

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**NANOREVESTIMENTOS À BASE DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA
CONSERVAÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO NO PATRIMÔNIO
CULTURAL**

Diana Bulcão Duarte Simões

Dissertação de Mestrado

Dezembro
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NANOREVESTIMENTOS À BASE DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA
CONSERVAÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO NO PATRIMÔNIO
CULTURAL**

Diana Bulcão Duarte Simões

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Tales da Silva Daitx e coorientação da Prof. Dra. Raquel Santos Mauler apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Simões, Diana Bulcão Duarte

Nanorevestimentos à base de dióxido de titânio para conservação de espumas rígidas de poliuretano no patrimônio cultural / Diana Bulcão Duarte Simões. -- 2023.

95 f.

Orientador: Tales da Silva Daitx.

Coorientadora: Raquel Santos Mauler.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Arte e design. 2. Deterioração. 3. Nanopartículas. 4. Organosilanos. 5. Espuma rígida de poliuretano. I. Daitx, Tales da Silva, orient. II. Mauler, Raquel Santos, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu tio Renato Bulcão, o maior apoiador da minha jornada de imersão acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores Tales S. Daitx e Raquel S. Mauler, por toparem o desafio de orientar alguém de formação tão diferente das pessoas que costumam cursar a Pós-graduação em Ciência dos Materiais. Ainda, agradeço por toda paciência, compreensão, dedicação e carinho que tiveram durante todo processo da minha pesquisa, e do meu mestrado como um todo. O apoio que tive não é possível de ser descrito em sua totalidade apenas em palavras, e por isso, sou muito grata.

Agradeço meus pais Cecília Bulcão e Leandro Braga, que mesmo há milhares de quilômetros de distância se mantiveram sempre próximos a mim, demonstrando muito interesse no desenvolvimento da minha pesquisa, mesmo que completamente distante de suas áreas de atuação.

Agradeço meu companheiro Ezequiel Silveira, que esteve comigo durante todo o desenvolvimento da minha pesquisa me apoiando e dando forças, sempre me lembrando da relevância do que escolhi fazer, e do porquê vim para cá. Agradeço todo o imenso amor, companheirismo, parceria, chamadas de atenção e uso do seu cartão de ônibus para ir até o Campus.

Agradeço à Dhora Dall’Agnol, que se tornou minha melhor amiga em Porto Alegre. Agradeço a amizade que criamos de forma tão rápida, fácil e espontânea, por termos escolhido dividir uma casa juntas, por toda parceria que fomos desenvolvendo e fortalecendo há mais de um ano. Agradeço por todo cuidado que teve e continua tendo, pela nossa relação e tudo que criamos juntas.

Agradeço à Ana Clara Sampaio e Matheus Bogossian pela união, pela conexão, pela sintonia, pela energia. Estamos juntas sempre.

Agradeço à Jessica Marques, da Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgicas e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M/UFRGS), por nos disponibilizar o uso da câmara climática, e por todo auxílio e troca ao longo do processo. Sua ajuda foi de extrema importância na realização deste trabalho.

Agraço ao Professor Fábio Silva do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS por disponibilizar o uso de aparelhos para as análises de Infravermelho por Transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura, e a Brendon Barbosa e Jaqueline Dilly, do Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PgDesign/UFRGS) pela disponibilidade e auxílio na realização das análises.

Agradeço a todos professores que tive durante a Pós-graduação em Ciência dos Materiais, sempre muito receptivos e compreensivos com relação à minha diferente área de formação. Todas as trocas e aprendizados foram de extrema importância durante a realização desse mestrado.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro durante o mestrado e ao Instituto de Química da UFRGS pelo espaço e infraestrutura oferecidos.

Por fim, agradeço a todo corpo docente e administrativo da Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e da Universidade do Rio Grande do Sul pelo auxílio recebido ao longo destes dois anos.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

INTERVENTIVE CONSERVATION OF RIGID POLYURETHANE FOAM BY MEANS OF TITANIUM DIOXIDE-BASED NANOCOATING – Apresentação oral no 17º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), em Joinville, Santa Catarina, em 2023.

