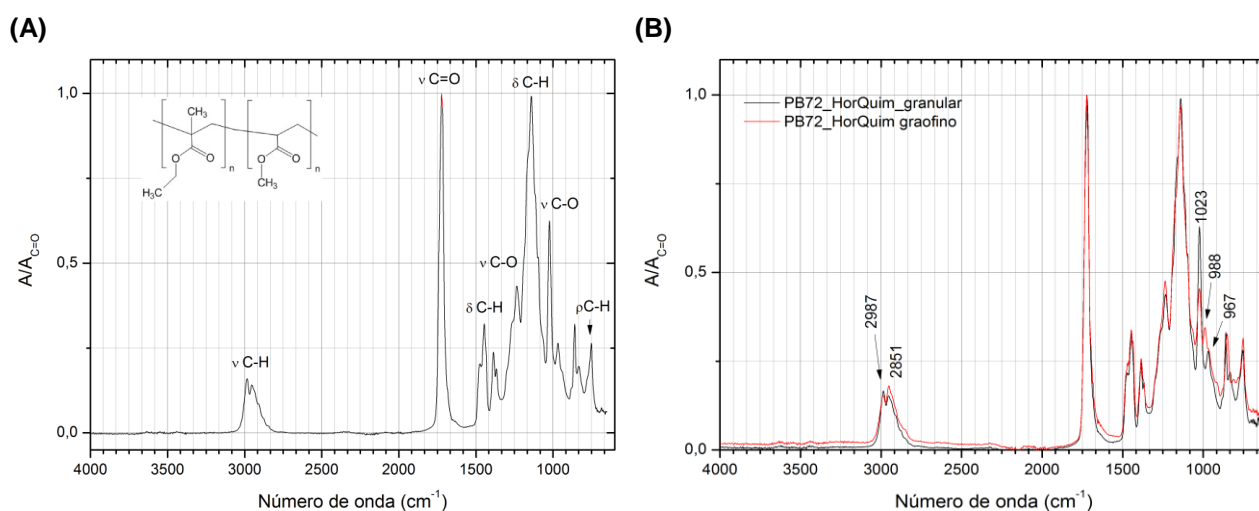


Fig. 6: (A) Espectro referência (FTIR-ATR) do copolímero P(EMA-MA), Sigma-Aldrich. (B) Comparação dos espectros obtidos para duas resinas acrílicas Paraloid® B72, do mesmo distribuidor, porém com granulometria distinta.

O copolímero P(MMA-EA) é o principal componente dos adesivos PB44 e Plexitol D540, porém a proporção dos monómeros é distinta para cada produto. No caso do PB44 prevalece o MMA (70%) [36] e no caso do Plexitol D540 a concentração é proporcional (50%)<sup>9</sup>. Ambos apresentam as bandas

<sup>9</sup> Ficha de segurança: Plexitol®D540 – Kremer Pigmente. [http://www.kremer-pigmente.com/media/files\\_public/76202\\_MSDS.pdf](http://www.kremer-pigmente.com/media/files_public/76202_MSDS.pdf) (Acedido em Junho de 2016)

características de distensão C=O a  $1740\text{ cm}^{-1}$ , a de distensão C-O a  $1236\text{ cm}^{-1}$  e a flexão C-H a  $1141\text{ cm}^{-1}$  [30] na mesma posição. Apesar disso, há diferenças relativas à posição e às intensidades das outras bandas, principalmente a distensão C-H a  $2989\text{ cm}^{-1}$  (*PB44*) e  $2876\text{ cm}^{-1}$  (*Plextol D540*) e a distensão C-O a  $1034\text{ cm}^{-1}$  (Anexo 5). Estas diferenças podem estar relacionadas tanto com o facto de serem adesivos com diferentes proporções dos monómeros, como também com o facto de o primeiro ser uma resina e o segundo, uma dispersão aquosa, o que, neste caso, sugere a possibilidade de um surfactante (Anexo 3).

Visualmente, as amostras preparadas a partir dos produtos comerciais sólidos e da dispersão acrílica não apresentaram alterações perceptíveis de cor, nem das suas características físicas, apesar de muitos deles se encontrarem fora das suas embalagens originais e abertos há vários anos. Os filmes resultantes da dissolução das resinas em acetona (Anexo 1) eram todos transparentes, incolores e não apresentaram fluorescência sob luz UV (Anexo 4).

Quanto às amostras recolhidas em peças, a maioria dos adesivos referidos como acrílicos nas fichas de tratamento eram incolores e transparentes, com a dureza a variar entre o flexível e o quebradiço e também não apresentaram fluorescência sob luz UV (Tabela 3 e Figs.7A e B). No EMS foram recolhidas seis amostras em peças, cujo adesivo indicado era um produto acrílico. Quatro delas apresentaram espectros correspondentes àquele de referência para o produto citado, sendo três amostras de P(EMA-MA) e uma de P(MMA-EA) (Tabela 3). Nas outras duas amostras, os espectros adquiridos não corresponderam àquele de referência das resinas acrílicas, tendo sido identificado um poli(acetato de vinilo) (PVAc) e uma resina epoxídica (Tabela 3). No caso da peça EMS-QtR775, em que o adesivo identificado foi do tipo epoxídico, é importante destacar que a peça possui duas fichas de tratamento, uma de 1992, em que o adesivo indicado é a *Araldite* (sem especificação do tipo) e outra ficha de 2008, em que é mencionada a remoção do restauro anterior e uma nova união de fragmentos feita com *PB44*. Apesar de não indicar exatamente aquilo que foi removido, este resultado confirma que a remoção do restauro anterior não foi completa. No MDDS foram recolhidas três amostras em peças, cujas fichas indicavam adesivos acrílicos (Tabela 3). Efetivamente, as amostras não apresentaram fluorescência sob luz UV e os espectros corresponderam ao copolímero P(EMA-MA). No MMC foram recolhidas seis amostras e nenhuma delas foi identificada como resina acrílica. Estes resultados serão apresentados mais adiante.



Fig. 7: Exemplo da amostragem dos adesivos. (A) MDDS, 1998.0999 – púcaro manual. O ponto vermelho indica o local de recolha da amostra. (B) MDDS, 1998.0999. Amostragem do adesivo indicado em ficha como Plexigum N80.

Tabela 3: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas com adesivos referidos como acrílicos, por comparação dos espectros de FTIR-ATR [28–35].

Proprietário	Ano	Amostra	Características	Material referido	Material identificado	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
EMS	1988	QA10, Cam30/31	Incolor, quebradiça, não fluoresce sob UV	PB72	PVAc	$\nu$ C-H: 2927(w); 2853(w); $\nu$ C=O: 1729(s); $\delta$ C-H: 1434(w); 1370(m); $\nu$ C-O: 1224(s); $\delta$ C-O: 1017(s); 945 (s); $\rho$ C-H: 794 (m).
	2001	QtR803	Incolor, rígida, não fluoresce sob UV	PB72	P(EMA-MA)	$\nu$ C-H: 2984 (w); 2952 (w); $\nu$ C=O: 1722 (s); $\delta$ C-H: 1446 (w); 1386 (w); 1139 (s); $\nu$ C-O: 1234 (m); 1023 (m); $\delta$ C-C: 969 (w); $\rho$ C-H: 859 (w); 753 (w).
		QtR566	Incolor, quebradiça, não fluoresce sob UV	PB72	P(EMA-MA)	$\nu$ C-H: 2986 (w); 2952 (w); $\nu$ C=O: 1724 (s); $\delta$ C-H: 1446 (w); 1387 (w); 1141 (s); $\nu$ C-O: 1234 (m); 1023 (m); $\delta$ C-C: 969 (w); $\rho$ C-H: 859 (w); 753 (w).
	2008	QtR775	Incolor, semirrígida, fluoresce sob UV	PB72	Epoxídica	$\nu$ CH (anel oxí.): 3035; $\nu$ C-H: 2961 (w); 2920 (w); 2868 (w); $\nu$ C=C/ $\delta$ N-H: 1606 (w); 1508 (m); $\delta$ C-H: 1456 (w); 1415 (w); 1360 (w); $\nu$ C-O-C (éster): 1236 (m); 1182 (m); 1101 (m); 1029 (s); $\nu$ C-O-C (anel oxí): 911 (m); 828(m); 755 (w).
		QtR559	Incolor, quebradiço, não fluoresce sob UV	PB72 ou* PB44	P(MMA-EA)	$\nu$ C-H: 2987 (w); 2952 (w); 2846 (w); $\nu$ C=O: 1724 (s); $\delta$ C-H: 1435 (w); 1385 (w); 1142 (s); $\nu$ C-O: 1236 (m); 1019 (w); 988 (w); 911 (w); $\rho$ C-H: 844 (w); 753 (w).
	2011	QtR711	Incolor, rígido, não fluoresce sob UV	PB72	P(EMA-MA)	$\nu$ C-H: 2984 (w); 2954 (w); $\nu$ C=O: 1722 (s); $\delta$ C-H: 1446 (w); 1387 (w); 1139 (s); $\nu$ C-O: 1232 (m); 1023 (m); $\delta$ C-C: 969 (w); $\rho$ C-H: 859 (w); 833 (w); 753 (w).
MDDS	1998	1998.0999	Incolor, rígida, não fluoresce sob UV	Plexigum N80	P(EMA-MA)	$\nu$ C-H: 2984 (w); 2952 (w); $\nu$ C=O: 1720 (s); $\delta$ C-H: 1446 (w); 1387 (w); 1141 (s); $\nu$ C-O: 1234 (m); 1023 (s); $\delta$ C-C: 969 (w); $\rho$ C-H: 859 (w); 831(w); 752 (w).
	2007	2002.0259	Incolor, quebradiça, não fluoresce sob UV	PB72	P(EMA-MA)	$\nu$ C-H: 2986 (w); 2952 (w); $\nu$ C=O: 1720 (s); $\delta$ C-H: 1446 (w); 1387 (w); 1139 (s); $\nu$ C-O: 1232 (m); 1023 (s); $\delta$ C-C: 969 (w); $\rho$ C-H: 859 (w); 753 (w).
	2010	1995.0768	Incolor, quebradiça, não fluoresce sob UV	PB72	P(EMA-MA)	$\nu$ C-H: 2986 (w); 2950 (w); $\nu$ C=O: 1720 (s); $\delta$ C-H: 1444 (m); 1387 (w); 1141 (s); $\nu$ C-O: 1232 (m); 1023 (s); $\delta$ C-C: 969 (w); $\rho$ C-H: 859 (m); 752 (w)

\* Ambos adesivos estavam indicados na ficha de tratamento.

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

#### 4.1.2. Resinas Epoxídicas

As resinas epoxídicas começaram a ser desenvolvidas na década de 1930, mas foi apenas na década de 1950 que passaram a ser comercializadas em maior escala. Desde então, foram bastante utilizadas no restauro de materiais inorgânicos, principalmente para a consolidação de materiais pétreos [37] e para a união de fragmentos cerâmicos e vidros.

As resinas epoxídicas são sistemas bicomponentes, sendo a parte da resina composta por poliéteres com grupos epoxídicos (anel oxirano) e a outra parte composta por um endurecedor, que promove a reação com estes grupos e dá origem ao processo de polimerização por reticulação.

A resina epoxídica mais comum é à base de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) e os endurecedores podem ser de vários tipos, sendo os mais comuns compostos à base de aminas (Fig.8) [18,20,37,38].

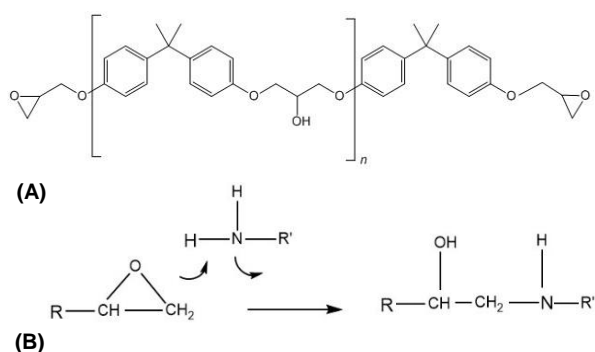


Fig. 8: (A) Estrutura da resina comercial epoxídica mais comum, à base de DGEBA. (B) Reação de reticulação dos grupos epoxídicos com endurecedores à base de amina [18].

Em geral, os adesivos epoxídicos são muito fortes, rígidos e possuem boa adesão a vários tipos de substratos, além de apresentarem uma baixa taxa de contração durante a cura [18]. Porém, são materiais termoendurecíveis e, portanto, insolúveis, sendo adesivos de difícil remoção. Também são propensos à fotodegradação e tendem a amarelecer com o envelhecimento. Muitas vezes, os adesivos epoxídicos são muito mais fortes do que o substrato e podem provocar danos quando aplicados em materiais frágeis [18,39,40]. Existem vários tipos de resinas epoxídicas disponíveis no mercado, com formulações distintas no que diz respeito ao componente principal e endurecedor, o que amplia as opções de produtos com diferentes propriedades e tempos de cura [18,25,41].

Com exceção do EMS, nos outros laboratórios foram recolhidas amostras de produtos comerciais epoxídicos (Anexo 3). Alguns apresentavam sinais visíveis de degradação, sendo a principal alteração o amarelecimento da resina e/ou do endurecedor. A *Araldite*<sup>®</sup> AY103 mais antiga (~20 anos) tinha o endurecedor (*HY956*) cristalizado. O resultado da sua preparação foi um adesivo amarelado e texturado, que não apresentou uma cura completa, permanecendo relativamente pegajoso. Os produtos de cura rápida mantidos em embalagens já abertas apresentaram alteração de cor do endurecedor, o que não foi observado para o produto selado. Apesar disto, quando preparados e aplicados sobre lâmina de vidro, não apresentaram alterações perceptíveis de cor ou de cura, permanecendo incolores (Anexo 4).

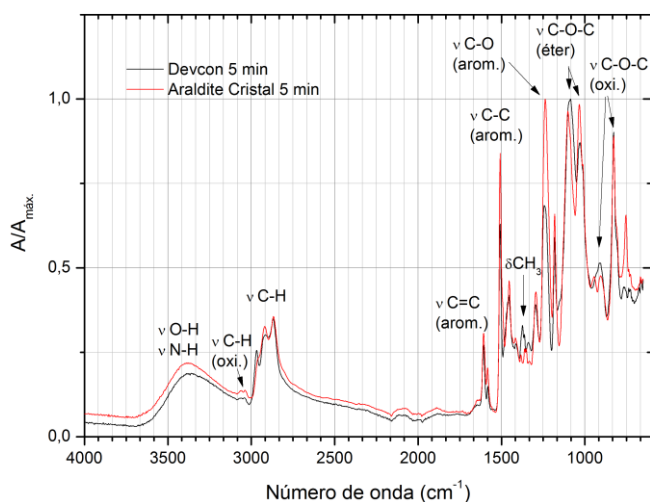


Fig. 9: Comparação dos espectros de FTIR-ATR obtidos para as resinas epoxídicas de cura rápida [41,44,45]. O Devcon 5 min foi recolhido de uma embalagem selada. A Araldite Cristal 5 min foi recolhida de uma embalagem original aberta.

As vibrações no infravermelho obtidas para a *Araldite*<sup>®</sup> AY103 corresponderam aos valores apresentados na literatura (Anexos 5 e 6) para resinas epoxídicas envelhecidas, sendo a presença da banda C=O a  $1725\text{ cm}^{-1}$  um dos indicadores de degradação por cisão, possivelmente decorrentes de processos de oxidação [42]. As intensidades relativas das bandas e as demais diferenças no posicionamento de algumas delas podem estar associadas tanto ao envelhecimento do adesivo e às condições de degradação do produto, como também ao tipo de endurecedor utilizado e a sua proporção relativamente à resina [42,43].

Os produtos de cura rápida, de marcas distintas, apresentaram espectros com a maioria das bandas coincidentes, inclusive a forte absorção a  $1508\text{ cm}^{-1}$  e a banda mais fraca a  $1607\text{ cm}^{-1}$ , características de produtos a base de DGEBA [28], além da absorção na zona dos  $3040\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações C-H do anel oxirano [41]. Porém, os espectros apresentam algumas diferenças, sobretudo na zona da impressão digital (Fig. 9). As bandas na zona dos  $1380\text{ cm}^{-1}$ , mais definidas no espectro do Devcon<sup>®</sup> 5 min, são características da flexão simétrica de grupos CH<sub>3</sub>, enquanto que a banda a  $1243\text{ cm}^{-1}$ , mais intensa no espectro da Araldite<sup>®</sup> Cristal 5 min, é atribuída à distensão C-O (arom.) [44]. A banda a  $911\text{ cm}^{-1}$  é característica do grupo epoxídico, associada às deformações do anel oxirano [41,44,45]. Já a banda a  $754\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de balanço (*rocking*) de grupos CH<sub>2</sub> [41], ambas mais definidas no espectro da Araldite<sup>®</sup> Cristal 5 min. As bandas entre os  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações C-O-C (éter) e tem as intensidades relativas menos proporcionais

no espectro do adesivo *Devcon® 5 min* [41]. Conforme acima referido, estas alterações podem estar relacionadas com diferentes formulações de endurecedores ou com a proporção resina/endurecedor, uma vez que ambos os produtos têm como principal componente da resina DGEBA.

Relativamente às amostras recolhidas em peças, a maioria foi referida com a indicação da marca (Tabela 4). No caso das amostras do EMS, todas foram identificadas como resinas epoxídicas. Já as amostras do MDDS apresentaram espectros mais complexos. Das três amostras analisadas, duas delas apresentam um espectro correspondente ao de um adesivo epoxídico, apesar de não ser possível especificar o produto. A amostra MDDS-1991.1287 apresentou um espectro não correspondente a nenhum dos produtos epoxídicos comerciais analisados. No MMC nenhuma das amostras de adesivos recolhidas correspondem a espectros de resinas epoxídicas.

Tabela 4: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas, com adesivos referidos como epoxídicos, por comparação dos espectros de FTIR-ATR [28,30,31,42–46].