RESUMO

Estudos realizados a partir dos anos 1990 sobre conservação de plásticos no patrimônio cultural identificaram poliuretanos (PU) na forma de espuma, como um dos tipos de polímeros mais susceptíveis a degradação, sendo os PU poliésteres mais sensíveis a degradação por hidrólise e térmica, e os PU poliéteres mais sensíveis a degradação por foto-oxidação. Desde então, vem sendo buscados métodos para a conservação e consolidação de espumas de PU. Deste modo, este trabalho propõe a síntese de nanorevestimentos à base de dióxido de titânio modificado com diferentes organossilanos, de modo que estes revestimentos possam ser empregados na conservação e tratamento de espumas rígidas de PU. Para isso, foram utilizados como modificadores um organossilano com um grupamento amino terminal, o (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES), e um organossilano com cadeia alquílica longa, o (*n*-octil)triétoxissilano (OTES), buscando boa afinidade química com as espumas, aumento da hidrofobicidade e elevação da resistência contra a foto-oxidação. As reações de modificação das nanopartículas foram conduzidas com diferentes proporções dos organossilanos em relação a nanopartícula (0:100, 25:75, 50:50, 75:25 e 100:0 APTES:OTES mL:mL). As modificações foram comprovadas através de análises de Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Análise termogravimétrica (TGA) e Análise Elementar de CNH a fim de comprovar e quantificar a incorporação de cada uma das espécies na nanopartícula. Após a sua obtenção, elas foram dispersas em etanol com uma proporção de 4,2% (g/mL) e as dispersões despejadas nas espumas de PU e deixadas secar até peso constante. As amostras tratadas passaram por processo de envelhecimento artificial em uma câmara climática sob influência controlada de temperatura, umidade e exposição à radiação ultravioleta e então, foram analisadas por Microscopia Eletrônica Varredura (MEV), FTIR-ATR, TGA, Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e análise de dureza através do método Shore A. Os resultados obtidos indicaram melhor afinidade dos revestimentos com as amostras quanto maior foi a proporção de APTES utilizada, porém os melhores resultados em relação a conservação estrutural e preservação de propriedades ocorreu com maiores quantidades do organossilano não hidrofílico OTES. De forma geral, o tratamento indicou resultados positivos, sendo um ponto de partida para o desenvolvimento de tratamentos focados em espuma rígida de PU.

Palavras-chave: Arte e design, Deterioração, Nanopartículas, Organossilanos, Espuma rígida de poliuretano

ABSTRACT

Studies made since the 1990s regarding the conservation of plastics in cultural heritage have shown that polyurethane (PU) foams are one of the synthetic polymers most prone to degradation, where polyesters PU are more sensible to hydrolysis and thermal degradation, and PU ethers more sensible to photo-oxidation. Since then, methods have been sought for the conservation and consolidation of PU foams. With that in mind, this study proposes the synthesis of nano-coatings based on titanium dioxide modified with different organosilanes, intended for use in the conservation and treatment of rigid PU foams. Two organosilanes, (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) with an amino terminal group, and (n-octyl)triethoxysilane (OTES) with a long alkyl chain, will be used as modifiers. The goal is to achieve good chemical affinity with foams, increase hydrophobicity, and enhance resistance to photo-oxidation. The modifying reactions were conducted with different organosilane to particle ratios (0:100, 25:75, 50:50, 75:25 e 100:0 APTES:OTES mL:mL). The modifications were confirmed through Fourier-Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TGA) and Elemental Analysis of CHN to verify and quantify the incorporation of each species into the nanoparticles. After preparation, they were dispersed in ethanol at a ratio of 4,2% (g/mL), and the dispersions poured onto PU foams and allowed to dry to a constant weight. The treated samples underwent an artificial aging process in a climatic chamber under controlled temperature, humidity, and exposure to ultraviolet radiation. Subsequently, they were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM), FTIR-ATR, TGA, Dynamic-Mechanical Analysis (DMA) and Hardness Test using the Shore A method. The results indicated a better affinity of the coatings with the samples as the proportion of APTES used increased. However, the best results in terms of structural preservation and conservation of properties occurred with higher quantities of the non-hydrophilic organosilane, OTES. Overall, the treatment showed positive results, serving as a starting point for the development of treatments focused on rigid PU foams.

Keywords: Art and design, Deterioration, Nanoparticles, Organosilanes, Rigid polyurethane foam

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema simplificado da reação química e estrutura molecular de um PU genérico. Fonte: Patti et al., 2021..... 27
- Figura 2:** Micrografias de uma espuma de PU flexível de célula aberta, à esquerda e rígida de célula fechada, à direita. Fonte: Gibson et al., 1989..... 28
- Figura 3:** Expansão Controlada, César Baldaccini, 1967. Fonte: Magalhães, 2015..... 29
- Figura 4:** *Natura morta*, Piero Gilardi, 1967. Fonte: van Aubel et al., 2019..... 29
- Figura 5:** À esquerda, performance “Gosma Profana”, Alice Ferraro, 2018. À direita, sem título, Alice Ferraro, 2018. Fonte: Instagram/Reprodução da artista..... 30
- Figura 6:** Luminária, Alga Menegat, 2022. Fonte: Instagram/Reprodução do artista..... 31
- Figura 7:** À esquerda: Microscopias de células de PU coletados de objetos históricos mostrando diferentes graus de condição. Da esquerda para a direita: luz polarizada cruzada, campo escuro, luz azul-violeta e luz ultravioleta. Fonte: Sá et al., 2017. À direita: Microscopia ótica de amostras de PU do miolo (acima) e da superfície (abaixo) da obra *Contentitroreumano n.1*. Fonte: La Nasa et al., 2018..... 32
- Figura 8:** Diferentes formas cristalográficas do TiO_2 : Rutila à esquerda, anatase ao centro e brookita à direita. Fonte: Woodley et al., 2009..... 36
- Figura 9:** Estrutura molecular dos diferentes organossilanos empregados na funcionalização das nanopartículas de TiO_2 44
- Figura 10:** Esquema da reação de funcionalização das nanopartículas de TiO_2 com os diferentes organossilanos. 44
- Figura 11:** Fotografia das nanopartículas de TiO_2 obtidas após os processos de funcionalização empregando diferentes proporções de organossilanos..... 45
- Figura 12:** Espectros de FTIR-ATR das amostras de TiO_2 puro, à esquerda, e TiO_2 funcionalizado com as diferentes proporções de organossilanos, à direita..... 46

Figura 13: Termogramas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de TiO₂ puro e TiO₂ funcionalizado com as diferentes proporções de organossilanos..... 48

Figura 14: Acima, fotografia de referência de amostras com e sem revestimento, antes do tratamento de envelhecimento artificial. Da esquerda para a direita, amostras PU puro, PU-TiO₂ e PU-APTES25-OTES75. Abaixo, fotografias da esquerda para a direita das amostras PU-APTES, PU-APTES75-OTES25, PU-APTES50-OTES50, PU-APTES25-OTES75, PU-OTES, PU-TiO₂ e PU puro após exposição as condições de envelhecimento artificial..... 51

Figura 15: Esquema reacional de formação de uma espuma de PU e o seu processo de degradação oxidativa levando a coloração amarelada do material. Fonte: TechNote..... 52

Figura 16: Micrografias de MEV para as amostras sem revestimento de (a) PU-D e (b) PU-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pelas setas roxas, equivalem à estrutura das espumas54

Figura 17: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES-D e (b) PU-APTES-R. As regiões de tonalidade mais esbranquiçadas, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos..... 55

Figura 18: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-OTES-D e (b) PU-OTES-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pelas setas roxas, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçadas, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos..... 56

Figura 19: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES75-OTES25-D e (b) PU-APTES75-OTES25-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pelas setas roxas, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçadas, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos..... 57

Figura 20: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES50-OTES50-D e (b) PU-APTES50-OTES50-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pelas setas roxas, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçadas, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos..... 58

Figura 21: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES25-OTES75-D e (b) PU-APTES25-OTES75-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pelas setas roxas,

equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçadas, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos..... 59

Figura 22: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-TiO₂-D e (b) PU-TiO₂-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pelas setas roxas, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçadas, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos..... 60

Figura 23: Espectros de FTIR-ATR das amostras de PU antes e após tratamento em câmara climática. Amostras (a) PU-D e PU-R (b) PU-APTES-D- e PU-APTES-R (c) PU-OTES-D e PU-OTES-R (d) PU-APTES75-OTES25-D e PU-APTES75-OTES25 (e) PU-APTES50-OTES50-D e PU-APTES50-OTES50-R (f) PU-APTES25-OTES75-D e PU-APTES25-OTES75-R (g) PU-TiO₂-D e PU-TiO₂-R..... 63

Figura 24: Termogramas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de PU após passarem pelo tratamento em câmara climática..... 65

Figura 25: Termogramas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de PU antes de passarem pelo tratamento em câmara climática..... 66

Figura 26: Curvas de E' e tan δ para as amostras de (a) PU-D e PU-R, (b) PU-APTES-D e PU-APTES-R, (c) PU-OTES-D e PU-OTES-R, (d) PU-APTES750OTES25-D e PU-APTES75-OTES25-R, (e) PU-APTES50-OTES50-D e PU-APTES50-OTES50-R, (f) PU-APTES25-OTES75-D e (g) PU-APTES25-OTES75-R g) PU-TiO₂-D e PU-TiO₂-R antes e após passarem pelo tratamento em câmara climática..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de reagentes empregada em cada uma das reações de funcionalização.	39
Tabela 2: Nomenclatura para as amostras de TiO ₂ funcionalizadas e espumas rígidas de PU.	43
Tabela 3: Valores de temperatura máxima (T _p) de degradação e resíduo a 700 °C das amostras de nanopartículas.....	47
Tabela 4: Resultados de análise elementar de C, H e N para as amostras de TiO ₂ puro e TiO ₂ funcionalizado com as diferentes proporções de organossilanos.....	50
Tabela 5: Valores de T _{10%} , T _p e resíduo a 700 °C para as amostras de PU após e antes de passarem pelo tratamento em câmara climática.....	64
Tabela 6: Valores de E', E'' e T _g para as amostras de PU após e antes de passarem pelo tratamento em câmara climática.....	68
Tabela 7: Resultados de dureza pelo método Shore A para as amostras de PU após e antes de passarem pelo tratamento em câmara climática	73