Proprietário	Ano	Amostra	Características	Material referido	Material identificado	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
EMS	1992	QtR483	Branco opaco, brilhante, muito rígido. Floresce sob UV	Araldite Rapid	Adesivo epoxídico	$\nu$ O-H/ $\nu$ N-H: 3510-3179 (w); $\nu$ C-H (oxi.): 3043 (w); $\nu$ C-H: 2921 (w); 2869 (w); $\nu$ C=O: 1724 (w); $\nu$ C=C (arom.): 1607 (w); $\nu$ C-C (arom.): 1508 (m); $\delta$ C-H: 1384 (w); $\nu$ C-O (arom.): 1294 (w); 1236 (m); $\nu$ C-O: 1182 (m); 1083 (m); 1014 (s); $\nu$ C-O (oxi.): 912 (m); 828(m); $\rho$ C-H: 755 (w).
		QtR730	Amarelo claro, brilhante, muito rígida. Floresce sob UV	Araldite Rapid	Adesivo epoxídico	$\nu$ O-H/ $\nu$ N-H: 3510-3178 (w); $\nu$ C-H (oxi.): 3040 (w); $\nu$ C-H: 2963 (w); 2923 (w); 2869 (w); $\nu$ C=C (arom.): 1607 (w); $\nu$ C-C (arom.): 1507 (s); $\delta$ C-H: 1384 (w); $\nu$ C-O (arom.): 1294 (w); 1235 (s); $\nu$ C-O: 1182 (s); 1103 (s); 1033 (s); $\nu$ CO (oxi.): 912 (m); 827 (s); $\rho$ C-H: 756 (w).
		QtR775	Branco opaco, brilhante, rígido. Floresce sob UV	Araldite	Adesivo epoxídico	$\nu$ O-H/ $\nu$ N-H: 3512-3185 (w); $\nu$ C-H (oxi.): 3038 (w); $\nu$ C-H: 2961 (w); 2919 (w); 2870 (w); $\nu$ C=C (arom.): 1607 (w); $\nu$ C-C (arom.): 1508 (m); $\delta$ C-H: 1384 (w); 1362 (w); $\nu$ C-O (arom.): 1294 (w); 1235 (s); $\nu$ C-O: 1182 (m); 1102 (s); 1084 (s); 1011(s); $\nu$ CO (oxi.): 912 (m); 827 (s); $\rho$ C-H: 756 (w).
	1979 / 1980	1991.1287	Amarelo claro, rígido. Floresce sob UV	Devcon 5 min	Poliéster (?)	Silicato: 3711 (w); $\nu$ C-H (oxi.): 3031 (w); $\nu$ C-H:2984 (w); 2941 (w); $\nu$ C=O: 1716 (m); $\nu$ C=C (arom.): 1601 (w); 1582 (w); $\delta$ C-H 1494 (w); 1454 (w); 1393 (w); $\nu$ C-O-C: 1257 (m); 1113 (s); 1063 (s); 1017 (s); 984 (s); 950 (s); 923 (m); $\nu$ C-O: 875 (m); $\rho$ C-H: 742 (m); 700 (m)
MDDS	1980 (?)	1991.1454	Amarelo claro, rígido. Floresce sob UV	Devcon 5 min	Adesivo epoxídico	$\nu$ O-H/ $\nu$ N-H: 3524-3188 (w); $\nu$ C-H (oxi.): 3035 (w); $\nu$ C-H: 2960 (w); 2924 (w); 2870 (w); $\nu$ C=O: 1717 (w); $\nu$ C=C (arom.): 1607 (w); $\nu$ C-C (arom.): 1508 (s); $\delta$ C-H: 1383 (w); 1362 (w); $\nu$ C-O-C: 1293 (w); 1233 (s); $\nu$ C-O: 1181 (s); 1103 (s); 1083 (s); 1035 (s); $\nu$ C-O (oxi): 936 (m); 826 (s); $\rho$ C-H: 765 (w)
	1980 / 1990	2015.5218	Amarelo acastanhado, rígido. Floresce sob UV	(?)	Adesivo epoxídico (?)	$\nu$ O-H/ $\nu$ N-H: 3524-3172 (w); $\nu$ C-H: 2969 (w); 2925 (w); 2871 (w); $\nu$ C=O: 1731 (s); $\nu$ C=C (arom.): 1608 (w); $\nu$ C-C (arom.): 1582 (w); $\delta$ C-H: 1373 (m); 1362 (w); $\nu$ C-O-C: 1235 (s); 1180 (s); 1095 (s); 1023 (s); $\nu$ CO (oxi): 942 (m); 828 (s); $\rho$ C-H: 755 (w)

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

#### 4.1.3. Outros adesivos

Apesar de terem sido referidos apenas algumas vezes, como prática de tratamento aplicada em intervenções realizadas entre as décadas de 1980 e 1990, pelo menos dois tipos de adesivos são frequentemente citados nos diagnósticos das peças, como materiais usados em intervenções anteriores, sendo eles o poli(acetato de vinilo) – PVAc - e o nitrato de celulose. É comum, nas fichas de laboratório, a descrição de procedimentos de remoção e a substituição destes tipos de adesivos.

O PVAc começou a ser usado em conservação e restauro na década de 1930, principalmente como consolidante e só a partir da década de 1950 foi disponibilizado como adesivo à base de emulsão aquosa [18,47]. Na formulação mais comum, a polimerização dos monómeros acontece graças à presença de surfactantes e de iniciadores, em água, que proporcionam a formação de micelas e o início do processo de polimerização dos monómeros no seu interior [18,20,47]. Os adesivos de PVAc podem ser à base de homopolímeros ou de copolímeros e ter formulações distintas. Apesar das diferentes opções de produtos disponíveis, na maioria dos casos, este tipo de adesivo apresenta filmes transparentes, flexíveis, com força moderada e é solúvel em acetona e em etanol. Entretanto, possui baixa  $T_g$  e algumas marcas tendem a acidificar e amarelecer com o envelhecimento. A presença de plastificantes nas formulações comerciais também pode contribuir para a perda da flexibilidade do adesivo com o tempo [4,8,27].

Nas fichas de tratamento consultadas, quando usado, o mais comum é o PVAc ser referido sem especificação da marca. Em nenhuma das instituições havia produtos comerciais disponíveis para amostragem. Sendo assim, optou-se por analisar o homopolímero PVAc, (*Sigma-Aldrich*), com pesos moleculares distintos (83000 e 167000) (Anexo 2). Também se analisou o adesivo comercial *UHU® All Purpose* (Anexo 3), por ser citado na literatura como adesivo utilizado em contexto de conservação e restauro, incluindo para objetos cerâmicos [4,27,34].

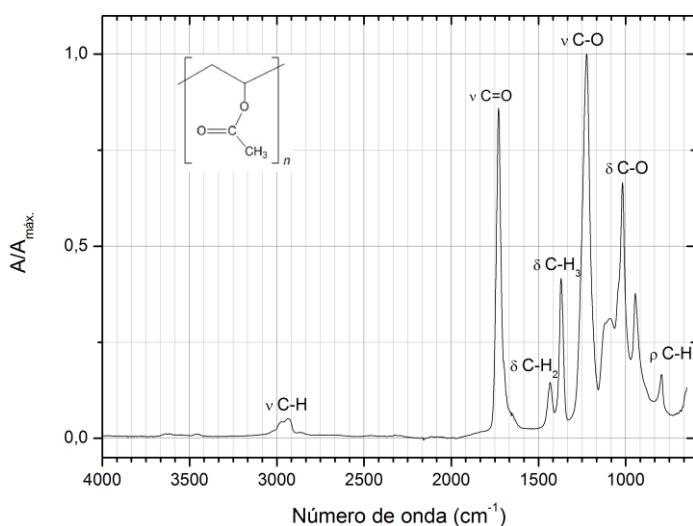


Fig. 10: Espectro referência (FTIR-ATR) do reagente PVAc, da marca *Sigma-Aldrich*. [35,47].

Nos espectros dos dois reagentes PVAc homopolímeros (*Sigma-Aldrich*) não foram observadas alterações significativas. Ambos apresentam as bandas características na mesma posição, sendo a absorção de distensão C=O a  $1728\text{ cm}^{-1}$ , a distensão C-O a  $1224\text{ cm}^{-1}$  e a flexão do  $\text{CH}_3$  a  $1370\text{ cm}^{-1}$  [35,48] (Fig. 10 e Anexo 6). Já a comparação entre os reagentes e o produto comercial *UHU® All Purpose*, além das diferenças nas intensidades das bandas de flexão C-O a  $1090\text{ cm}^{-1}$  e a  $945\text{ cm}^{-1}$  [28,48], há uma maior definição no ombro a  $1656\text{ cm}^{-1}$  no espectro do produto comercial e uma banda muito

pouco intensa a  $842\text{ cm}^{-1}$ , inexistente no espectro do homopolímero de referência (Fig. 10 e Anexo 6). Estas diferenças podem estar associadas às vibrações de aditivos presentes na formulação do produto. Relativamente às características físicas destas amostras, todas eram flexíveis, transparentes e incolores e não apresentaram fluorescência sob luz UV (Anexo 4).

Relativamente às amostras recolhidas em peças, a maioria era transparente, mas a tonalidade variou entre o incolor e o levemente amarelado. Já a dureza variou entre o flexível e o semirrígido. Ao contrário das amostras de referência, estas recolhidas em peças apresentaram uma leve fluorescência sob luz UV. Apenas no EMS foi recolhida uma amostra em que o adesivo referido na ficha de tratamento era o PVAc. Contudo, merece destaque as amostras recolhidas nas peças do MMC. O PVAc foi referido como adesivo uma única vez, entre mais de 500 fichas de tratamento consultadas, entre os anos de 1970 e 2010, contudo todas as amostras foram identificadas como PVAc. Era esperado um maior número de

resultados correspondentes aos produtos epoxídicos, uma vez que este foi o tipo de adesivo mais referido nas fichas consultadas, o que não foi observado. De facto, todas as peças amostradas foram intervencionadas no mesmo período, provavelmente, entre as décadas de 1960 e 1970, quando não era habitual o registo das intervenções de objetos cerâmicos, não sendo possível confirmar a metodologia adotada pelo museu neste período. O uso de PVAc como adesivo pode estar relacionado com o tamanho das peças e com o período em que estas intervenções foram realizadas. Tal como no espectro do produto comercial analisado como referência, todas as amostras identificadas apresentaram a banda aos 842 cm<sup>-1</sup>, além das bandas características do homopolímero PVAc.

Tabela 5: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas com referência do uso de PVAc como adesivo e amostras recolhidas em peças do MMC, sem referências, por FTIR-ATR. [28–30,34,35,47].

Proprietário	Ano	Amostra	Características	Material referido	Material identificado	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
EMS	1992	QtR480	Incolor, macia, fluoresce pouco sob UV	PVAc	PVAc	$\nu$ C-H: 2926 (w); 2853 (w); $\nu$ C=O: 1729 (s); $\delta$ C-H: 1435 (w); 1370 (m); $\nu$ C-O: 1224 (s); $\delta$ C-O: 1085 (m); 1018 (s); 945 (s); $\rho$ C-H: 794 (m).
MMC	-	8469	Amarelado, rígido, fluoresce pouco sob UV	-	PVAc	$\nu$ C-H: 2965 (w); 2927 (w); $\nu$ C=O: 1729 (s); (?) 1652 (w); $\delta$ C-H: 1434 (w); 1371 (m); $\nu$ C-O: 1225 (s); $\delta$ C-O: 1088 (m); 1018 (s); 945 (m); $\rho$ C-H: 844 (w); 794 (w).
		8474	Amarelado, rígido, fluoresce pouco sob UV	-	PVAc	$\nu$ C-H: 2924 (w); 2853 (w); $\nu$ C=O: 1730 (s); (?) 1651 (w); $\delta$ C-H: 1434 (w); 1371 (m); $\nu$ C-O: 1226 (s); $\delta$ C-O: 1077 (m); 1018 (s); 945 (m); $\rho$ C-H: 839 (w); 795 (w).
		8483	Amarelado, rígido, fluoresce pouco sob UV	-	PVAc	$\nu$ C-H: 2971 (w); 2926 (w); $\nu$ C=O: 1729 (s); (?) 1652 (w); $\delta$ C-H: 1434 (w); 1370 (m); $\nu$ C-O: 1225 (s); $\delta$ C-O: 1115 (m); 1018 (s); 945 (m); $\rho$ C-H: 844 (w); 794 (w).
		8485	Amarelado, rígido, fluoresce pouco sob UV	-	PVAc	$\nu$ C-H: 2969 (w); 2925 (w); 2852 (w); $\nu$ C=O: 1730 (s); (?) 1652 (w); $\delta$ C-H: 1433 (w); 1371 (m); $\nu$ C-O: 1226 (s); $\delta$ C-O: 1080 (m); 1018 (s); 945 (m); $\rho$ C-H: 847 (w); 795 (w).

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

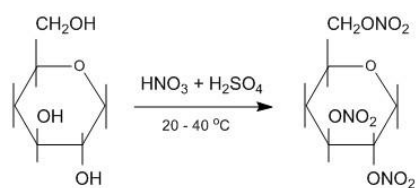


Fig. 11: Processo de produção do nitrato de celulose [50].

O nitrato de celulose foi descoberto em meados do século XIX e, desde então, foi utilizado para os mais diversos fins, inclusive como adesivo e camada protetora para a conservação de objetos [8,49,50]. O adesivo é um derivado da celulose, em que os grupos OH desta molécula são substituídos por grupos nitrato (Fig.11). A sua produção envolve a maceração de algodão ou de polpa de papel misturado em ácidos nítrico e sulfúrico concentrados, em que o grau de substituição dos grupos OH depende da concentração de ácidos utilizada [18,50]. Para ser usado como adesivo, o grau de substituição dos grupos OH, tipicamente, é de 2.0 a 2.2, o que equivale a uma percentagem aproximada de 11% de nitrogénio, em peso. A formulação comercial mais comum inclui nitrato de celulose, solvente e plastificante, podendo ainda conter outros aditivos [18,50]. Os plastificantes são fundamentais tanto para eliminar o risco explosivo do material, como para melhorar algumas propriedades, principalmente a sua flexibilidade. Diferentes tipos de compostos podem ser usados, mas o mais comum é o ftalato de di-butilo (DBP), usado desde a década de 1920. Já o solvente auxilia na viscosidade do adesivo [4,18,50,51].

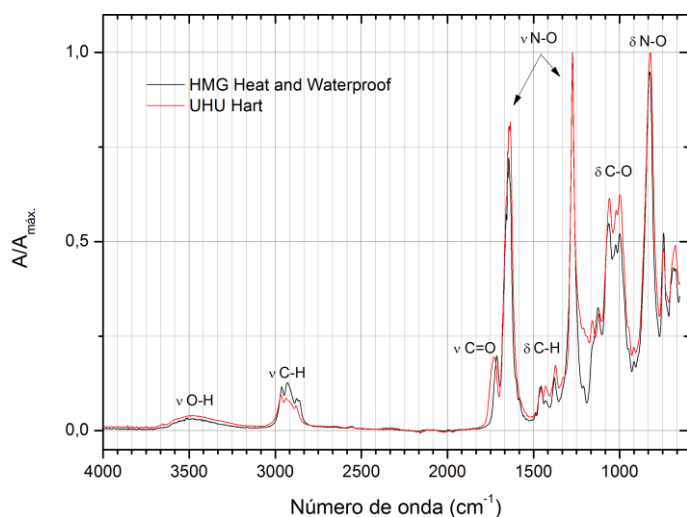


Fig. 12: Comparação dos espectros de FTIR-ATR obtidos para os adesivos de nitrato de celulose [51].

Os adesivos de nitrato de celulose foram muito usados para o restauro de objetos cerâmicos por serem solúveis em solventes polares, de secagem rápida e de fácil aplicação, uma vez que é comercializado em bisnaga, pronto a usar [50,52]. Além disso, são resistentes à água, aos óleos e à biodeterioração. Possuem  $T_g$  acima dos  $50^{\circ}\text{C}$ , o que possibilita a sua utilização em ambientes mais quentes. Apesar disto, este tipo de adesivo é sensível a fatores como a radiação UV, a temperatura e a humidade, que podem desencadear processos de degradação química. Em geral, tende a amarelecer e a

torna-se quebradiço com o envelhecimento [8,49,50,53].

Nos museus portugueses estudados o uso deste tipo de adesivo está mais associado a intervenções antigas. Foi referido como opção de adesivo apenas em fichas do EMS, entre as décadas de 1980 e 1990. Neste caso, a marca do produto foi referida, sendo o adesivo *UHU® Hart* o único citado. Nenhuma das instituições possuía produtos comerciais à base de nitrato de celulose e, portanto, para a comparação dos resultados, foram adquiridos os adesivos comerciais *UHU® Hart* e o *HMG® Heat and Waterproof*, este por ser citado na literatura como produto usado para união de fragmentos cerâmicos [4,18,50] (Anexo 3).

Os espectros obtidos para os produtos comerciais apresentam as bandas características do grupo nitrato, a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações assimétricas N-O e a forte absorção a  $1274\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações simétricas da ligação N-O. A banda do carbonilo, normalmente é associada ao plastificante. Em um estudo sobre o envelhecimento do nitrato de celulose aplicado em peças cerâmicas, Nel et al. (2011), analisou amostras de adesivos, também por FTIR-ATR e observou que o DBP<sup>10</sup> apresenta absorções a  $1120$ ,  $1072$  e  $742\text{ cm}^{-1}$  [51]. Nos dois espectros apresentados na figura 12, estas bandas apresentam desvios ligeiros, mas estão presentes. As principais diferenças estão relacionadas com as intensidades relativas, sobretudo na região da impressão digital e na zona de distensão dos CH (Fig.12). Por serem ambos os produtos de fabrico recente, o mais provável é que estas alterações observadas no espectro reflitam as diferenças de formulação de cada adesivo. Em geral, os adesivos de nitrato de celulose formam filmes transparentes, incolores e apresentam fluorescência pouco intensa, quando observados sob luz UV (Anexo 4).

Relativamente aos adesivos aplicados em peças foram recolhidas duas amostras em peças do EMS referidas nas fichas de tratamento como *UHU® Hart*. Ambas apresentavam uma tonalidade amarelada e estavam quebradiças. Quando observadas sob luz UV, apresentaram fluorescência mais intensa do que aquela observada para os produtos comerciais. Além disso, ambas apresentavam resíduos do corpo cerâmico, que influenciaram os resultados (Tabela 6). As vibrações assimétricas características das ligações Si-O ocorrem entre os  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , sendo uma banda alargada e intensa que, muitas vezes,

<sup>10</sup> De acordo com Shashoua (1992, p.114), a formulação do adesivo *HMG® Waterproof* contém, aproximadamente, 30% de fitalato de di-butil.

se sobrepõe a outras vibrações. O espectro da amostra EMS-QtR735 foi o mais afetado. Ainda assim, é possível identificar as bandas características das vibrações N-O a  $1275\text{ cm}^{-1}$  e a banda menos intensa a  $1641\text{ cm}^{-1}$ . A amostra EMS-QtR737 apresentou um espectro mais similar àquele obtido para o produto comercial UHU® Hart (Anexo 7).

Tabela 6: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas do EMS, indicadas como o adesivo celulósico UHU® Hart, por FTIR-ATR [28,30,50,51].