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

°C – Graus Celsius

AAAS – Amino alquil alcoxi silanos

AC – Acetato de celulose

AMDES – 3-aminopropil(metildietoxisilano)

APTES – (3-aminopropil)trietoxisilano

DVS – Análise de sorção dinâmica de vapor

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

g – Grama

h – Horas

ICOM – Conselho Internacional de Museus

ICR – *Istituto Centrale del Restauro*

mL – Mililitro

MPa – Mega Pascoal

NC – Nitrato de celulose

OTES – (*n*-octil)trietoxisilano

OTMS – *n*-octil(trimetoxisilano)

s – Segundos

T_{10%} – Temperatura inicial de degradação

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_p – Temperatura de degradação máxima

PU – Poliuretano

PVC – Policloreto de vinila

UR – Umidade relativa

UV – Ultravioleta

V&A – *Victoria & Albert Museum*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivo Geral.....	19
1.1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 TEORIAS DA RESTAURAÇÃO.....	21
2.2 ESPUMAS DE POLIURETANO – ARTE E DEGRADAÇÃO.....	27
2.3 APLICAÇÃO DE ORGANOSSILANOS NA CONSERVAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO	33
2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO MATERIAL AVANÇADO NA CONSERVAÇÃO DO PATRIMÔNIO CULTURAL.....	35
3. EXPERIMENTAL	38
3.1 MATERIAIS	38
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ MODIFICADAS COM DIFERENTES ORGANOSSILANOS.....	38
3.3 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE ESPUMA RÍGIDA DE PU E APLICAÇÃO DOS NANOREVESTIMENTOS.....	39
3.4 ENVELHCIMENTO ARTIFICIAL DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU.....	40
3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS E ESPUMAS RÍGIDAS DE PU 41	
3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).	41
3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	41
3.5.3 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	41
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.5.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	42

3.5.6 Análise de Dureza (Shore A).....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ MODIFICADAS COM DIFERENTES ORGANOSSILANOS.....	43
4.2 AVALIAÇÃO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU.....	50
4.2.1 Avaliação morfológica.....	53
4.2.2 Avaliação espectroscópica	61
4.2.3 Avaliação térmica.....	63
4.2.4 Avaliação termomecânica e mecânica.....	67
5. CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXO I	80
ANEXO II.....	81
ANEXO III	82

1. INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos sintéticos com características plásticas são incorporados por artistas na elaboração de obras de arte e objetos de *design* desde o início do século XX. Com o início da produção em escala industrial, o acesso a estes materiais foi facilitado, levando a um aumento de sua aplicação nas artes, como também em projetos de *design* e arquitetura. É possível observar um interesse por plásticos no repertório de artistas da *Popart* e do *Nouveau Réalisme*, por exemplo, movimentos artísticos que foram contemporâneos a este período de industrialização da produção destes materiais.

Em razão disso, com o passar do tempo museus, instituições e coleções privadas passaram a adquirir obras de arte e objetos produzidos com plásticos, criando, dessa forma, uma nova categoria de materialidade de acervos: os acervos plásticos.

Da mesma forma que ocorre em acervos “não sintéticos” – isto é, acervos compostos por materiais naturais, como minerais e metais, aplicados em esculturas, madeiras e fibras naturais, na estrutura de telas, pigmentos e aglutinantes orgânicos e inorgânicos na composição de tintas, entre outros –, os acervos plásticos também estão sujeitos a ação de agentes de degradação. Dentre estes agentes estão: a interação com oxigênio (O₂) a radiação ultravioleta (UV); a umidade relativa (UR) do ar, entre outros. A presença destes, e sua interação com os acervos plásticos acarretam danos à estrutura física e química dos materiais, também podendo levar a processos de degradação auto catalisadas – quando a degradação já existente contribui com o desenvolvimento e aceleração de novos processos degradantes. Materiais plásticos são compostos por uma extensa variedade de polímeros e aditivos, cada um apresentando diferentes estruturas químicas e aplicações. Por conta destas variadas configurações moleculares, cada tipo de plástico interage com agentes de degradação e sofre danos de forma específica. Portanto, não é possível estudar e analisar a degradação que acomete acervos plásticos de forma generalizada, sendo necessário aprofundamento para cada material polimérico específico, a fim de se compreender em detalhes sua estrutura e comportamento químico (1).

Com o desenvolvimento de pesquisas no campo da museologia e patrimônio cultural e, mais especificamente, no campo da conservação e restauração, que abordavam acervos plásticos, principalmente a partir dos anos 1990 (2), foi possível começar a traçar um perfil desses acervos, onde foram analisados sua composição, referente aos diferentes tipos de plástico presentes, seu estado de conservação, os processos de degradação identificáveis, aplicações de cada material, entre outros pontos. Essas pesquisas evidenciaram que, ao

contrário do que sugere o senso comum, materiais plásticos também sofrem processos de degradação, que os danificam e podem levar até a sua total desintegração (3).

De forma mais aprofundada, foi constatado que dentre os que são normalmente encontrados em acervos, existe um grupo de cinco materiais específicos que apresentavam processos de degradação mais avançados. São estes: a borracha vulcanizada, o acetato de celulose (AC), o nitrato de celulose (NC), o policloreto de vinila (PVC) e os poliuretanos (PU), principalmente na forma de espumas (4). Posteriormente estes compostos ganharam a nomenclatura de “plásticos malignos”, por ter sido descoberto que, além de serem mais sensíveis às degradações, esses também emitiam subprodutos do processo de degradação, que podem danificar o próprio material, no já citado processo de degradação auto catalisado, como também contribuir com o processo de degradação de outros objetos ao seu entorno, compostos por plásticos ou não (5).

Por conta dessas características, é crucial uma atenção redobrada a estes materiais específicos, mostrando-se de grande importância pesquisas que se aprofundem na sua conservação, para assim reduzir riscos à própria materialidade e à integridade dos acervos em geral.

Dentre os citados “plásticos malignos”, os compostos por PUs apresentam fragilidade alarmante, principalmente quando processados na forma de espuma, já que a estrutura física possibilita maior contato e interação com os agentes de degradação. Estudos publicados nas últimas décadas indicam que os processos de degradação em espumas de PU podem iniciar entre 20 e 30 anos desde sua produção, um tempo curto em relação à estabilidade material. Ainda, os próprios PUs possuem variedade de estruturas em sua composição. Pesquisas realizadas sobre a conservação de espumas de PU informam que PUs do tipo poliésteres tendem a sofrer maior degradação por hidrólise, a partir da interação com a UR presente, e degradação térmica, enquanto os PUs poliésteres costumam degradar por processo de foto-oxidação, através da interação com O₂ e radiação UV(6,7).

Somada à variedade de componentes químicos que podem ser utilizados na síntese dos PUs, existe também uma variação em relação a estrutura das próprias espumas, que podem ser flexíveis, com alta ou baixa densidade, “micro celular” ou rígidas (2).

Pesquisas desenvolvidas que abordam a conservação de espumas de PU, indicam que as espumas tratadas em geral são espumas flexíveis, por estas apresentarem maior sensibilidade às degradações, principalmente devido a configuração de suas cadeias, que se geram estruturas de célula aberta (8). Ainda assim, espumas rígidas de célula fechada são utilizadas como material artístico até a atualidade e estão susceptíveis a processos de degradação.

Partindo de estudos que investigam a conservação de espumas flexíveis de PU pode-se observar uma tendência na utilização de organossilanos para a conservação e consolidação mecânica de espumas degradadas. Por exemplo, pesquisas que utilizaram amino alquil alcoxi silanos (AAAS) reticulados para formação de uma rede tridimensional ligada a estrutura das espumas indicaram bons resultados com relação a consolidação mecânica e boa afinidade com o PU, por conta da presença do grupamento amina (7,9). Entretanto, apesar de bons resultados, materiais compostos apenas por silanos que contém grupos do tipo amina em sua composição levam a uma maior afinidade e, conseqüentemente, interação das espumas com a água proveniente da UR da atmosfera, o que tornaria o material ambigüamente bom e ruim para a conservação e estabilidade das espumas. A partir disso foram realizadas outras pesquisas que utilizaram de combinações de AAAS com organossilanos de estrutura não-hidrofílica, a fim de reduzir a interação com a umidade (6).

Seguindo no campo de materiais avançados aplicados na área da conservação e restauração, publicações recentes apontam para o uso das nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) no tratamento de diversos suportes, como papéis, cerâmicas e pedras, indicando bons resultados (10,11). Porém, não foram encontrados estudos apresentando a utilização da nanopartícula em suportes poliméricos sintéticos, como os a base de PU, que é o objeto de interesse desta pesquisa.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver nanorevestimentos à base de TiO_2 modificado com diferentes organossilanos com naturezas hidrofílicas e/ou hidrofóbicas, a serem testados para a conservação de espumas rígidas de PU presentes no patrimônio cultural.