Proprietário	Ano	Amostra	Características	Material referido	Material identificado	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
EMS	1987	QtR735	Amarelo claro, quebradiço, fluoresce sob UV	UHU Hart	Nitrate de celuloze	$\nu$ O-H / N-H: 3696 (w); 3315 (w); $\nu$ C-H: 2922 (w); 2854 (w); $\nu$ N-O: 1641 (w); 1275 (s); $\delta$ C-H: 1427 (w); 1373 (w); Si-O: 1006 (s); $\delta$ N-O: 824 (s); $\rho$ C-H: 744 (s)
		QtR737	Amarelo claro, quebradiço, fluoresce sob UV			$\nu$ O-H / N-H: 3422 (w); $\nu$ C-H: 2965 (w); 2924 (w); 2878 (w); $\nu$ C=O: 1714 (w); $\nu$ N-O: 1643 (w); 1273 (s); $\delta$ C-H: 1428 (w); 1373 (w); $\delta$ C-O: 1118 (m); 1058 (s); $\delta$ N-O: 999 (s); 917 (w); 823 (s); $\rho$ C-H: 745 (m)

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

## 4.2. Materiais de Preenchimento

A integração volumétrica de objetos cerâmicos é uma prática bastante comum para a conservação das peças. A escolha do material e a metodologia a ser utilizada está relacionada com vários fatores, entre eles a facilidade de preparação, aplicação e a resistência mecânica do material, principalmente no caso de preenchimentos realizados em peças de grandes dimensões ou que precisam de sustentar fragmentos muito pesados. As questões estéticas também são consideradas para esta escolha [5,8]. Muitos materiais podem ser utilizados para esta função, porém no contexto deste estudo, três tipos merecem destaque: o sulfato de cálcio, as resinas de poliéster e as massas de preenchimento. Para a análise dos resultados é importante destacar que as metodologias de aplicação do preenchimento foram aquelas que mais apresentaram variações entre as instituições estudadas. Muitas vezes, diferentes materiais de preenchimento são misturados, aplicados em camadas e recebem acabamento, como tintas, por exemplo. Neste sentido, a recolha de uma amostra exclusiva do material principal torna-se impraticável. Estas questões refletiram-se em alguns dos resultados apresentados.

### 4.2.1. Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio, conhecido como *gesso*, é um dos materiais de preenchimento mais utilizados para o restauro de objetos cerâmicos. Embora não seja conhecido o início do seu uso para esta finalidade, tornou-se muito popular a partir de finais do século XVIII e início do século XIX [8,13]. O gesso é um mineral que ocorre naturalmente tanto na sua forma hidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), como também na sua forma não hidratada - *gesso anidrite* ( $\text{CaSO}_4$ ). Industrialmente, pode ainda ser apresentado na sua forma hemi-hidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) [54], sendo este o produto comercial mais comum utilizado em conservação e restauro. A obtenção do sulfato de cálcio hemi-hidratado, geralmente, é feita a partir da desidratação parcial da forma di-hidratada, por aquecimento a temperaturas distintas, em ambiente húmido (autoclave) ou seco (calcinação), o que dá origem a duas formas diferentes de gesso hemi-hidratado,  $\alpha$  e  $\beta$ ,

respectivamente (Fig.14) [55]. As principais diferenças entre estas duas formas é o tamanho e o arranjo dos cristais formados, que irá definir a interação com a água e influenciar as propriedades do gesso, após a sua reidratação [55]. A forma  $\alpha$  possui cristais definidos e a  $\beta$  tende a ter cristais de menores dimensões,

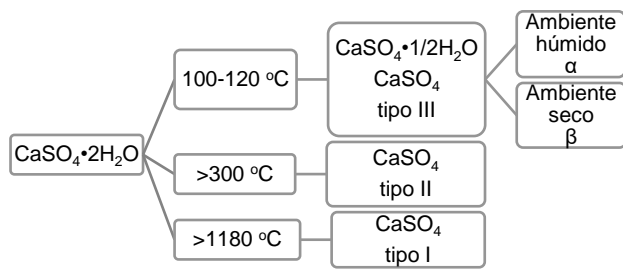


Fig. 13: Tipos de gesso obtidos consoante o processo de desidratação do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [55].

não muito definidos e, em geral, necessita de um maior volume de água para a sua preparação [55].

O gesso hemi-hidratado do tipo IV é obtido por outro processo. Neste caso, o mineral di-hidratado é fervido em uma solução aquosa com 30% de cloreto de cálcio. O pó obtido é mais denso, o que confere maior resistência ao produto. Além disso, a formulação pode incluir modificadores químicos, como sais e óxidos, que alteram propriedades

como a expansão e o tempo de presa do material [56]. Este tipo de sulfato de cálcio é uma importante matéria-prima utilizada na área odontológica. O gesso de dentista, como é mais conhecido, é o principal tipo de sulfato de cálcio escolhido para uso em conservação e restauro de objetos cerâmicos. A escolha do gesso dentário está relacionada com a sua maior resistência mecânica e com o grau de expansão após a presa, que normalmente é muito mais baixo que o do gesso comum [56,57].

Apesar de apresentarem diferenças de propriedades, todos os produtos recebem a mesma denominação geral de gesso (Anexo 3). Foram recolhidas nove amostras de produtos comerciais, de três marcas distintas e algumas amostras sem especificação da marca do produto. Sete delas apareciam referidas como gessos de dentista (Anexo 3). Todos os produtos comerciais foram analisados por infravermelho (FTIR-ATR) antes e após a sua preparação com água e comparados com espectros de referência de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich). Apenas o produto *Gesso dental Snow White, nº2 (tipo I)*, da marca *Sds Kerr* era um produto já di-hidratado antes da sua preparação. Todos os outros foram identificados como  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , correspondendo ao espectro de referência *Sigma-Aldrich* para este composto (Fig. 15), com as vibrações características de distensão O-H a aproximadamente 3606 e 3552  $\text{cm}^{-1}$ , a banda de flexão O-H a 1618  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas características da distensão  $\text{SO}_4^{2-}$ , na região

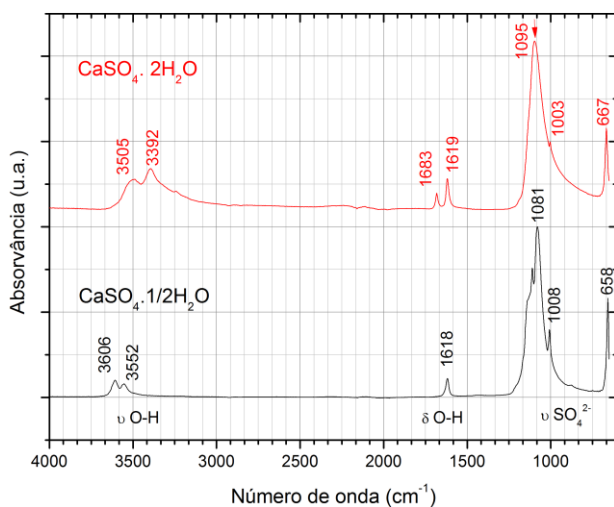


Fig. 14: Espectros de referência do  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ambos do laboratório Sigma-Aldrich.

entre 1140-1090  $\text{cm}^{-1}$ , a banda média e definida a 1008  $\text{cm}^{-1}$  e a banda definida a 658  $\text{cm}^{-1}$  [28,29,31].

Relativamente aos resultados obtidos com a análise dos produtos após a presa, todos apresentaram espectros característicos da forma di-hidratada, correspondentes ao espectro de referência do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) (Fig.14). Os produtos comerciais analisados não apresentaram alterações aparentes relacionadas com a cor ou com a dureza típica deste material. Em geral, não apresentam fluorescência sob luz UV, ainda que alguns dos produtos tenham apresentado grãos mais fluorescentes que outros (Anexo 4).

Relativamente às amostras recolhidas em peças, de uma forma geral, todas apresentavam boa coesão e não possuíam sinais visíveis de degradação. As amostras apresentaram pouca fluorescência sob luz UV e, tal como observado para os produtos comerciais, a maioria apresenta grãos mais fluorescentes, dependendo do seu grau de impureza ou contaminação. Já os resultados obtidos nas análises de infravermelho não foram tão lineares quanto aqueles obtidos para os produtos comerciais e algumas amostras recolhidas refletiram a mistura de materiais. No MDDS e no MMC foram recolhidas seis amostras em peças (total) e todos os resultados corresponderam ao espectro de referência do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Sigma-Aldrich*, acima apresentado (Fig.14 e tabela 7). No EMS foram recolhidas nove amostras de preenchimento descritos como *gesso*, *gesso de dentista* ou como a mistura do gesso com adesivo acrílico. Todos os espectros obtidos indicam mistura de materiais e apenas uma amostra (QtR475) não continha as bandas características do sulfato de cálcio<sup>11</sup> (tabela 7). Das demais amostras, quatro delas apresentaram resultados mais similares ao espectro de referência do gesso comercial *Dental Hydrocal (Sds Kerr)*. Os espectros foram comparados também àquele obtido para o produto *Plextol D540*, amostrado no laboratório do museu (Fig.15 A). Além das bandas características de um  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , também apresentaram bandas muito fracas na zona de distensão do C-H, a  $2956 \text{ cm}^{-1}$  e uma fraca banda C=O a  $1729 \text{ cm}^{-1}$ . Na zona da impressão digital as contribuições das vibrações do adesivo são muito fracas, devido à forte absorção da banda característica do grupo sulfato na região entre os  $1200$  e  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , que se sobrepõe às bandas do adesivo. As outras amostras apresentaram espectros com maior influência de outros materiais (tabela 7). As duas amostras recolhidas da peça QtR431, apresentaram o mesmo resultado. A ficha indica um preenchimento feito com gesso e com pasta de modelar, sem indicação da marca dos produtos utilizados. O espectro apresenta bandas características de sulfato e de carbonato de cálcio, este último com absorções a  $1418 \text{ cm}^{-1}$ , a  $870 \text{ cm}^{-1}$  e a  $712 \text{ cm}^{-1}$  [31,58], semelhantes àquelas obtidas para a massa de preenchimento da marca *Darwi* (Fig.15 B). A banda a  $3677 \text{ cm}^{-1}$  pode estar associada a outros componentes inorgânicos, como o talco, por exemplo, que apresenta vibrações nesta zona do espectro [59].

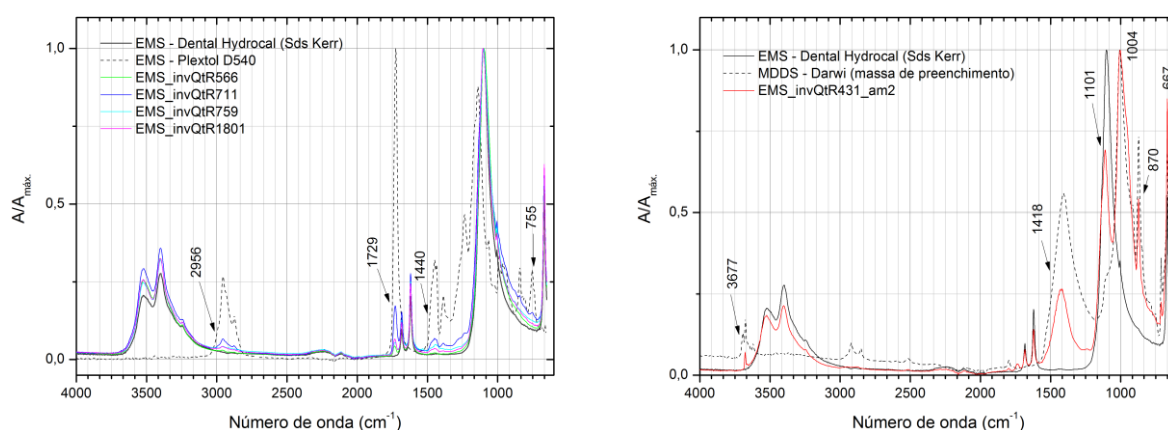


Fig. 15: (A) Comparação dos espectros de FTIR-ATR obtidos para as amostras de gesso recolhidas em peças e os produtos comerciais indicados nas fichas de tratamento, amostradas no EMS. Todas as amostras recolhidas nas peças apresentam a banda do C=O, a  $1729 \text{ cm}^{-1}$ . (B) Comparação dos espectros obtidos para as amostras EMS\_invQtR475 e produtos comerciais, conforme indicação na ficha de tratamento.

<sup>11</sup>A peça EMS-QtR475 foi restaurada pelo MNA, em 2008. Na ficha de laboratório é indicado o preenchimento de lacunas com gesso de dentista, mas também há indicação de preenchimentos feitos com adesivo acrílico PB44 e microesferas de vidro. Como o preenchimento estrutural (mais extenso) estava coberto por integração cromática, procurou-se amostrar em uma zona mais discreta, junto a uma linha de fratura no interior da peça, que também apresentava integração cromática. Entretanto, o preenchimento usado neste caso era a pasta acima referida e não o gesso.

Já a amostra QtR480 apresenta um espectro mais característico de um carbonato de cálcio, com a forte banda de absorção a  $1394\text{ cm}^{-1}$  e as duas bandas definidas a  $872$  e  $712\text{ cm}^{-1}$  [58–60], embora apresente também as bandas do sulfato de cálcio desviadas. O espectro foi comparado ao da massa de preenchimento *Hantek*<sup>®</sup>, sendo este o resultado mais próximo do espectro da amostra. Apesar de a ficha de tratamento não especificar a marca do produto utilizado, a massa de preenchimento *Hantek*<sup>®</sup> foi citada em fichas do EMS, portanto pode ser este material ou outro produto de composição similar (Anexo 7).

Tabela 7: Identificação das amostras de preenchimento recolhidas em peças cerâmicas, indicadas como gesso nas fichas de tratamento e/ou identificadas como tal, por FTIR-ATR. [58–60].

Proprietário	Ano	Amostra	Características	Material referido	Material identificado	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	
EMS	1990	QtR431 (2 amostras)	Branco, macio, pulverulento, fluoresce pouco sob UV	Gesso e massa de modelar	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3$ silicato (?)	Silicato: 3677 (w); $\nu$ O-H: 3524 (w); 3403 (w); $\nu$ C=O: 1797 (w); 1735 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1621 (w); $\text{CO}_3^{2-}$ : 1428 (w); 872 (m); 712 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1113 (s); 1008 (s); 667 (s).	
	1992	QtR480	Branco, macio, fluoresce pouco sob UV	Gesso de dentista	$\text{CaCO}_3$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ silicato (?)	Silicato: 3677 (w); $\nu$ C-H: 2919 (w); $\nu$ C=O: 1797 (w); 1739 (w); $\text{CO}_3^{2-}$ : 1394 (s); 872 (s); 712 (s); $\nu$ C-O: 1241 (m); 1019 (m); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1116 (m); 667 (w).	
		QtR566	Branco, semirrígido, fluoresce pouco sob UV	Gesso e Plextol	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Resina acrílica	$\nu$ O-H: 3524 (w); 3403 (w); 3245 (w); $\nu$ C=O: 1731 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1621 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1098 (s); 1004 (m); 667 (s).	
		QtR775	Branco, macio, Não fluoresce pouco sob UV	Gesso de dentista e pasta de papel	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ massa de preench.	$\nu$ O-H: 3524 (w); 3401 (w); 3245 (w); $\nu$ C-H: 2988 (w); $\nu$ C=O: 1727 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1621 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1094 (s); 667 (s); $\delta$ C-H: 1446 (w); $\nu$ C-O-C: 1104 (s); 1005 (s); 911 (m); $\rho$ C-H: 798 (w); 742(w);	
		QtR475	Branco, macio, não fluoresce sob UV	Gesso ou PB44 e microesfera de vidro	PB44 microesfera de vidro	$\nu$ C-H: 2988 (w); 2952 (w); 2843 (w); $\nu$ C=O: 1724 (s); $\delta$ C-H: 1446 (w); 1435 (w); 1385 (w); $\nu$ C-O-C: 1235 (m); 1141 (s); 1017 (s); 985 (s); $\rho$ C-H: 849 (m); 754 (s).	
		QtR759	Amarelado, semirrígido, fluoresce pouco sob UV	Gesso e Plextol	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Resina acrílica	$\nu$ O-H: 3524 (w); 3401 (w); 3245 (w); $\nu$ C-H: 2958 (w); $\nu$ C=O: 1730 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1620 (w); $\delta$ C-H: 1439 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1101 (s); 1004 (m); 667 (s).	
		2011	QtR711	Amarelado, semirrígido, fluoresce pouco sob UV	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Resina acrílica	$\nu$ O-H: 3519 (w); 3400 (w); 3241 (w); $\nu$ C-H: 2956 (w); 2877 (w); $\nu$ C=O: 1729 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1620 (w); $\delta$ C-H: 1449 (w); 1388 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1103 (s); 1004 (m); 667 (s).
		2013	QtR1801	Branco, macio, não fluoresce sob UV	Gesso de dentista	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Resina acrílica	$\nu$ O-H: 3524 (w); 3400 (w); 3244 (w); $\nu$ C-H: 2959 (w); $\nu$ C=O: 1732 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1620 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1104 (s); 1004 (m); 667 (s).
	MDDS	1980	1991.1454	Branco, rígido, não fluoresce sob UV	Gesso francês		$\nu$ O-H: 3502 (w); 3399 (w); $\nu$ C-H: 2924 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1620 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1098 (s); 1004 (w); 667 (s).
		2010	2009.5119	Branco, rígido, não fluoresce sob UV	Gesso de dentista	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\nu$ O-H: 3522 (w); 3399 (w); 3245 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1620 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1096 (s); 1004 (w); 667 (s).
2013		2012.5249	Branco, rígido, não fluoresce sob UV	Gesso de dentista e gesso estuque		$\nu$ O-H: 3522 (w); 3401 (w); 3243 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1621 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1101 (s); 1004 (w); 667 (s).	
MMC	-	8469 (am.3)	Branco, macio, fluoresce pouco sob UV	-	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\nu$ O-H: 3524 (w); 3403 (w); 3247 (w); $\nu$ C=O: 1739 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1621 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1100 (s); 1004 (m); 667 (s).	
	-	8474 (am.2 e 3)	Branco, macio, não fluoresce sob UV	-		$\nu$ O-H: 3519 (w); 3401 (w); 3245 (w); $\delta$ O-H: 1683 (w); 1620 (w); $\nu \text{SO}_4^{2-}$ : 1103 (s); 1004 (m); 667 (s).	

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

#### 4.2.2. Resinas de Poliéster

As resinas de poliéster começaram a ser utilizadas na década de 1940, para finalidades distintas e desde o início foram recomendadas para preenchimentos de lacunas em objetos cerâmicos [8,18,61]. O seu uso está associado, sobretudo, a preenchimentos que exigem resistência mecânica.



Fig. 16: Alguns dos componentes de uma resina de poliéster usada para o preenchimento de lacunas [18,62].