1.1.2 Objetivos Específicos

- i) Funcionalizar nanopartículas de TiO_2 com diferentes proporções de organossilanos;
- ii) Caracterizar as nanopartículas funcionalizadas;
- iii) Preparar corpos de prova de espuma de PU;
- iv) Preparar soluções de revestimento com as nanopartículas funcionalizadas;

- v) Aplicar os nanorevestimentos a partir do derramamento das soluções de revestimento nos corpos de prova das espumas de PU;
- vi) Tratar amostras por meio de envelhecimento artificial em câmara climática;
- vii) Caracterizar as amostras degradadas à fim de avaliar os efeitos dos nanorevestimentos sobre as propriedades das espumas rígidas de PU.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o processo de pesquisa e revisão da bibliografia e dos referenciais teóricos utilizados na execução deste trabalho foi observado que, dentre as publicações específicas na área de conservação e restauração, não havia citações ou comentários a respeito das discussões presentes no campo das teorias da restauração. Como grande parte do material utilizado foi de artigos publicados em revistas ou jornais científicos, pode-se assumir que essa escolha é feita considerando a necessidade de síntese que esses textos apresentam.

Já o presente trabalho, além de não se tratar de uma produção textual resumida, aborda diretamente a proposta e síntese de um material a ser testado para a conservação interventiva de obras de arte. Dessa forma, esse material seria utilizado nos casos em que, após as devidas investigações teórico-práticas e discussões a partir dessas, fora decidido pela equipe responsável a necessidade de um tratamento direto. Mas como essas decisões são tomadas?

Para compreender o significado desse questionamento, e iniciar uma busca de como respondê-lo, é necessário retornar às teorias da restauração clássicas e contemporâneas, que, juntas, cada uma à sua forma, auxiliam os profissionais do campo em sua tomada de decisões e diretrizes de ação. Só após a compreensão destes pontos teóricos de grande importância é possível seguir com a revisão da bibliografia referente às partes mais práticas da pesquisa e execução do trabalho.

Ainda, como esse texto pode ser futuramente acessado por pessoas de diferentes áreas de formação, não é viável assumir que os leitores já teriam conhecimento a respeito desses assuntos, tornado assim a leitura mais acessível para todos.

2.1 TEORIAS DA RESTAURAÇÃO

No campo da Conservação e Restauração as discussões referentes às terminologias utilizadas são contínuas, sendo impossível estabelecer um significado imutável para cada termo. A fins de compreensão do texto ao longo de todo trabalho será apresentada a seguir uma breve explicação dos termos utilizados, de acordo com discussões recentes sobre o assunto.

De acordo com as resoluções aprovadas no 15º Encontro Trienal do Conselho Internacional de Museus (ICOM) (12) em 2008 e na 25ª Assembleia Geral do ICOM (13), em 2010, o termo Conservação e Restauração (na língua portuguesa) se refere a todas as medidas e ações que buscam a salvaguarda do patrimônio cultural material, com o objetivo de assegurar

seu acesso às gerações presentes e futuras. Na língua inglesa, o termo referente a este significado mais amplo utilizado é apenas *Conservation*.

Já em português, o termo “conservação” refere-se, de forma ampla, aos diferentes métodos de conservação, a conservação preventiva e a conservação curativa ou interventiva. A conservação preventiva (em inglês, *preventive conservation*) se refere às ações realizadas que visam evitar ou minimizar futuras degradações, prevenindo perdas de leitura ou da materialidade do patrimônio, agindo de forma indireta, com relação ao ambiente e entorno no qual estão submetidas, sem causar alteração na aparência dos bens.

A conservação curativa ou interventiva (em inglês, *remedial* ou *interventive conservation*) se refere às ações diretas sobre os bens culturais, que tem como objetivo deter ou desacelerar processos de degradação ativos, ou reforçar sua estrutura. Neste caso, podem acabar causando leves alterações na aparência. Já a restauração (em inglês, *restoration*) compreende todas as ações que incidem diretamente sobre os bens, com o objetivo de melhorar sua compreensão e usufruto, e que só devem ser realizadas no caso de perda de significado ou função, em decorrência dos efeitos de degradação ou alterações anteriores, mantendo respeito pela matéria original. Em geral, tendem a causar alterações visuais nos bens (12,13).

De forma concisa, os estudos de teorias do campo da Conservação e Restauração são chamados até o momento, na língua portuguesa, de Teorias da Restauração (em inglês, *Conservation Theories*). Apesar do nome, de forma geral, todas as teorias abrangem conceitos focados tanto nas práticas de restauração, quanto de conservação. Essas teorias foram formuladas a partir de contextos históricos, pesquisas e produção intelectual de seus propositores, e não são determinadas enquanto regras ou receitas a serem seguidas à risca, mas sim, concepções que permeiam debates e diretrizes de conservadores-restauradores e outros profissionais do campo.

Até o momento, as teorias estudadas podem ser divididas entre as clássicas, que foram elaboradas a partir do século XIX até meados do século XX, e a contemporânea, a partir da década de 1980 em diante, tendo como marco o livro *Teoria Contemporânea de La Restauración*, de Salvador Muñoz-Vinãs, do Departamento de Conservação da *Universitat Politècnica de València*, publicado em 2004 (14).

As primeiras teorias clássicas são atribuídas ao francês Eugène Emmanuel Viollet-le-duc (1814-1879) e ao inglês John Ruskin (1819-1900). Contemporâneos entre si, os teóricos iniciaram seus estudos e produções intelectuais em um contexto histórico comum a seus países, no qual o estilo arquitetônico medieval e, principalmente, o estilo gótico, era resgatado como

herança cultural do passado, o que também influenciava na formação de uma identidade nacional (15).

Viollet-le-duc começou sua atuação com arquitetura ainda na década de 1830, participando de projetos de restauração de diversas igrejas, como Sait Chapelle, Igreja de Vézelay, Notre Dame de Paris, Carcassone, Saint-Sernin de Toulouse e Amiens. Desenvolveu sua produção intelectual a medida em que consolidava suas diretrizes teóricas e práticas, que hoje conhecemos como “restauração estilística”, na qual buscava consolidar um modelo idealizado na pureza do estilo, a partir da investigação da unidade formal e estilística das construções. Para ele, a restauração se propunha como uma reformulação ideal do que teria sido feito se à época da execução do projeto detivessem os conhecimentos e tecnologias atuais, ou, do que fora originalmente idealizado pelo responsável do projeto.

Formulou métodos aprofundados de pesquisa e documentação, a fim de poder determinar de forma criteriosa a idade e as fases construtivas, sendo contra a remoção ou alteração de modificações feitas posteriormente ao projeto arquitetônico original, devendo ser mantidas em seu próprio estilo (16).

Viollet-le-duc é conhecido como um teórico e restaurador idealista, como é refletido nos métodos que propunha com sua restauração estilística, mas que tinha como princípio fundamental, utilizado até a atualidade no campo da conservação e restauração, a extensa investigação e documentação sobre os objetos de interesse, a fim de poder se propor a melhor forma de intervenção, dentro do que acreditava.

John Ruskin, por outro lado, não chegou a exercer atuação prática na conservação e restauração, mantendo-se em produções teóricas enquanto escritor e crítico de arte. Possuía grande admiração por ruínas, e assim pregava respeito à matéria original. Acreditava na conservação da arquitetura do passado como forma de registro de determinada cultura, atribuindo valor de documento material dos processos de desenvolvimento cultural, enquanto espaço de identidade e memória. Enxergava a preservação de edificações históricas como uma relação de compromisso social entre as gerações, o que permitiria que essas heranças culturais atravessassem os séculos, envelhecendo intocadas, admitindo suas mortes quando necessário.

Neste sentido, Ruskin considerava a idade como principal atributo das construções, o que lhes oferecia a pátina do tempo, agregando um estilo característico, incompatível com práticas de restauro. Para ele, a restauração causava perdas no valor documental das edificações, produzindo apenas réplicas e falsos históricos, o que afetaria sua autenticidade. Contudo, admitia reforços estruturais, reparos pontuais e manutenção periódica como método para evitar a morte prematura dos edifícios (17).

Assim, é possível observar que apesar de surgirem em um mesmo contexto histórico, as vertentes ideológicas de Viollet-le-duc e Ruskin divergem entre si, sendo até paradoxal considerar o trabalho de Ruskin como uma teoria de restauração, já que ele se mostrava contra essa prática, como comenta Muñoz-Viñas (14). Partindo dessa disparidade radical de formulações teóricas e práticas, outros intelectuais começaram a buscar formas de conciliar ambas as concepções, a fim de alcançar um equilíbrio entre as duas.

É neste contexto que se inicia a conservação científica, ainda que de forma sutil, a partir de considerações de ciências “históricas”, como arqueologia, paleografia e história, sendo considerada uma vertente “filológica” de conservação. Neste cenário, o arquiteto italiano Camillo Boito (1836-1914) se tornou um defensor dos monumentos enquanto documento histórico, buscando evitar adições ou eliminações de seu conteúdo. Assim, estabeleceu princípios, utilizados até os dias atuais na conservação e restauração, como a necessidade de discernimento entre as partes originais e as restauradas, e a mínima intervenção e reversibilidade, com objetivo de reduzir impactos dos processos de restauração de objetos (14).