A resina de poliéster utilizada mais frequentemente na conservação e restauro de objetos cerâmicos pode ser caracterizada como um adesivo, do tipo termoendurecível e de sistema bicomponente [53]. O componente da resina é um pré-polímero de poliéster obtido a partir da polimerização de ácidos ou anidrides difuncionais com alcoóis ou resinas epoxídicas. Este pré-polímero é dissolvido em estireno para promover a formação da solução com uma viscosidade definida. Outros tipos de monómeros vinílicos e cargas inorgânicas também são adicionados na formulação da resina, para conferir determinadas propriedades ao produto. A reação de copolimerização do estireno com os grupos insaturados do poliéster é iniciada por iniciadores peróxidos. Além disso, é

catalisada por um acelerador, incorporado na formulação da resina inicial (Fig.16) [18,62]. A formulação e a proporção dos componentes adicionados, assim como as condições de temperatura interferem na reação e no tempo de cura. Para resinas de poliéster insaturado este tempo pode variar entre 5 minutos e 1 hora, para temperaturas entre os 20°C e os 100°C [53]. Após a cura, as resinas de poliéster apresentam boa resistência mecânica e boa resistência à água, à biodeterioração e a temperaturas moderadas. São resistentes também a diversos tipos de solventes, incluindo os orgânicos [18,53]. Por esta razão, na maioria dos casos, é um material difícil de remover. Além disso, o processo de cura da resina é exotérmico e resulta na contração do material [8,18]. O poliéster tende a amarelecer com o envelhecimento e é sensível a processos de oxidação e de hidrólise, além de ser um produto tóxico para o utilizador.

As amostras analisadas foram preparadas a partir de produtos novos e em uso. Foram adquiridos dois tipos de resina de poliéster *Sintolit*<sup>®</sup>, (uma líquida e outra sólida) e recolhidas amostras dos dois componentes da resina *Airocoll*<sup>®</sup> FL, em uso. Relativamente a *Sintolit*<sup>®</sup>, apesar de o produto utilizado ser o tipo líquido, manteve-se a análise da resina sólida para efeitos da comparação dos resultados. Os espectros obtidos para as resinas comerciais apresentam algumas bandas em comum, incluindo aquelas características do grupo éster, com a vibração do C=O a 1720 cm<sup>-1</sup> e a vibração do C-O a 1258 cm<sup>-1</sup> [58,59]. Também é possível identificar as duas bandas características das vibrações do grupo carbonato, sendo a banda alargada a 1416 cm<sup>-1</sup> e a banda bem definida a 872 cm<sup>-1</sup>, presente em todos os espectros (Fig. 17). Este resultado está de acordo com a literatura, que cita como prática comum o acrescento de cargas inorgânicas na formulação do produto para promover algumas propriedades da resina [18,62]. Em relação aos três produtos comerciais analisados, o espectro que mais difere corresponde ao produto *Sintolit*<sup>®</sup> líquida, que apresenta bandas a 3677 e 667 cm<sup>-1</sup>, típicas de talco [58,59]. Este tipo de material também é bastante usado como carga e pode fazer parte da formulação. A banda mais intensa e alargada do talco ocorre entre os 1030 e os 1005 cm<sup>-1</sup> [58], o que pode ter influenciado a intensidade da banda C-O-C, no espectro, bem como na sobreposição das bandas nesta região.

No que concerne as características das amostras, quer as dos produtos comerciais, quer aquelas recolhidas nas peças apresentaram tonalidade amarelada, típica da resina, e eram muito rígidas após a cura. Todas apresentaram fluorescência sob luz UV (Anexo 4). Já as amostras da mistura do poliéster com a massa de preenchimento, recolhidas em peças do MDDS, a única diferença observada foi a sua tonalidade mais clara. A dureza e a fluorescência mantiveram-se como observado nas demais amostras.

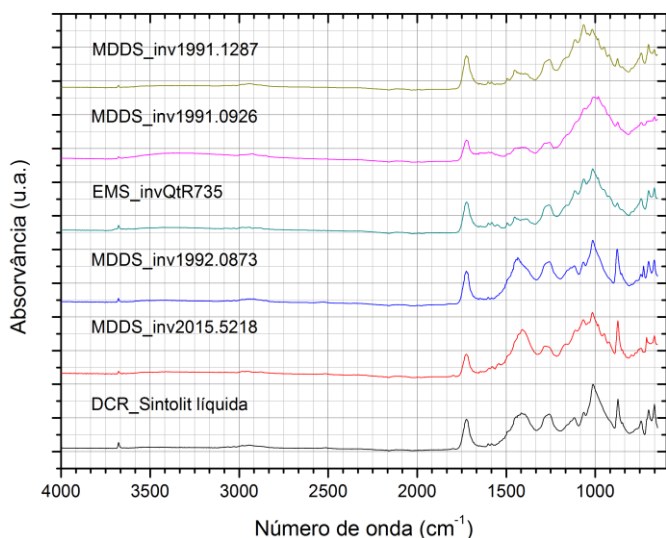


Fig. 17: Comparação dos espectros de infravermelho (FTIR-ATR) obtidos para o produto comercial Sintolit líquida e as amostras recolhidas nas peças (com indicação da ficha de tratamento de aplicação sem misturas).

apresenta o espectro da Sintolit<sup>®</sup> líquida em comparação com aqueles das amostras recolhidas em peças, por ordem do mais recente (MDDS\_inv2015.5218, 2013) ao mais antigo (MDDS\_inv1991.1287, 1980) (tabela 8). É possível perceber que os adesivos mais antigos apresentam espectros mais semelhantes entre si. Apenas a amostra MDDS\_inv1992.0873 (2000) apresentou um espectro muito similar àquele obtido para o produto comercial novo.

Relativamente aos espectros obtidos para as amostras da mistura da resina de poliéster com a massa de preenchimento, a maioria dos resultados apresenta o predomínio das bandas correspondentes à massa de preenchimento Darwi<sup>®</sup>, principal marca utilizada pelo MDDS, embora a maioria dos espectros apresente também as bandas características do grupo éster, com a distensão do C=O ~1726 cm<sup>-1</sup> e também a distensão da ligação C-O a ~1288 cm<sup>-1</sup> (Tabela 8 e Anexo 7).

Tabela 8: Identificação das amostras de materiais de preenchimento recolhidas em peças cerâmicas, referidos como resina de poliéster Sintolit<sup>®</sup> e/ou misturas da resina com massa de preenchimento, por FTIR-ATR. [58–60].

Proprietário	Ano	Amostra	Características	Material referido	Material identificado	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
EMS	1987	QtR736	Amarelado, rígido, fluoresce sob UV	Sintolit	Resina de poliéster	Si-O: 3677 (w); 669 (s); ν C-H: 2982 (w); 2946 (w); ν C=O: 1722 (m); ν C=C (arom.): 1600 (w); 1581 (w); δ C-H: 1494 (w); 1453 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1393 (w); 875 (m); 700 (s); ν C-O (éster): 1259 (m); ν C-O-C: 1113 (s); 1064 (s); 1014 (s); 984 (s); δ C-H (anel): 742 (m).
MDDS	1980	1991.1287	Rosado, rígido, fluoresce sob UV	Sintolit	Resina de poliéster	Si-O: 3677 (w); 669 (s); ν C-H: 2982 (w); 2940 (w); ν C=O: 1723 (m); ν C=C (arom.): 1601 (w); 1582 (w); δ C-H: 1494 (w); 1454 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1394 (w); 875 (m); 700 (s); ν C-O (éster): 1258 (m); ν C-O-C: 1064 (s); 1017 (s); 984 (s); δ C-H (anel): 741 (m).

1980/ 1982	1991.0926	Amarelado, rígido /quebradiço, fluoresce sob UV			<i>Si-O</i> :3677 (w); 667 (s); <i>ν C-H</i> : 2922 (w); 2852 (w); <i>ν C=O</i> : 1723 (w); <i>ν C=C (arom.)</i> : 1601 (w); 1582 (w); <i>δ C-H</i> : 1446 (w); <i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i> : 1394 (w); 873 (m); 700 (m); <i>ν C-O (éster)</i> : 1258 (w); <i>ν C-O-C</i> : 1061 (s); 1010 (s); 984 (s); <i>δ anel-H</i> : 741 (m).
2000	1992.0873	Amarelado, rígido, fluoresce sob UV			<i>Si-O</i> :3677 (w); 669 (s); <i>ν C-H</i> : 2918 (w); 2848 (w); <i>ν C=O</i> :1723 (m); <i>ν C=C (arom.)</i> : 1601 (w); 1582 (w); <i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i> : 1435 (s); 877 (s); 700 (s); <i>ν C-O (éster)</i> :1258 (s); <i>ν C-O-C</i> : 1117 (s); 1063 (s); 1014 (s) 1113 (s); <i>δ anel-H</i> : 728 (s).
1980	1991.1454	Branco, rígido, fluoresce sob UV			<i>Si-O</i> :3677 (w); 3621 (w); 1008 (s); 669 (s); <i>ν C-H</i> : 2920 (w); 2852 (w); <i>ν C=O</i> :1797 (w); <i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i> : 1411 (m); 872 (s); 711 (w); <i>ν C-O (éster)</i> : 1288 (w); <i>ν C-O-C</i> : 1155 (w); 1114 (w); <i>δ anel-H</i> : 745 (w).
1998	1998.0999	Branco, rígido / macia, fluoresce sob UV*	Sintolit e massa de preenchi- mento Darwi	Predomina a massa de preenchimento	<i>Si-O</i> : 3698 (w); 3677 (w); 3623 (w); 1001 (s); 669 (s); <i>ν C-H</i> : 2920 (w); 2852 (w); <i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i> : 1409 (w); 872 (m); 711 (w).
2007	2002.0259	Branco, rígido / quebradiço fluoresce sob UV			<i>Si-O</i> : 3696 (w); 3677 (w); 1005 (s); 669 (s); <i>ν C-H</i> : 2922 (w); 2853 (w); <i>ν C=O</i> : 1724 (w); <i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i> : 1416 (m); 872 (s); 712 (w); <i>ν C-O (éster)</i> : 1294 (w); <i>ν C-O-C</i> : 1155 (s); 1112 (w); <i>δ anel-H</i> : 745 (w).
2010	1995.0768	Branco, rígido / quebradiço fluoresce sob UV			<i>Si-O</i> : 3695 (w); 3677 (w); 1006 (s); 669 (m); <i>ν C-H</i> : 2919 (w); 2851 (w); <i>ν C=O</i> : 1725 (w); 1579 (w); <i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i> : 1416 (m); 872 (s); 712 (w); <i>ν C-O (éster)</i> : 1289 (w); <i>ν C-O-C</i> : 1150 (w); <i>δ anel-H</i> : 746 (w).
2013	2012.5249	Branco, rígido, fluoresce sob UV			<i>Si-O</i> : 3697 (w); 3677 (w); 3029 (w); 669 (m); <i>ν C-H</i> : 2924 (w); <i>ν C=O</i> : 1797 (w); 1725 (w); <i>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i> : 1411 (m); 872 (s); 711 (w); <i>ν C-O (éster)</i> :1277 (w) 1115 (w); 1012 (s); <i>δ anel-H</i> : 743 (w);

\* Alguns componentes do produto apresentam fluorescência mais intensa (ver Fig.18). Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

### 4.2.3. Massas de preenchimento

As massas de preenchimento são pouco estudadas no contexto do restauro de objetos cerâmicos, apesar de ser relativamente comum o uso deste tipo de material. Este facto pode estar associado à falta de informação disponibilizada pelos fabricantes, uma vez que o mais comum é o uso de produtos comerciais prontos a usar, em que a formulação completa é considerada segredo de indústria [63]. Além disso, existe uma grande variedade de produtos disponíveis, com o mesmo nome comercial, o que pode dificultar o acesso à informação sobre um produto específico.

O produto comercial pronto a usar apresenta algumas vantagens, principalmente por não ser necessário prepará-lo e por ser de fácil aplicação [64]. Em geral, as massas de preenchimento são encontradas em lojas especializadas em materiais para *bricolage* e construção e destinam-se ao preenchimento de pequenas lacunas em paredes. As fichas técnicas e/ou de segurança dos produtos, disponibilizadas pelo fabricante, não especificam a formulação exata, mas referem componentes gerais, como por exemplo, misturas de cargas minerais ou cargas orgânicas, resinas sintéticas, ligantes aquosos, ligantes vegetais e aditivos como componentes do produto ou, simplesmente, *massa aquosa fina*<sup>12</sup>. Com a falta de informação mais detalhada sobre a formulação dos produtos utilizados, este conteúdo geral das

<sup>12</sup> Informações obtidas a partir das fichas técnicas e/ou de segurança das massas de preenchimento *DAS*, *Aguaplast Standard pó*, *Aguaplast Quick Joint 2h* e *Hantek*. Disponíveis em <http://www.dixonticonderoga.com>, <http://beissier.es> e <http://www.cin.pt> (Acedidos em Agosto de 2016).

fichas técnicas e/ou de segurança auxilia na interpretação dos resultados, entretanto não foram encontradas as fichas de todos os produtos comerciais amostrados.

Apesar de serem usados para a mesma finalidade (acabamentos e preenchimento de pequenas lacunas) e, muitas vezes, apresentarem características semelhantes, os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho indicam que, na maioria das vezes, os produtos comerciais para preenchimento são de composições relativamente variadas. Os componentes inorgânicos apresentam bandas mais alargadas e com forte absorção na zona da impressão digital, o que pode sobrepor-se às bandas de componentes orgânicos na mesma região [28]. Apesar de não ser possível confirmar a composição exata dos produtos, os resultados permitem a confirmação de alguns destes componentes. Dos produtos comerciais analisados (Anexo 3), a grande maioria apresenta as bandas características do carbonato de cálcio, tendo sido identificados apenas dois produtos com sulfato de cálcio (anexo 5). O produto *Polyfilla*<sup>®</sup>, analisado

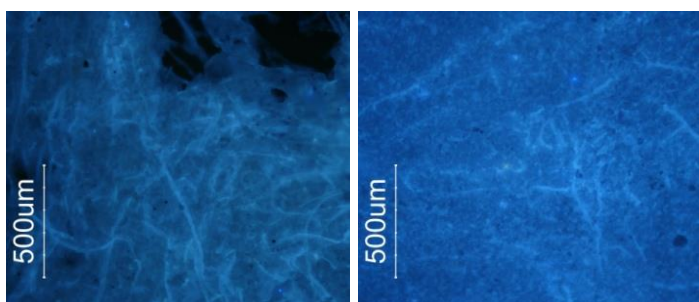


Fig. 18: Fibras observadas nas massas de preenchimento DAS<sup>®</sup> (esq.) e Darwi<sup>®</sup> (dir.). Microscopia óptica, luz UV.

diretamente da embalagem, apresenta um espectro coincidente com o do sulfato de cálcio hemi-hidratado (Anexo 6), embora apresente também uma banda muito fraca e alargada na zona de absorção N-H, a 3399 cm<sup>-1</sup> e outra banda ainda mais alargada aos 1450 cm<sup>-1</sup>. De acordo com a literatura, este produto combina sulfato de cálcio com éter de celulose e agentes retardantes [5] o que pode explicar

estas alterações do espectro, quando comparado com o reagente puro (Anexo 6). Já as massas de preenchimento moldáveis, apesar de aparentemente serem bastante semelhantes, apresentam espectros distintos, tendo sido identificado misturas de silicato com sulfato de cálcio para o produto da marca DAS<sup>®</sup> e mistura de silicato e carbonato de cálcio para o produto da marca Darwi<sup>®</sup> (Anexos 5 e 6). Por microscopia óptica é possível observar que as massas de preenchimento apresentam fibras alongadas, o que não é observado nas massas de preenchimento não modeláveis (Fig.18). Todos os produtos comerciais analisados apresentaram boa coesão e fluorescência heterogênea (Anexo 4).

Em geral, os espectros das amostras recolhidas em peças corresponderam ao tipo de material indicado nas fichas, apesar de não ser possível confirmar a marca, quando referida. No caso do EMS, apenas uma das amostras não apresentou bandas características de carbonato de cálcio (tabela 9). As demais apresentaram espectros correspondentes com aqueles obtidos para a massa de modelar Darwi<sup>®</sup> (tabela 9 e Anexo 5). Nas amostras recolhidas em peças do MDDS, os espectros também corresponderam ao da massa de preenchimento Darwi<sup>®</sup>, neste caso, sendo possível confirmar a marca do produto, uma vez que não foi indicado outra massa de preenchimento utilizada pela equipa do MDDS.

Tabela 9: Identificação das amostras recolhidas em peças cerâmicas, indicadas como massas de preenchimento, por FTIR-ATR. [28,29,58–60,65]

Proprietário	Ano	Amostra	Características	Material referido	Material identificado	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
EMS	1987	QtR735	Branco, pulverulento, fluoresce sob UV*	Pasta Yarmi	CaCO <sub>3</sub> silicato componente orgânico	Si-O: 3695 (w), 3676 (w), 3622 (w), 1001 (s), 667 (s); ν O-H: 3402 (w); ν C=O: 1726 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1403 (m); 871 (s); 712 (w);

		QtR736	Branco, macio, pulverulento, fluoresce sob UV*	Pasta de papel	Silicato e Componente orgânico	Si-O: 3690 (w), 3676 (w), 3621(w), 997 (s), 910 (s), 667 (s); $\nu$ C-H: 2918 (w); 2850 (w); $\delta$ C-H: 1467 (w), $\nu$ C=C (?): 1599 (w); $\rho$ C-H (?): 789 (w), 753 (w);
EMS		QtR480	Branco, macio, fluoresce sob UV*	Pasta Hantek	CaCO <sub>3</sub> silicato	Si-O: 3677 (w), 1002 (s), 667 (s); $\nu$ O-H: 3554 (w), 3396 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1417 (m); 872 (s); 712 (w);
	1992	QtR483		Pasta de modelar e talco	CaCO <sub>3</sub> silicato componente orgânico	Si-O: 3677 (w), 1003 (s), 667 (s); O-H: 3559 (w), 3402 (w); $\nu$ C-H: 2881 (w); $\nu$ C=O: 1797 (w), 1729 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1416 (m); 872 (s); 712 (w);
MDDS	1997	1991.0389	Branco, macio, fluoresce sob UV*	Pasta Darwi	CaCO <sub>3</sub> + silicato + componente orgânico (?)	Si-O: 3694 (w); 3677 (w), 3623 (w); 1005 (s), 669 (s); $\nu$ C=O: 1797 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1416 (m); 872 (s); 712 (w).
	2000	1992.0873		Barro sintético		Si-O: 3698 (w); 3677 (w), 3623 (w); 1001 (s), 667 (s); $\nu$ C=O: 1797 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1416 (m); 872 (s); 712 (w).
	2015	2012.5249		Pasta Darwi		Si-O: 3695 (w); 3677 (w), 3623 (w); 1001 (s), 667 (s); $\nu$ C=O: 1797 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1416 (m); 872 (s); 712 (w).
MMC	-	8479 (am.3)	Branco, macio, fluoresce sob UV	-	CaCO <sub>3</sub> + componente orgânico(?)	$\nu$ C-H: 2917 (w); 2851 (w); $\nu$ C=O: 1797 (w); CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 1392 (s); 870 (s); 712 (m).

\* Alguns componentes do produto apresentam fluorescência mais intensa (ver Fig.18). Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

## 5. Organização dos dados

Para a realização deste estudo foi necessário selecionar, recolher, compilar, produzir e analisar uma informação muito vasta e variada sobre as técnicas e materiais de restauro aplicados em conservação de cerâmica arqueológica. Como foi demonstrado até aqui, a gama de produtos utilizados para a união de fragmentos e para o preenchimento de lacunas de objetos cerâmicos nos museus portugueses estudados é bastante extensa, e a possibilidade de mistura destes materiais pode acrescentar um grau de complexidade para a identificação dos mesmos. Conforme referido anteriormente, conhecer e identificar os materiais de restauração utilizados pode fazer a diferença em intervenções de conservação e restauro.

A técnica analítica escolhida – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, em modo de refletância (FTIR-ATR) -, está cada vez mais consolidada como uma das principais técnicas de identificação de materiais. Equipamentos portáteis possibilitam a análise *in situ*, sem necessidade da recolha de amostra. No caso de amostragem, uma quantidade mínima é suficiente e a técnica não exige a sua prévia preparação [65]. O tempo de análise também é reduzido, quando comparado com outras técnicas de espectroscopia de infravermelho que exigem preparação de amostras. A interpretação dos resultados é feita, preferencialmente, por comparação com espectros de referência. Desta forma, o acesso a uma base de dados que disponibilize este tipo de informação pode ser uma ferramenta de grande auxílio para a identificação de materiais. Neste contexto, além de possibilitar esta consulta específica dos resultados obtidos com as análises, a base de dados possibilitará também armazenar, interligar e disponibilizar uma informação mais completa referente aos materiais, num sistema informático que permita o acesso simultâneo à informação, de variadas formas [66]. Entretanto o desenvolvimento ou mesmo a adaptação de um sistema informático como este envolve etapas distintas e trabalho interdisciplinar.

A primeira fase deste processo é a definição dos objetivos da base de dados e o planeamento do tipo de informação a ser produzida e armazenada. No âmbito deste trabalho, apenas esta primeira fase foi

abordada. O objetivo principal é disponibilizar os resultados obtidos com este estudo para que possam servir de referência para a identificação de materiais, sem se restringir, todavia, apenas aos espectros adquiridos. Para tal, foi estabelecida uma ficha/proposta com o tipo de dados a ser disponibilizados como, por exemplo, informações específicas sobre a amostra e sobre a peça amostrada, informações sobre a química básica dos produtos analisados, imagens, entre outros dados considerados relevantes (Anexo 8). A próxima etapa deverá ser realizada em conjunto com a equipa informática e consiste em adaptar esta proposta à estrutura do sistema informático.

## **6. Conclusões**

O levantamento das informações registadas nas fichas de tratamento dos museus portugueses estudados, ao longo dos últimos 45 anos, permitiu conhecer tanto os materiais e procedimentos adotados para a conservação e restauro de cerâmica arqueológica, como também as características do sistema de documentação de tais procedimentos. Esta visão alargada possibilitou reunir uma informação dispersa e muito importante para a história da conservação e restauro da cerâmica arqueológica em Portugal.

A possibilidade de amostrar e analisar os produtos comerciais mantidos nos laboratórios, nas condições normais de uso e trabalho também possibilitou a aquisição de espectros de referência em condições variadas de envelhecimento, o que amplia as possibilidades de identificação de amostras mantidas em condições semelhantes. Conhecer as metodologias adotadas em cada instituição contribuiu para a compreensão das várias etapas desenvolvidas neste estudo, principalmente a amostragem e a análise dos resultados. Este trabalho comprovou a eficiência do método comparativo entre espectros de referência e de amostras para a identificação do material utilizado, mesmo nos casos em que a informação nas fichas de tratamento estava incompleta ou não era existente.

No que diz respeito aos adesivos, este estudo apontou que os produtos acrílicos são preferencialmente utilizados para a união de fragmentos cerâmicos desde meados dos anos 1990 e que, efetivamente, os produtos aplicados são restritos, sendo basicamente à base de dois copolímeros principais P(EMA-MA) e P(MMA-EA). Já os adesivos epoxídicos, os resultados confirmaram a preferência por resinas de cura rápida para a união de fragmentos, sobretudo em intervenções antigas. De entre os outros adesivos referidos até a década de 1990, o nitrato de celulose e o PVAc foram os mais citados. Relativamente aos produtos de preenchimento, os resultados obtidos para as diferentes marcas de sulfato de cálcio analisadas foram muito semelhantes, o que sugere que a diferenciação entre os tipos de gesso, se necessário, deve ser feita com o auxílio de outras técnicas analíticas. Os espectros obtidos para as resinas de poliéster refletiram a complexidade química deste material, sem impedir, no entanto, a identificação das amostras recolhidas em peças. As massas de preenchimento apresentaram a maior variedade de formulações entre os produtos utilizados para a mesma função. Os componentes inorgânicos mais identificados foram o carbonato de cálcio, o sulfato de cálcio e silicatos. Relativamente às características físicas observadas nas amostras de adesivos, os epoxídicos foram aqueles que mais apresentaram variação de cor entre as amostras analisadas. Os adesivos acrílicos não apresentaram alterações visíveis de cor, mas na maioria das vezes apresentaram-se quebradiços, sobretudo quando aplicados nas peças. Os materiais de preenchimento não apresentaram alterações de cor ou dureza perceptíveis. A fluorescência sob luz UV observada nas amostras correspondeu ao material identificado e não apresentou alterações significativas.

## 7. Referências

- [1] Adam J.P, Bailly M, et al. *La Conservation en Archéologie - méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Paris: Masson; 1990.
- [2] Cronyn J.M. *The Elements of Archaeological Conservation*. London: Routledge; 1990.
- [3] Sigel T, Koob S.P. Conservation and restoration under field conditions: ceramics treatment at Sardis, Turkey. *Objects Spec Gr Postprints (AIC-HAW Objects Special Group)* 1997;5:98–115.
- [4] Nel P. A preliminary investigation into the identification of adhesives on archaeological pottery. *AICCM Bull* 2007;30:27–37.
- [5] Buys S, Oakley V. *Conservation and Restorations of Ceramics*. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1993.
- [6] Dooijes R, Nieuwenhuys O.P. Ancient Repairs: Techniques and Social Meaning. *CVA Deutschland, Band III* 2007:17–22.
- [7] Fat E.T.S. *Reading Restorations - 19th century restorations on red-figure South Italian vases from the National Museum of Antiquities*. Leiden University, 2012.
- [8] Koob S. Obsolete Fill Materials Found on Ceramics. *JAIC* 1998;37:49–67.
- [9] Dooijes R, Nieuwenhuys O.P. Ancient repairs in archaeological research: a Near Eastern perspective. *Hold. it all together Anc. Mod. approaches to joining, repair Consol.* 1st ed., London: Archetype Publication and British Museum; 2009, p. 8–12.
- [10] South S. Archaeological Evidence of Pottery Repairing. *Conf Hist Site Archaeol Pap* 1967 1968;2:62–71.
- [11] Garachon I. Old Repairs of China and Glass. *Rijks Museum Bull* 2010:34–55.
- [12] Podany J. Faked, flayed or fractured? Development of loss compensation approaches for antiquities at the J. Paul Getty Museum. *Objects Spec Gr Postprints (AIC - HAW Objects Spec Group)* 1994;2:38–49.
- [13] Thornton J. A Brief History and Review of the Early Practice and Materials of Gap-Filling in the West. *JAIC* 1998;37:3–22.
- [14] Dooijes R. Keeping alive the history of restoration: nineteenth century repairs on Greek ceramics from the National Museum of Antiquities in Leiden. *Glas Ceram Conserv 2007 Interim Meet ICOM-CC Work Gr.* August 27-30, 2007 Nov Goric Slov 2007:103–11.
- [15] Mills JS, White R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. 2 Ed. Los Angeles: Butterworth-Heinemann; 1994.
- [16] Koob S. The continued use of shellac as an adhesive: why? *Adhes Consolidants Prepr Contrib to Paris Congr 2-8 Sept 1984* 1984:103.
- [17] Koob S. The removal of aged shellac adhesive from ceramics. *Stud Conserv* 1979;24:134–5.
- [18] Horie C. V. *Materials for Conservation*. 1a. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1987.
- [19] Emiliano R.C.D. de A. *Study and Conservation of a 17th century Persian Glazed Tiles Panel from Museu Nacional de Arte Antiga (Portugal)*. Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [20] Comyn J. *Adhesion Science*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 1997.
- [21] Nisole S. *Etude et Restauration de trois maisons d'âme conservées au département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre*. Département Arts du Feu, Ecole Nationale du Patrimoine. Institut de Formation des Restaurateurs d'Oeuvres d'Art, 1997.
- [22] Smith C, Bertalan S, et al. 46. Adhesives. *Book & Paper Conservation Catalog* 1989:1–132.
- [23] Davison S. A review of adhesives and consolidants used on glass antiquities. *Adhes Consolidants Prepr Contrib to Paris Congr 2-8 Sept 1984* 1984;3630:191–4. doi:10.1179/sic.1984.29.Supplement-1.191.
- [24] Leandri M. *Etude et restauration d'un Arbre de vie de la collection Reichenbach du musée des Arts africains, océaniens et amérindiens de Marseille. Recherche sur la résistance mécanique d'adhésifs acryliques sur une terre cuite poreuse et fragile*. Institut National du Patrimoine, 2004.
- [25] Newey C, Boff R, Daniels V, Pascoe M, Tennant N. *Science for Conservators. Adhesives and Coatings*. London: Museums & Galleries Commission; 2002.
- [26] Koob SP. Paraloid B72: 25 years of use as a consolidant and adhesive for ceramics and glass. *Hold. it all Together. Anc. Mod. approaches to joining, repair Consol.*, London: Archetype Publication and British Museum; 2009, p. 113–9.
- [27] Down JL, Macdonald M a, et al. Adhesive Testing at the Canadian Conservation Institute—an Evaluation of Selected Poly (Vinyl Acetate) and Acrylic Adhesives. *Stud Conserv*, 1996;41:19–44.
- [28] Derrick MR, Stulik D, Landry JM. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. The Getty Conservation Institute. New York: 1999.
- [29] Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl Anal Chem* 2000:10815–37. doi:10.1002/9780470027318.
- [30] Doménech-Carbó MT, Doménech-Carbó A, Gimeno-Adelantado J V., Bosch-Reig F. Identification of synthetic resins used in works of art by Fourier transform infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc* 2001;55:1590–602.
- [31] Stuart BH. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. vol. 8. Chichester: John Wiley & Sons; 2004.
- [32] González E, Leal J. Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a envejecimiento acelerado. *Bienes Cult Rev Del Inst Del Patrim Cult España* 2008:223–31.
- [33] Chércoles Asensio R, San Andrés Moya M, et al. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Anal Bioanal Chem* 2009;395:2081–96. doi:10.1007/s00216-009-3201-2.
- [34] Nel P, Lonetti C, Lau D, Tam K, Sloggett RS. Analysis of adhesives used on the Melbourne University Cypriot pottery Collection using a portable FTIR-ATR analyzer. *Vib Spectrosc* 2010;53:64–70. doi:10.1016/j.vibspec.2010.01.005.

- [35] Silva MF. Analytical study of accelerated light ageing and cleaning effects on acrylic and PVAc dispersion paints used in Modern and Contemporary Art. PhD thesis. Universidade Politécnica de Valência, 2011.
- [36] Chiantore O, Lazzari M. Characterization of Acrylic Resins. *Int J Polym Anal Charact* 1996;2:395–408.
- [37] Selwitz C. *Research in Conservation. Epoxy Resins in Stone Conservation*. The Getty Conservation Institute, 1992.
- [38] González-García F, Miguez E, Soares BG. Caracterização do sistema éter diglicídico do bisfenol A / poliaminas alifáticas. *Polímeros Ciência E Tecnol* 2005;15:261–7.
- [39] Coutinho I, Ramos AM, Lima AM, Fernandes FB. Studies of the degradation of epoxy resins used for the conservation of glass. *Hold. it all Together. Anc. Mod. approaches to joining, repair Consol.*, London: Archetype Publication and British Museum; 2009, p. 127–33.
- [40] Down JL. Review of CCI research on epoxy resin adhesives for glass conservation. *Rev Conserv* 2001;5:39–46. doi:10.1179/sic.2001.46.Supplement-1.39.
- [41] González-González M, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In: *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technology*, vol. 2, 2012, p. 261–84.
- [42] Meiser A, Willstrand K, Possart W. Influence of Composition, Humidity, and Temperature on Chemical Aging in Epoxies: A Local Study of the Interphase with Air. *J Adhes* 2010;86:222–43.
- [43] Nikolic G, Zlatkovic S, Cakic M, et al. Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors* 2010;10:684–96.
- [44] Karayannidou EG, Achilias DS, Sideridou ID. Cure kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic. *Eur Polym J* 2006;42:3311–23.
- [45] Li L, Wu Q, Li S, Wu P. Study of the infrared spectral features of an epoxy curing mechanism. *Appl Spectrosc* 2008;62:1129–36.
- [46] Coutinho I.A.R. Resinas epoxídicas - estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em Conservação e Restauro de vidro. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [47] Ferreira J.L. Liaisons Dangereuses , Conservation of Modern and Contemporary Art : a study of the synthetic binding media in Portugal. PhD Thesis. Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [48] Ferreira J.L, Ávila MJ, Melo MJ, Ramos AM. Early aqueous dispersion paints: Portuguese artists' use of polyvinyl acetate, 1960s–1990s. *Stud Conserv* 2013;58:211–25.
- [49] Selwitz C. *Cellulose nitrate in conservation*. The Getty Conservation Institute. 1988.
- [50] Shashoua Y, Bradley S m., Daniels V d. Degradation of cellulose nitrate adhesive. *Stud Conserv* 1992;37:113–9.
- [51] Nel P, Lau D, Braybrook C. A Closer Analysis of Old Cellulose Nitrate Repairs Obtained from a Cypriot Pottery Collection. *Adhes. Consolidants Conserv. Res. Appl.*, Ottawa: CCI Symposium ICC; 2011, p. 1–16.
- [52] Alexiou K, Müller NS, Karatasios I, Kilikoglou V. The performance of different adhesives for archaeological ceramics under mechanical stress. *Appl Clay Sci* 2013;82:10–5.
- [53] Shields J. *Adhesives Handbook*. Third Edit. London: Butterworth & Co; 1984.
- [54] Wirsching F. Calcium Sulfate. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Weinheim: Wiley; 2003.
- [55] Singh NB, Middendorf B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Prog Cryst Growth Charact Mater* 2007;53:57–77.
- [56] Powers JM. Gypsum Products and Investments. *Restor. Dent. Mater.* 11th ed., St. Louis: Mosby; 2002.
- [57] Ferreira AR, Filho HN, Pinto JHN. Determinação da Magnitude de Expansão de alguns tipos de gesso. *Salusvita* 2000;19:29–39.
- [58] Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*. Chichester: John Wiley & Sons; 2001.
- [59] Hummel DO. *Atlas of Plastics Additives - Analysis by Spectrometric Methods*. Berlin: Springer; 2002.
- [60] Stuart B. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. West Sussex: John Wiley & Sons; 2007.
- [61] Larney J. Ceramic Restoration in the Victoria and Albert Museum. *Stud Conserv* 1971;16:69–82.
- [62] Pepper T. Polyester Resins. *ASM Handbook, Composites* 2001;21:90–6. doi:10.1361/asmhba0003363.
- [63] Craft ML, Solz JA. Commercial vinyl and acrylic fill materials. *JAI* 1998;37:23–34.
- [64] Pohoriljakova I. The Facts on FLÜGGER® Acryspalter : a study of the properties of a commercial filler 2010.
- [65] Vahur S, Teearu A, Peets P, Joosu L, Leito I. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>. *Anal Bioanal Chem* 2016.
- [66] Connolly T, Begg C. *Database Systems. A Practical Approach to Design, Implemenation, and Management*. 4 Ed. Harlow: Pearson Education Limited; 2005.

## ANEXO 1 – Equipamentos, condições de análise e preparação de amostras

### Equipamentos e condições de análise

- *Lâmpada UV* – a observação das peças com intervenções de restauro foi feita antes da amostragem com a *Lâmpada UV Midlight – Labino AB*, com comprimento de onda de 361,71 nm e potência: 35W.
- *Microscopia óptica* – a observação das amostras dos produtos comerciais e dos materiais de restauro recolhidos em peças cerâmicas arqueológicas foi realizada em Microscópio Óptico *Axioplan 2 Imaging*, com máquina fotográfica digital *Nekon DMX* acoplada. A observação foi realizada com luz refletida, transmitida (em alguns casos) e UV. Os filtros utilizados foram campo claro, campo escuro, luz polarizada e os filtros UV 5 (395-440 nm) e UV 8 (300-400 nm). Foram utilizadas as objetivas 5x, 10x e 20x.
- *Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, em refletância total atenuada (FTIR-ATR)* – as análises foram realizadas no equipamento portátil *Agilent Technologies – 4300 Handheld FTIR*, com célula de diamante. Os espectros foram adquiridos em modo de refletância total atenuada, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 aquisições, na faixa espectral entre os 4000 e os 650 cm<sup>-1</sup>. Todas as amostras foram analisadas diretamente sobre a célula de diamante.

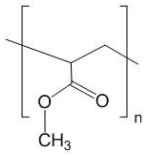
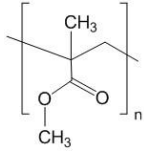
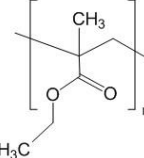
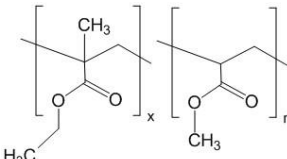
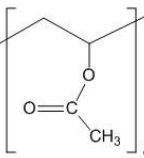
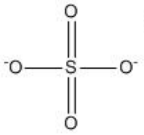
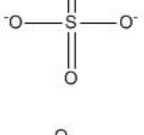
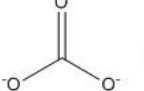
### Preparação de amostras

Das amostras de produtos comerciais recolhidas nos laboratórios dos museus, foi necessário preparar as resinas sintéticas e as amostras de sulfato de cálcio, antes das análises. A preparação destas amostras seguiram as indicações do fabricante, ou as metodologias mais referidas nas fichas de laboratório, ou às indicações do conservador-restaurador. Depois de preparadas, todas as resinas acrílicas e epoxídicas foram aplicadas sobre lâmina de vidro, com aplicador metálico de 200 µm de espessura, de maneira a formar um filme fino e regular. Já as amostras de poliéster e sulfato de cálcio foram colocadas em formas de silicone, até ganharem presa.

- *Resinas acrílicas*: a metodologia mais referida nas fichas de laboratório dos museus foi “40% em acetona”. Apesar de terem sido mencionadas outras percentagens e outros solventes, optou-se por preparar todas as resinas acrílicas a 40% (p/v) em acetona (0,4 g de resina em 1,0 ml de acetona). A única resina acrílica preparada de forma diferente foi a resina *Technovit® 5071*. A proporção pó-líquido indicada pelo fabricante é (2:1). A parte líquida foi misturada com a metade do pó e a outra metade só é adicionada depois que a primeira estiver completamente misturada. A proporção indicada resultou em uma espécie de massa, opaca, relativamente rígida.
- *Resinas epoxídicas*: as resinas epoxídicas foram preparadas conforme indicação do fabricante. Para as resinas de cura rápida a proporção de resina-endurecedor é 1:1. Já as resinas *Araldite AY103* foram misturadas com o endurecedor *HY965* na proporção 3:1, indicado pelo fabricante.
- *Resinas de poliéster*: as resinas de poliéster foram preparadas conforme indicação do fabricante. A marca *Sintolit®* indica 3% (v) de endurecedor e a marca *Araldite® AY103* indica 100 partes de resina para 2 de endurecedor. Para ambas foi preparado 1,0 g de resina.
- *Sulfato de cálcio*: nos laboratórios não há um protocolo para a preparação do sulfato de cálcio. Alguns produtos indicam a proporção gesso-água (2:1), sendo assim, todas as amostras foram preparadas com esta proporção.

## ANEXO 2 – Reagentes analisados

Tabela A2.1: Reagentes analisados, todos da marca Sigma-Aldrich, com exceção do sulfato de cálcio di-hidratado, da marca Panreac.

REAGENTES				
Composto	Fórmula química	Estrutura	Média peso molecular (Mw)	CAS
Poli(acrilato de metilo) P(MA)	$(C_4H_6O_2)_n$		~40.000	9003-21.8
Poli(metacrilato de metilo) P(MMA)	$[CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)]_n$		~120.000	9011-14.7
Poli(metacrilato de etilo) P(EMA)	$[CH_2C(CH_3)(CO_2C_2H_5)]_n$		~126.000	9003-42.3
Poli(metacrilato de etilo-co-acrilato de metilo) P(EMA-MA)	$[C_6H_{10}O_2]_x[C_4H_6O_2]_n$		-	-
Poli(acetato de vinilo) PVAc	$[CH_2CH(O_2CCH_3)]_n$		~82.000 ~167.000	9003-20-7
Sulfato de cálcio di-hidratado	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	 $Ca^{2+}$	-	10101-41-4
Sulfato de cálcio hemi-hidratado	$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$	 $Ca^{2+}$	-	10034-76-1
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	 $Ca^{2+}$	-	471-34-1

### ANEXO 3 – Produtos comerciais analisados

Tabela A3.1: Produtos comerciais adesivos recolhidos nos laboratórios dos museus ou adquiridos para este estudo.

ADESIVOS					
Família	Composto	Designação	Identificação	Estado físico	Instituição
Acrílicas	P(EMA-MA)	Plexigum N80	-	Sólido granular	MMC / MDDS
			Sarcol**		MNA
		Paraloid B72	HorQuim**	Sólido granular	MMC
			BIC***	Sólido granular	
			Seta	Sólido grão fino	MNA
			-	Sólido granular	MDDS
	Dow*	Sólido granular			
	P(MMA-EA)	Plextol D540	-	Dispersão	EMS
		Paraloid B44	BIC***	Sólido granular	MNA
	P(MMA)	Technovit 5071 (bicomponente)	Heraeus Kulzer*	Sólido em pó e líquido	MNA
Epoxídicas	DGBA	Devcon® 5 minutos	ITW Polymer Adhesives*	Líquido (viscoso)	MMC / MDDS
		Araldite Cristal (5 min)	Ceys S.A*		MNA
		Araldite AY103 / HY965	Ciba-Geigy* Ciba*	Líquido (viscoso)	MMC
		Araldite AY103	-		MDDS
Outros	Nitrató de Celulose	HMG® Heat and waterproof	HMG Paint Ltd.*	Líquido (viscoso)	DCR
		UHU® Hart	UHU® *		
	PVAc	UHU® All Purpose			

\*Fabricante; \*\* Distribuidor; \*\*\*Revendedor

Tabela A3.2: Produtos comerciais para preenchimento recolhidos nos laboratórios dos museus ou adquiridos para este estudo

PREENCHIMENTOS				
Família	Designação	Identificação	Instituição	
Poliéster	Sintolit Líquida	Bandini*	DCR	
	Sintolit Sólida			
	Aircoll FL	Airo Chemie*	MMC	
Sulfato de Cálcio	Gesso dental Hydrocal (tipo III)	Kerr Italia S.p.A.*	EMS	
	Gesso dental	Childente Mat.**	MNA	
	Gesso dental Snow White, n.2 (tipo I)	Kerr Italia S.p.A.*		
	Gesso tipo IV - Densite	-		
	Gesso dental Japan-Stone	Dr. Böhme & Schöps	MDDS	
	Gesso de dentista - pedra	-		
	Gesso cola	-		
	Gesso / gesso de dentista	-	MNA	
	Massa de Preenchimento	Polyfilla	Polyfilla S.A.*	MNA
		Aguaplast Standart (pó)	Tintas Robbialac**	MNA
Aguaplast pronto a usar		DCR		
Flügger		Flügger®*	DCR	
Hantek		CIN*	MDDS	
Massa de modelar	DAS®	Fila Hispania S.L.**	MMC	
	Darwi®	Darwi*	DCR	
Cargas	Fumed Sílica Wacker HDK N20	Wacker-Chemie*	MNA	
	Sílica HP 34	Sarcol**		
	Gasil 23D	Sarcol**		
	Microesfera de vidro	-	MMC	
	Talco	-		
	Sílica Coloidal	Aerosil		
	Pó de pedra	-		

\*Fabricante; \*\* Distribuidor; \*\*\*Revendedor

Total de produtos comerciais analisadas:  
adesivos: 21; preenchimento: 28.

## ANEXO 4 – Produtos comerciais: características observadas

Tabela A4.1: Características observadas após a preparação e/ou aplicação dos produtos comerciais em lâmina de vidro para realização das análises.

Família	Produto	Cor	Dureza	Coesão	Fluorescência sob luz UV	Observações
Acrílicas	Paraloid® B72 Plexigum N80 Paraloid® B44 Plexitol® D540	Incolor transparente	Semi-flexível	-	Não observado	Todos os produtos comerciais analisados, independente da marca, apresentaram as mesmas características após preparação
	Technovit 5071	Amarelado opaco	Rígido	Coeso	Fluorescência moderada	Foram preparadas duas amostras do mesmo produto, em que uma delas apresentava o endurecedor mais amarelado. Após a preparação não foram observadas diferenças entre as amostras
Epoxídicas	Devcon® 5 min Araldite® Cristal (5 min)	Incolor transparente	Rígido	-	Fluorescência intensa	As amostras dos produtos comerciais provenientes de embalagens já abertas apresentaram fluorescência mais intensa do que aquela apresentada pelo produto comercial proveniente de uma embalagem selada
	Araldite® AY103 + HY956	Amarelado transparente Amarelado opaco	Rígido Pegajoso	-	Fluorescência intensa	A amostra do produto comercial mais envelhecido (+ 20 anos) mantido em embalagem original, não apresentou cura completa após a preparação, permanecendo pegajoso. Esta amostra apresentou fluorescência mais intensa que as demais amostras
Nitrato de Celulose	HMG® Heat and waterproof UHU® Hart	Incolor transparente	Semi-flexível	-	Fluorescência pouco intensa	Amostras de produtos novos
PVAc	UHU® All Purpose	Incolor transparente	Flexível	-	Não observada	Produto em embalagem original aberta
Sulfato de Cálcio	Gesso dental Snow White 2 Gesso pedra Gesso Dental Japan Stone Gesso Cola	Branco	Rígido	Coeso	Fluorescência pouco intensa	Todos os produtos comerciais apresentaram fluorescência pouco intensa e não homogênea. Os produtos gesso cola, gesso dental Hydrocall Kerr e gesso dental Japan Stone apresentaram partículas com fluorescência mais intensa que aquelas observadas nos demais produtos. O produto gesso dental Snow White 2 apresentou menor coesão que os demais
	Gesso dental Childente Mat Gesso Dental Hydrocall Kerr Gesso dental sem referência	Amarelo				
	Gesso tipo IV Densite	Rosa				
Poliéster	Sintolite® líquida Aircoll® FL	Amarelado opaco	Muito rígido	-	Fluorescência intensa	O produto comercial Sintolite® Líquida apresenta fluorescência mais intensa do que o produto sólido da mesma marca
	Sintolite® sólida	Branco				
Massas de Preenchimento	Aguaplast® Standart Aguaplast® Universal Flügger® Hantek® DAS® Darwi®	Branco opaco	Macio	Coeso	Fluorescência pouco intensa / moderada	Todos os produtos comerciais apresentaram fluorescência não homogênea, com alguns componentes a apresentarem fluorescência mais intensa, nomeadamente as fibras presentes nas massas modeláveis de preenchimento DAS e Darwi

## ANEXO 5 – Vibrações obtidas por FTIR-ATR para produtos comerciais referidos em fichas de tratamento, amostrados nos laboratórios dos museus ou adquiridos para este estudo

### Acrílicas

Tabela A5.1: Principais compostos das resinas acrílicas e suas vibrações características, obtidas por FTIR-ATR. [28–35]

Composto	Adesivos	Proporção	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )					
			$\nu$ C-H	$\nu$ C=O	$\delta$ C-H	$\nu$ C-O	$\delta$ C-C	$\rho$ C-H
P(EMA-MA)	Paraloid® B72	70/30	2985 (w)	1722 (s)	1446 (m)	1233 (m); 1140 (s); 1024 (m)	969 (w)	859 (w)
	2953 (w)		754 (w)					
	Plexigum N80		2984 (w)	1721 (s)	1386 (w)	1234 (m); 1141 (s); 1023 (m)	968 (w)	859 (w) 752 (w)
P(MMA-EA)	Paraloid® B44	~70/30	2988 (w)	1724 (s)	1435 (m)	1235 (m); 1141 (s); 1034 (w)	988 (m)	845 (w)
	2953 (w)	754 (w)						
	Plextol® D540	~ 50/50	2956 (w)	1726 (s)	1449 (w)	1237 (m); 1141 (s); 1066 (w)	988 (w)	842 (w)
			2876 (w)		1386 (w)		962 (w)	754 (w)
P(MMA)	Technovit® 5071*	-	2995 (w)	1722 (s)	1482 (w)	1238 (m); 1191 (m); 1142 (s); 1071 (w)	985 (w)	839 (w)
			2949 (w)					750 (w)
			2863 (w)					713 (w)

\* Os valores de vibração correspondem à análise da resina preparada com os materiais mantidos nas embalagens originais. Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

### Epoxídicas

Tabela A5.2: Resinas epoxídicas comerciais e suas vibrações características, obtidas por FTIR-ATR. [28,30,31,42–46].

Composto	Adesivos	Proporção	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )							
			$\nu$ O-H/ $\nu$ N-H	$\nu$ C-H (oxi.)	$\nu$ C-H	$\nu$ C=O	$\nu$ C=O (arom.)/ $\nu$ C-C (arom.)	$\delta$ C-H $\delta$ O-H	$\nu$ C-O (arom.)/ $\nu$ C-O	$\nu$ C-O-C (oxi.)/ $\rho$ C-H
	Devcon® 5 min**	95-100% (peso)	3537- 3132 (w)	3040 (w)	2968 (w) 2915 (w) 2870 (w)	-	1608 (w) / 1508 (m)	1456 (w) 1374 (w) 1339 (w)	1295 (w) 1243 (m) / 1181 (m) 1086 (s) 1030 (s)	909 (w) 828 (s) 768 (w) 737 (w)
DGEBA*	Araldite® Cristal 5 min***	60-100%	3564- 3126 (w)	3059 (w) 3037 (w)	2918 (w) 2867 (w)	-	1607 (w) / 1508 (s)	1454 (w) 1352 (w)	1294 (w) 1237 (s) / 1181 (m) 1102 (s) 1033 (s)	945 (w) 906 (w) 827 (s) / 754 (m)
	Araldite® AY103****	-	3441- 3197 (w)	3057 (w)	2963 (w) 2932 (w) 2873 (w) 2833 (w)	1723 (w)	1607 (w) / 1581 (w) 1508 (s)	1456 (m) 1414 (w) 1384 (w) 1362 (w)	1245 (s) / 1183 (s) 1121 (m) 1074 (m) 1034 (s)	966 (m) 915 (w) 828 (s) / 738 (w)

\* Informação obtida na ficha de segurança do produto, fornecida pelo fabricante. \*\* Produto novo. \*\*\* Produto em embalagem original, porém aberto. \*\*\*\* Produto em embalagem original, porém envelhecido (data da embalagem: 98/03/17). Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

### Vinílicas

Tabela A5.3: Vibrações características, obtidas por FTIR-ATR, para resinas PVAc e adesivo UHU All Purpose. [28,29,34,35,47].

Composto	Adesivos	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )				
		$\nu$ C-H	$\nu$ C=O	$\delta$ C-H	$\nu$ C-O-C	$\rho$ C-H
PVAc	Sigma- Aldrich	2972 (w) 2934 (w)	1729 (s)	1434 (w) 1370 (m)	1224 (s); 1091 (m); 1018 (m); 945 (m)	795 (w)
	UHU® All Purpose	2968 (w) 2933 (w)		1434 (w) 1370 (m)		844 (w) 795 (w)

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

## Nitrato de celulose

Tabela A5.4: Vibrações características, obtidas por FTIR-ATR, para adesivos de nitrato de celulose de marcas comerciais [28,30,50,51]

Composto	Adesivos	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )								
		$\nu$ O-H / N-H	$\nu$ C-H	$\nu$ C=O	$\nu$ N-O	$\delta$ C-H	$\nu$ C-O / C-C / C-N	$\nu$ C-C / $\delta$ N-O	$\delta$ CH <sub>2</sub>	$\delta$ O-H
Nitrato de celulose	HMG® Heat and waterproof	3618- 3240 (w)	2961 (w) 2928 (w) 2876 (w)	1714 (w)	1644 (s) 1273 (s)	1456 (w) 1429 (w) 1379 (w)	1125 (w); 1062 (m); 1023 (m)	999 (m) 825 (s)	744 (m)	677 (m)
	UHU® Hart	3632- 3208 (w)	2967 (w) 2941 (w) 2881 (w)	1736 (w)	1640 (s) 1274 (s)	1459 (w) 1431 (w) 1372 (w)	1159 (w); 1118 (w); 1060 (m); 1020 (m)	999 (m) 822 (s)	754 (m)	675 (m)

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

## Sulfato de Cálcio

Tabela A5.5: Vibrações características, obtidas por FTIR-ATR, para sulfato de cálcio de marcas comerciais distintas, após sua presa [58–60].

Produto comercial	Informação do fabricante	Identificação FTIR-ATR	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
			$\nu$ O-H	$\delta$ O-H	$\nu$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Dental Hydrocal Sds Kerr	Gesso tipo III		3524 (w); 3398 (w)		1101 (s); 1004 (m); 667 (m)
Childente-Mat**	-		3522 (w); 3399 (w)		1099 (s); 1004 (m); 667 (m)
Gesso cola*	-		3523 (w); 3403 (w)		1099 (s); 1005 (m); 667 (m)
Gesso dental*	-		3516 (w); 3399 (w)		1103 (s); 1004 (m); 667(m)
Gesso de dentista / gesso pedra*	-	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3523 (w); 3400 (w)	1683 (w) 1620 (w)	1102 (s); 1004 (m); 667 (m)
Gesso de dentista*	-		3523 (w); 3403 (w)		1105 (s); 1004 (m); 667 (m)
Japan-Stone	-		3524 (w); 3397 (w)		1106 (s); 1004 (m); 667 (m)
Snow White Plaster No. 2	Gesso tipo I		3519 (w); 3394 (w)		1106 (s); 1004 (m); 667 (m)
Densite**	Gesso tipo IV		3525 (w); 3402 (w)		1091 (s); 1005 (m); 667 (m)

\* Referência dada pela equipa do museu

\*\* Nome da empresa distribuidora, única referência na embalagem do produto.

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

## Resina de poliéster

Tabela A5.6: Vibrações características, obtidas por FTIR-ATR, para resinas de poliéster de marcas comerciais. [58,59].

Produto comercial	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )								
	Si-O	$\nu$ C-H	$\nu$ (OH)	$\nu$ C=O	$\nu$ C=C (arom.)	$\nu$ / $\delta$ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\nu$ C-O (éster)	$\nu$ C-O-C	$\delta$ anel-H
Sintolit® líquida	3677 (w) 667 (m)	2983 (w) 2925 (w)	-	1723 (m)	1601 (w) 1582 (w)	1416 (m) 872 (s) 701 (m)	1258 (m)	1117 (m) 1064 (m) 1012 (s)	742 (m)
Sintolit® sólida	-	2922 (w) 2852 (w)	-	1798 (w) 1725 (m)	1601 (w) 1582 (w)	1410 (m) 872 (s) 711 (s)	1260 (s)	1117 (m) 1066 (m) 995 (m)	742 (m)
Airocoll® FL	-	2958 (w) 2881 (w)	3514 (w)	1796 (w) 1716 (s)	1646 (w) 1600 (w) 1581 (w)	1417 (m) 872 (s) 711 (m)	1254 (s)	1116 (s); 1067 (s); 978 (m)	773 (w); 743 (m)

Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

## Material de preenchimento

Tabela A5.7: Identificação das amostras de produtos comerciais recolhidas nos laboratórios ou adquiridas para este estudo, por FTIR-ATR. [28,29,58–60].

Produto comercial	Informação do fabricante	Identificação FTIR-ATR	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )							
			O-H	C-H	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	C=O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si-O	C-O	
Aguaplast® (sem ref.)	-	CaCO <sub>3</sub> + componente orgânico	3466- 3120(w)	2877 (w)						1150 (w) 1082 (w) 1040 (w) 941 (w)
Aguaplast® Standard Cima	Polímeros hidrossolúveis e cargas minerais		3490- 3123 (w)	2928 (w) 2876 (w)		1393 (s) 871 (s) 712 (m)	1797 (w)			
Aguaplast® Universal	Pasta pigmentada em meio aquoso	Silicato + CaCO <sub>3</sub> + componente acrílico	-	2960 (w) 2935 (w) 2875 (w) 789 (m)	1417 (w) 874 (m) 712 (w)	1731 (w)			1062 (s) 700 (w)	1195 (w)
Hantek®	Massa aquosa fina	CaCO <sub>3</sub> + componente acrílico	-	2934 (w) 2879 (w)	1394 (s) 872 (s) 712 (m)	1797 (w) 1740 (w)				1241 (m) 1089 (w) 1025 (w) 948 (w)
Flügger® Acrylspalter	Metacrilato de butilo e carbonato de cálcio [64]*		-	2933 (w) 2867 (w)	1394 (s) 872 (s) 712 (m)	1798 (w) 1738 (w)				1240 (m) 1088 (w) 1022 (w) 947 (w)
Polyfilla® Reboucheur intérieur (pó)	Sulfato de cálcio, éteres de celulose e agentes retardantes [5]	CaSO <sub>4</sub> •1/2H <sub>2</sub> O	3608 (w) 3555 (w) 3999 (w) 1684 (w) 1619 (w)	-	-	-		1141 (s) 1111 (s) 1086 (s) 1007 (m) 660 (s)		-
DAS®	Água, cargas inorgânicas e ligantes vegetais	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O + silicato	3677 (w) 3530 (w) 3404 (w) 1683 (w) 1620 (w)	-	-	-		1107 (m) 1083 (m) 667 (s)	981 (s) 952 (s) 825 (m) 726 (m)	-
Darwi®	-	CaCO <sub>3</sub> + silicato + componente orgânico	3696 (w) 3677 (w) 3622 (w)	2922 (w) 2853 (w) 757 (w)	1410 (m) 872 (s) 712 (w)	1798 (w)			1005 (s) 914 (m) 799 (w)	-

\*Composição também indicada pelo revendedor do produto. Conservation Resources UK Ltd. Acedido em Julho de 2016.  
[http://www.conservation-resources.co.uk/index.php?main\\_page=product\\_info&products\\_id=638](http://www.conservation-resources.co.uk/index.php?main_page=product_info&products_id=638)  
 Intensidades: forte (s); médio (m); fraco (w).

## ANEXO 6 – Comparação de espectros obtidos por FTIR-ATR de produtos comerciais

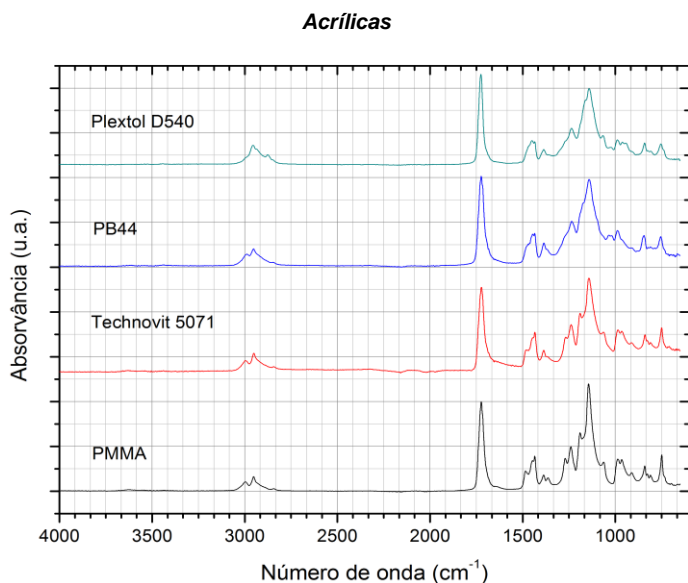


Fig.A6.1: Comparação dos espectros obtidos para os produtos comerciais Paraloid® B44, Plextol® D540 e a resina acrílica Technovit®5071. O espectro de referência PMMA é o homopolímero da marca Sigma-Aldrich. É possível perceber que a resina Technovit®5071 apresenta o espectro mais semelhante àquele do homopolímero de referência. Os outros dois produtos são copolímeros e apresentam diferenças, principalmente o alargamento e o deslocamento das bandas entre os 1300 e 1000 cm<sup>-1</sup>. As diferenças no espectro do Plextol D540 relativamente ao PB44 podem estar relacionadas ao facto de serem adesivos com proporções distintas de monómeros e/ou ao facto do primeiro produto ser uma dispersão acrílica.

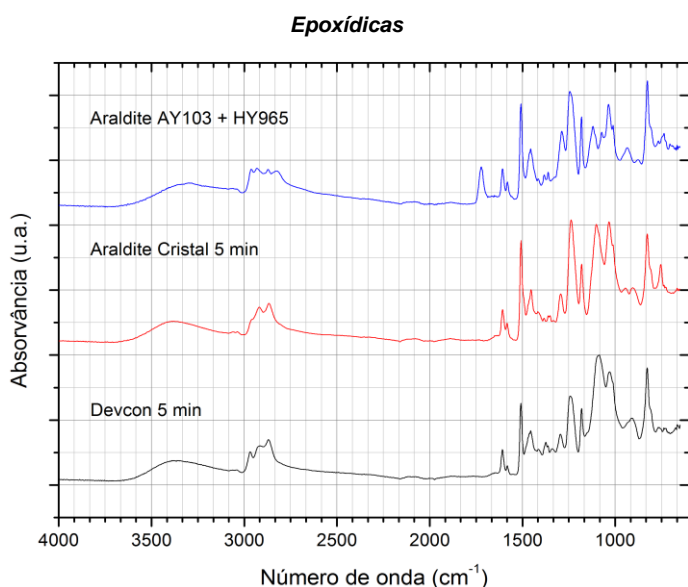


Fig.A6.2: Comparação dos espectros obtidos para os produtos comerciais Devcon® 5 min, Araldite® Cristal 5 min e Araldite® AY103, com endurecedor HY956. É possível observar em todos os espectros as bandas características das resinas epoxídicas a base de DGEBA, a 1508 cm<sup>-1</sup> e a 1607 cm<sup>-1</sup> [28], entre outras bandas similares. As maiores diferenças correspondem ao espectro do produto Araldite® AY103. Este produto apresenta sinais de envelhecimento, que se refletem, principalmente, na presença da banda do carbonilo, a 1725 cm<sup>-1</sup> [42]. A interpretação completa destes resultados exigem maiores informações sobre a formulação dos componentes das resinas, bem como a comparação com espectros do mesmo produto, em diferentes situações de envelhecimento.

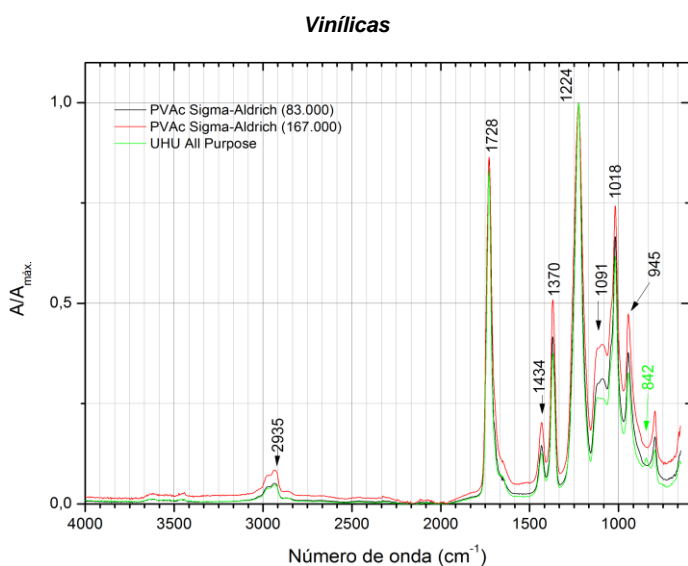


Fig.A6.4: Comparação dos espectros obtidos para os reagentes PVAc Sigma-Aldrich e o produto comercial UHU® All Purpose, recolhido de uma embalagem original, já aberta a vários anos (produto do DCR). Não houve alterações significativas nos espectros obtidos. Relativamente ao produto comercial, é possível observar a banda a 842 cm<sup>-1</sup>, inexistente nos outros espectros.

**Pastas e massas de preenchimento**

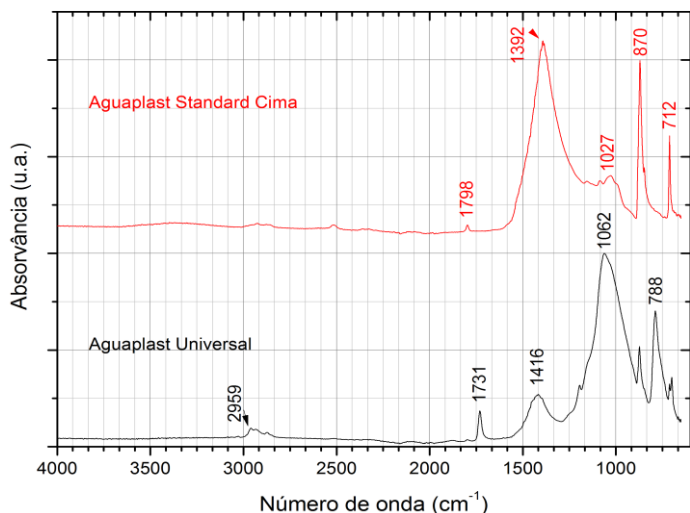


Fig.A6.5. Comparação dos espectros obtidos para as pastas de preenchimento Aguaplast® Standard Cima e Aguaplast® Universal. O primeiro produto apresenta as bandas características do carbonato de cálcio, com a banda alargada da distensão do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $1392\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com as bandas definidas de flexão do  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $870$  e  $712\text{ cm}^{-1}$ , sendo este, possivelmente o principal componente mineral do produto. Já a Aguaplast® Universal apresenta as mesmas bandas características do carbonato de cálcio, contudo pouco intensas. A banda mais intensa corresponde a vibrações de distensão Si-O, característica de silicatos [28,59].

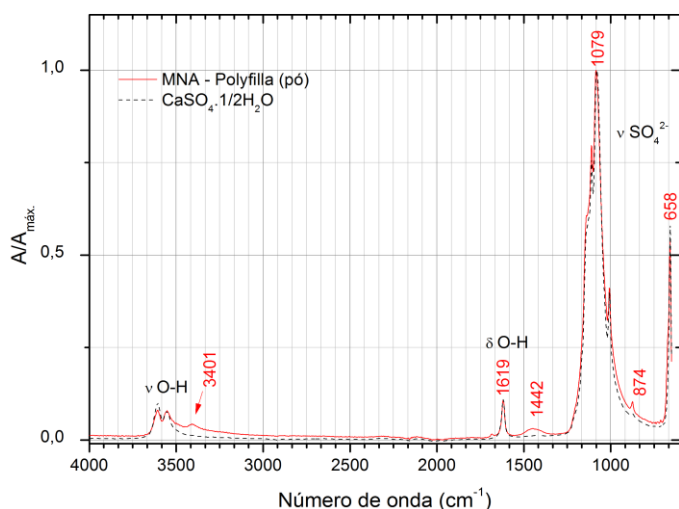


Fig.A6.6. Comparação dos espectros obtidos para o pó da pasta de preenchimento Polyfilla® e o  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{ H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich). O espectro obtido com a análise do produto comercial é semelhante ao espectro do sulfato de cálcio hemi-hidratado, com as principais diferenças nas bandas de fraca intensidade aos  $3401\text{ cm}^{-1}$  e  $1442\text{ cm}^{-1}$ , que aparecem apenas no espectro da Polyfilla®. Conforme discutido anteriormente, estas bandas correspondem a outros componentes adicionados ao produto comercial, para melhorar algumas propriedades do gesso [5].

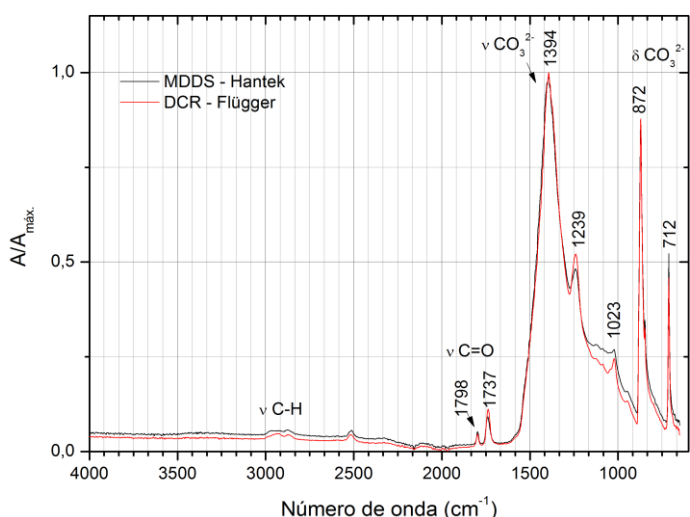


Fig.A6.7. Comparação dos espectros obtidos para as pastas de preenchimento Flügger® e Hantek® (CIN). Os espectros obtidos para os produtos comerciais são muito similares, sendo a principal diferença entre eles a intensidade das bandas entre os  $1239$  e os  $1023\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Pohorjakova (2010), a pasta de preenchimento Flügger® consiste em carbonato de cálcio e metacrilato de butilo [64]. As bandas do carbonilo, C-H e as bandas na zona da impressão digital não correspondentes ao carbonato, indicam a presença do componente acrílico. O boletim técnico do produto Hantek® fornecido pela empresa CIN não indica os componentes do produto.

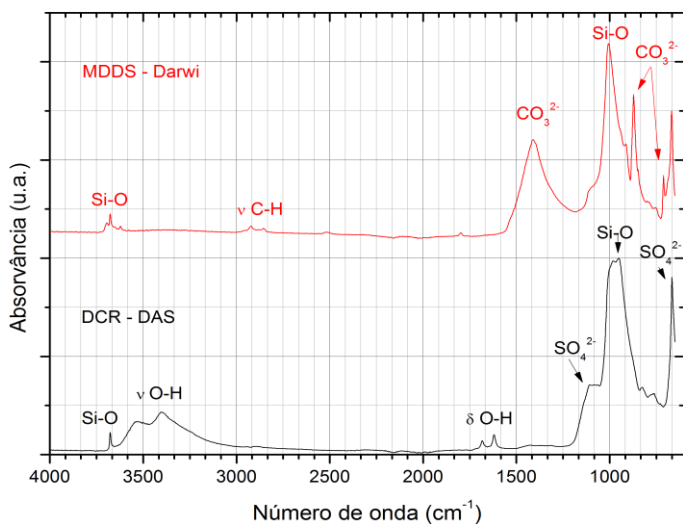


Fig.A6.8. Comparação dos espectros obtidos para as massas de preenchimento DAS® e Darwi®. Apesar de serem usados para a mesma finalidade, os produtos comerciais apresentam espectros distintos. A massa DAS® apresenta as bandas características do sulfato de cálcio di-hidratado, com as vibrações de distensão e flexão dos OH, a 3539, 3405, 1685 e 1620 cm<sup>-1</sup>, respetivamente, e as bandas do sulfato a 1085 e 667 cm<sup>-1</sup>[28,29,31]. Já a massa Darwi®, apresenta as bandas características do carbonato de cálcio a 1409, 872 e 712 cm<sup>-1</sup>. Ambos apresentam bandas características de silicatos, embora não seja possível especificar, no contexto deste estudo, o tipo de silicato utilizado.

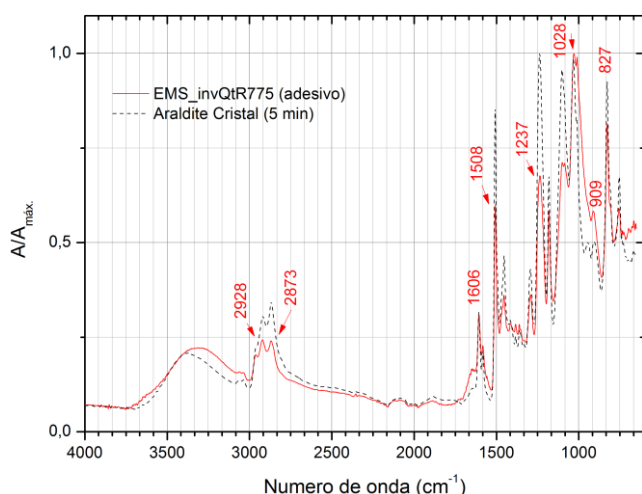
## ANEXO 7 – Comparação de amostras recolhidas em peças com produtos comerciais - alguns exemplos



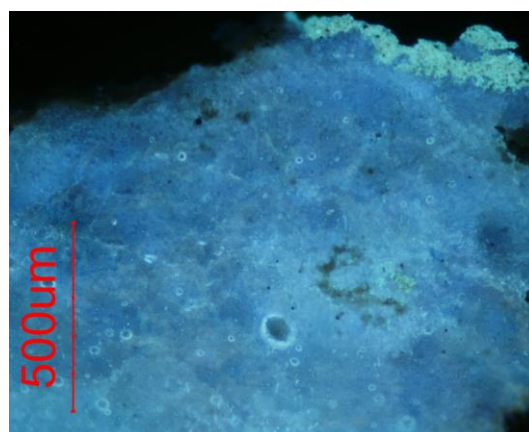
EMS, QtR775 – Taça de cerâmica comum



Segundo ponto de amostragem do adesivo



(A)



EMS\_invQtR775: MO, UV, 5x.

(B)

### EMS\_invQtR775 – Adesivo epoxídico

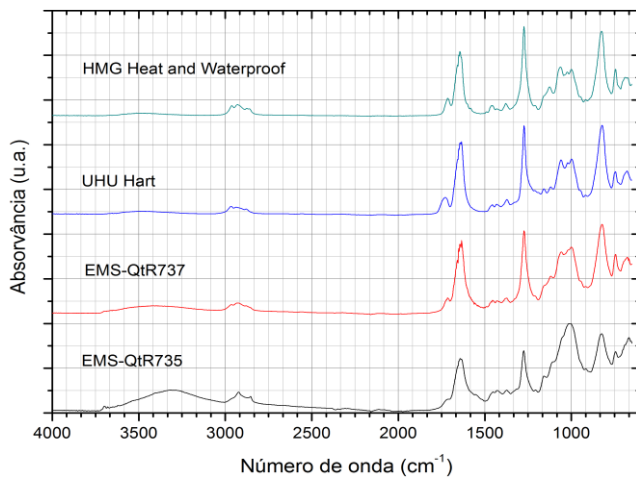
Fig.A7.1: Comparação entre o espectro adquirido para a amostra de adesivo recolhida no exterior da peça com o da resina epoxídica Araldite® Cristal 5 min. Conforme discutido no texto, na secção 4.1.1, esta peça possui duas fichas de tratamento, uma de 1992, com a indicação de união de fratura feita com Araldite, sem especificação, e outra de 2008, com indicação do uso de PB72 como adesivo usado em uma nova intervenção. Por esta razão, escolheu-se dois pontos distintos na tentativa de amostrar os dois materiais. O critério de escolha foi a aparência do adesivo. No ponto 1, numa das linhas de fratura do interior do objeto, o adesivo apresentava uma cor acastanhada e sem brilho, diferente do adesivo amostrado no ponto 2, no exterior da peça, que apresentava uma aparente transparência e brilho. A análise de ambas as amostras confirmaram ser adesivos epoxídicos. A comparação dos espectros (A) mostra a sobreposição das principais bandas, incluindo aquelas a 1606 e 1508  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes as vibrações de distensão  $\text{C}=\text{C}$  (aromático), características de produtos a base de DGEBA [33, 36, 46]. As maiores diferenças entre os espectros são as intensidades, mais fortes para o espectro do produto comercial. Ainda que não seja possível especificar o tipo de Araldite utilizada, pode ser que tenha sido um adesivo de cura rápida. A imagem de microscópio óptico (B) apresenta a fluorescência observada sob luz UV, com uma zona de contaminação da amostra, no canto superior direito da imagem.



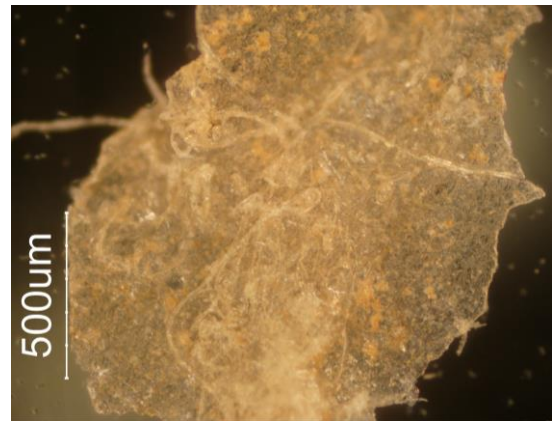
EMS, QtR737 – Taça cerâmica comum



EMS, QtR735 – Taça cerâmica comum



(A)



EMS\_invQtR735 (UHU Hart):MO, campo escuro, 5x.

(B)

### EMS\_invQtR737 e QtR735 – Nitrato de celulose

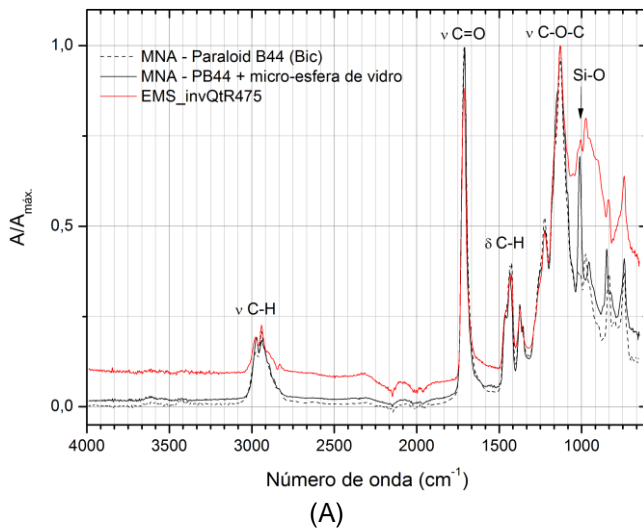
Fig.A7.1: (A) Comparação dos espectros obtidos para as duas amostras dos produtos comerciais UHU® Hart e HMG® Heat and Waterproof e das amostras dos adesivos aplicados nas peças cerâmicas desde 1987, indicados na ficha de tratamento como UHU® Hart. A amostra EMS\_invQtR735 apresentou maior influência da absorção do silicato, com a presença da banda alargada entre os 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente em decorrência à contaminação da amostra por resíduos da chacota, conforme é possível observar na imagem de MO (B). Apesar disto, é possível perceber a posição similar das bandas mais intensas em todos os espectros. A comparação entre os espectros dos produtos comerciais e da amostra EMS\_invQtR737 aponta maior semelhança com o espectro obtido para o produto UHU® Hart, sobretudo nas formas e nos posicionamentos das bandas entre os 1455 e 1373  $\text{cm}^{-1}$ .



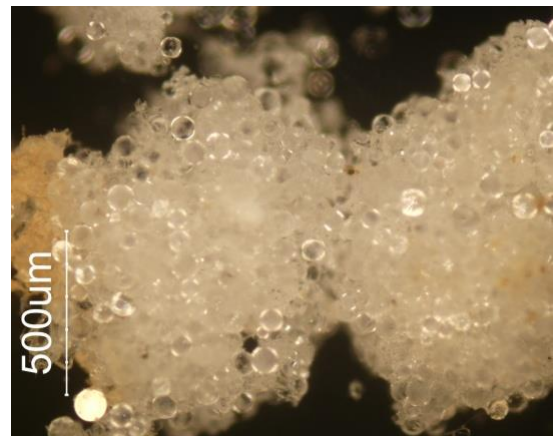
EMS, QtR475: Boca de ânfora



Ponto de amostragem do preenchimento da linha de fratura, no interior da peça.



(A)



MO: luz polarizada, 5x.

(B)

### EMS\_invQtR475 – Resina acrílica com carga

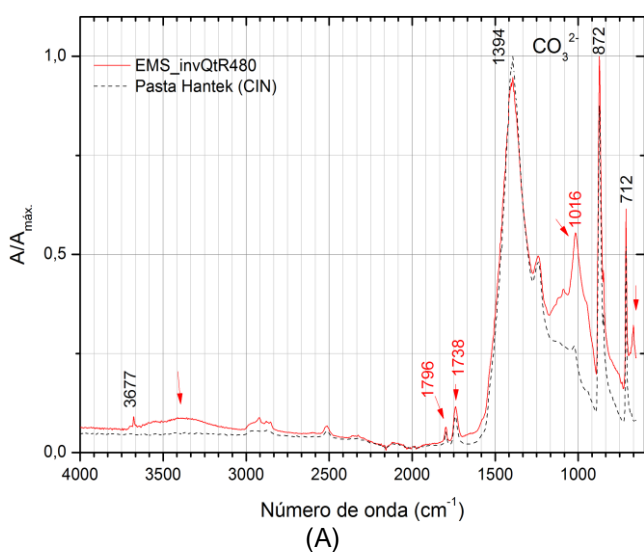
Fig.A7.2: Comparação dos espectros obtidos para o produto comercial Paraloid® B44, a mistura preparada pelo MNA deste adesivo com microesfera de vidro e a amostra recolhida na peça QtR475, pertencente ao EMS. Esta intervenção faz parte de um conjunto de peças do EMS que foram tratadas pelo MNA, em 2008. A metodologia de tratamentos do MNA inclui os preenchimentos de linhas de fratura realizados com uma pasta produzida pelo próprio conservador, a partir da mistura dos dois componentes acima referidos. Normalmente estes preenchimentos recebem integração cromática. Uma amostra desta mistura também foi analisada por FTIR-ATR. O espectro obtido é correspondente ao espectro da mistura do produto. Na figura (A) é possível perceber as bandas características do adesivo, com as vibrações de distensão dos C-H a 2987, 2952 e 2844  $\text{cm}^{-1}$ , a banda de distensão do C=O a 1724  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas de flexão das ligações C-H entre os 1460-1385  $\text{cm}^{-1}$  [32, 35, 40]. Quando misturado às microesferas de vidro, o espectro apresenta uma banda de forte intensidade a  $\sim 1023 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a zona de absorção dos silicatos [58,59]. Na imagem do microscópio óptico (B) é possível ver as microesferas agregadas. No canto esquerdo da imagem observa-se resíduos da camada cromática.



EMS, QtR480: Taça de cerâmica comum



Ponto de amostragem do material de preenchimento (exterior da taça)



(A)



MO: luz polarizada, 5x.

(B)

### EMS\_QtR480 – Pasta de Preenchimento

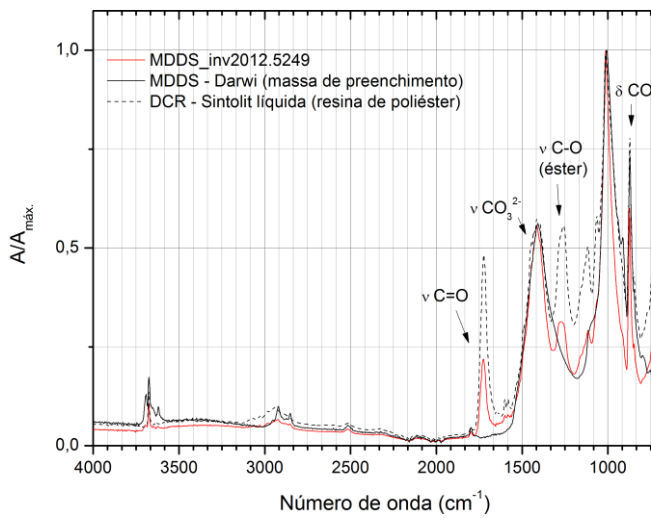
Fig.A7.3: (A) Comparação do espectro da amostra recolhida na peça EMS-QtR480 com o produto comercial de preenchimento Hantek®, fabricado pela CIN. A ficha de tratamento da peça, de 1992, indica o uso desta pasta de preenchimento para o acabamento. As bandas características das vibrações do carbonato de cálcio, indicadas no espectro, correspondem aos valores encontrados na literatura [31,58,59]. As bandas assinaladas em vermelho na figura são correspondentes com as bandas de absorção do sulfato de cálcio di-hidratado, porém, com exceção da banda a  $667\text{ cm}^{-1}$ , todas as outras estão desviadas. Além disso, as duas bandas da distensão dos grupos OH características do  $\text{CaSO}_4$ , na região entre os  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  não estão definidos no espectro da amostra. É possível que a presença das bandas do sulfato de cálcio estejam relacionadas com a amostragem, já que a ficha de laboratório também indica o uso do gesso de dentista. Conforme discutido anteriormente, o mais comum é o preenchimento da lacuna com sulfato de cálcio, seguida da aplicação de uma ou mais camadas de pasta de preenchimento para o acabamento. Nestes casos, é comum a amostra conter ambos os produtos. Na imagem de microscopia óptica (B) é possível perceber a textura granular e diferenças nas tonalidades de branco, o que indica a heterogeneidade da mesma.



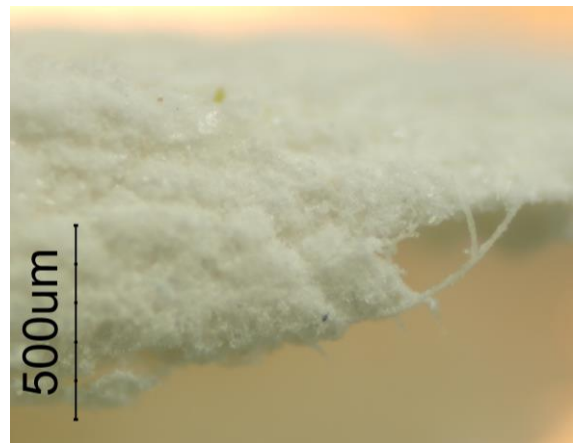
MDDS, 2012.5249 – Dolium (fragmento do bordo)



Amostra recolhida deste preenchimento



(A)



MO: campo escuro, luz transmitida, 5x

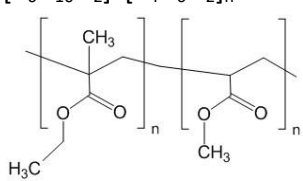
(B)

**MDDS\_inv2012.5249 – Resina de poliéster com massa de preenchimento**

Fig.A7.4: (A) Comparação dos espectros de FTIR-ATR obtidos para o produto comercial Sintolit® líquida, a massa de preenchimento Darwi® e a amostra MDDS\_inv2012.5249, correspondente à mistura dos dois materiais. Todos as amostras com a mistura destes dois produtos apresentaram espectros semelhantes, com as bandas de distensão do C=O a  $\sim 1723\text{ cm}^{-1}$  e da ligação C-O a  $\sim 1259\text{ cm}^{-1}$ , embora as bandas referentes à massa de preenchimento Darwi® sejam mais predominantes. A imagem de microscópio óptico (B) mostra as fibras que também fazem parte da composição da massa de preenchimento.

## ANEXO 8 – Proposta do tipo de informação a ser organizada em base de dados

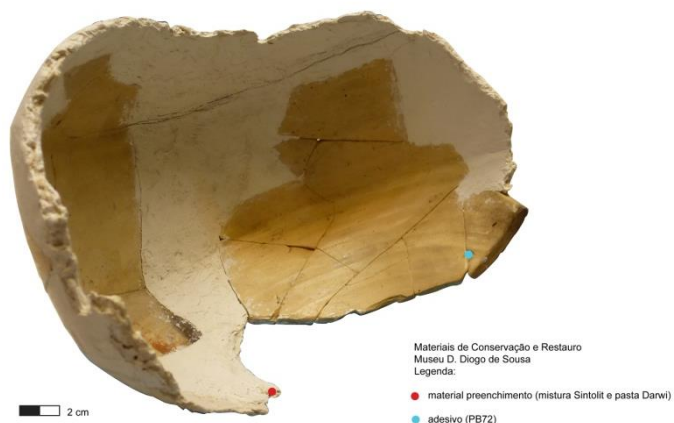
Tabela A8.1: Ficha proposta para o tipo de informação a ser organizada e disponibilizada, posteriormente, em uma base de dados informática.

Amostra	
1. Identificação	
Referência	MDDS_2002.0259_PB72_1
Tipo de utilização	Adesivo
Material identificado	Poli(metacrilato de etilo-co-acrilato de metilo)
Família	Acrílica
Fórmula química	$[C_6H_{10}O_2]_x[C_4H_6O_2]_n$
Molécula	
Recolhido em	Cerâmica Bracarense
Data da recolha	21/01/2016
Método amostragem	Feita com bisturi, acondicionada em lâmina de vidro
Proprietário	Museu D. Diogo de Sousa
Designação	Bilha de cerâmica Bracarense
Matéria	Cerâmica
Número de inventário	2002/0259
Ficha de tratamento	2002/0259
Data da intervenção	2007
Designação na ficha de tratamento / embalagem	Colagem c/ Paraloid B72 (solv. Acetona)
Bicomponente	Não
Estado físico original	Sólido granular
Métodos de preparação e aplicação originais	Dissolução da resina acrílica em acetona
Métodos de remoção conhecidos	Aplicação de acetona sobre o filme
Nome comercial	Paraloid B72
Fabricante	
Data de compra	
Ficha de segurança	<a href="http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&amp;language=pt&amp;productNumber=445819&amp;brand=ALDRICH&amp;PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F445819%3Flang%3Dpt">http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&amp;language=pt&amp;productNumber=445819&amp;brand=ALDRICH&amp;PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F445819%3Flang%3Dpt</a>
Referências	
Observações	
Ponto de amostragem	(1)
Responsável	Joana Lia Ferreira e Augusta Lima

Recolhido por  
Imagem geral



Fernanda Carvalho  
Mapeamento de amostragem



observações

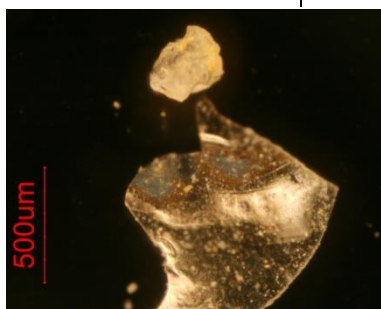
## 2. Características

Cor	Incolor
Dureza	Macio
Coesão e aderência	Pulverulento
Fluorescência - observação sob luz UV	Não fluoresce
Observações	Lâmpada UV, ...

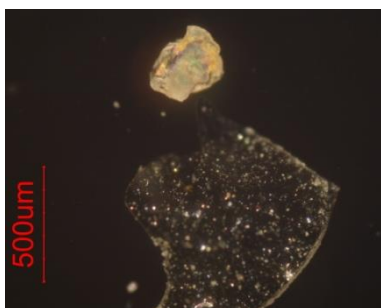
## 3. Análises

### Microscopia Óptica

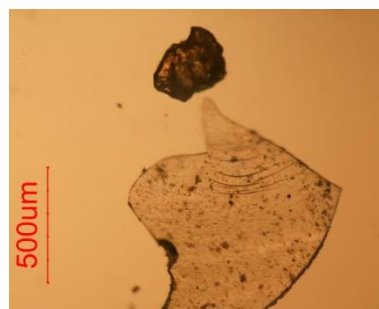
Método de preparação	Não aplicável
Data de preparação	Não aplicável



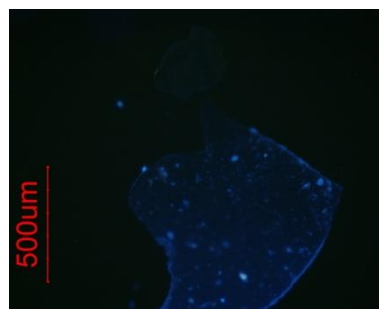
Campo escuro, 5x



Luz polarizada, 5x



Campo claro, 5x



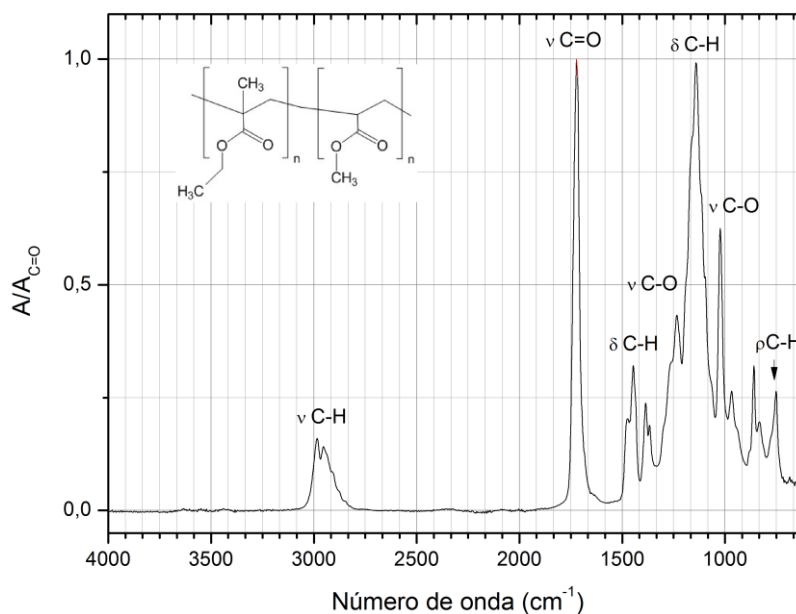
Filtro 8, 365 (nm), 5x

Equipamento

Microscópio Óptico *Axioplan 2 Imaging*

<b>Características do equipamento</b>	com máquina fotográfica digital Nikon DMX acoplada. A observação foi realizada com luz refletida e transmitida e filtros de contraste interferencial, campo escuro, luz polarizada e UV. As objetivas utilizadas foram de 5x, 10x e 20x. O equipamento pertence ao Departamento de Conservação e Restauro da FCT/UNL.
<b>Condições de análise</b>	Filtros usados, ampliação
<b>Data da análise</b>	05/02/2016
<b>Observações</b>	
<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)</b>	
<b>Método de preparação</b>	Não aplicável
<b>Data de preparação</b>	Não aplicável

### Espectros



<b>Equipamento</b>	
<b>Condições de análise</b>	
<b>Data da análise</b>	25/02/2016
<b>Observações</b>	
<b>Conclusão</b>	