Em seu texto *Os Restauradores*, originalmente apresentado em conferência realizada na Exposição de Turim, em 1884, Boito evidencia que conservação e restauração são práticas diferentes, muitas vezes antônimas, indicando precedência da prática da conservação sobre a restauração, e a limitação da última ao mínimo necessário. Assim, conseguiu alcançar um posicionamento intermediário entre as teorias de Viollet-le-Duc e Ruskin, ao ser contra a morte iminente dos monumentos, mas também não aceitando levá-los a um estado que poderia nunca ter existido (18). Nas aproximações, preconizava extensa pesquisa e documentação, admitindo alguns processos de restauração em casos específicos, ao mesmo tempo em que defendia a permanência da pátina como aspecto de valorização, além de indicar a conservação como prática para se evitar a restauração, dessa forma sendo considerado por muitos como um teórico moderado (19).

Mesmo estudado com relevância enquanto teórico do campo, Boito não foi o único a buscar uma forma de conciliar as diferentes vertentes do pensamento teórico da restauração. Neste cenário, a promulgação de Cartas Patrimoniais foi uma maneira encontrada por diversas instituições que procuravam conciliar e normalizar as linhas teóricas que se desenvolviam. Produzidas até os dias atuais, trata-se de documentos com normativas a respeito da atuação no campo da conservação e restauração, elaboradas em acordos com profissionais do meio e especialistas.

A primeira Carta conhecida foi a Carta de Atenas, publicada em 1931, e a partir disso outras passaram a ser publicadas com maior frequência, o que as tornou um meio de divulgação

de ideias e discussões do campo. Ainda, mesmo como resultado da soma de contribuições de vários especialistas, a figura do italiano Cesare Brandi (1906-1988) se destaca com relevância no desenvolvimento das teorias de restauro (14).

Cesare Brandi foi historiador da arte, que, a convite de Carlo Argan, assumiu a direção do *Istituto Centrale del Restauro* de Roma (ICR) em 1938 – num contexto em que se buscava métodos para resolver a questão da destruição do patrimônio histórico europeu, como efeito da 2ª Guerra Mundial – se mantendo no cargo até 1960 (20). Em 1948, também passou a atuar junto a Unesco, como especialista. Durante este período, produziu diversos trabalhos relacionados a sua experiência frente às problemáticas encontradas em sua atuação no ICR, e, ao deixar a direção do Instituto, se dedicou exclusivamente a avaliação de obras de arte e monumentos, o que contribuiu para o desenvolvimento de sua teoria (21).

Em 1963 é publicado o livro *Teoria do Restauro*, que juntava sua produção intelectual e teoria, elaborada principalmente a partir da atuação junto ao ICR, endossada na publicação da Carta de Veneza, no ano seguinte, em 1964. Brandi acreditava em uma ligação indissolúvel entre a arte e a restauração, sendo a restauração condicionada pela arte, e não o contrário. Com este pensamento, formulou axiomas a fim de nortear a prática da conservação e restauração, nos quais defendia a restauração apenas na matéria da obra de arte, a fim de não se cometer falsos artísticos e não intervir ou modificar o original, e o respeito à temporalidade do objeto restaurado, de modo que a restauração restabelecesse uma unidade potencial da obra, sem cancelar os traços da passagem do tempo ou cometer falsos históricos.

Brandi compreendia lacunas existentes como uma interrupção na leitura e entendimento total da obra, defendendo seu preenchimento de modo que não as deixasse em evidência, a ponto de obstruir o original, mas o suficiente para ser percebido como uma adição posterior, com o objetivo de auxiliar na compreensão total. Acreditava na preservação de ruínas ao entendê-las como testemunho da história humana. Por se tratar de vestígios de monumentos que não podem ser recompostos, as considerava um caso limite, no qual só caberia sua conservação ou pequenas intervenções, sem interferir com o original, e sempre distinguível enquanto intervenção, aplicando os mesmos parâmetros para casos de obras que ainda não sofreram total degradação. Nas intervenções de restauração preconizava o uso de materiais compatíveis com os originais, e tinha como princípios a mínima intervenção e a reversibilidade, possibilitando restaurações futuras, com novas técnicas que viriam a ser desenvolvidas, sem alterar o caráter histórico (21).

A teoria de Cesare Brandi se alinha com a vertente do Restauro Crítico, ao defender questões não abordadas no Restauro Científico ou Filológico, que englobava as teorias

elaboradas por Camillo Boito. Enquanto o Restauro Científico enxergava as obras por um viés documental, a partir do vestígio da passagem do tempo, respeitando suas fases e indicando intervenções mínimas e bem discernidas do original, o Restauro Crítico também tinha estes preceitos como base, mas se aprofundava ao analisar as obras a partir de seu valor artístico e estético. Nesta compreensão, o valor estético da obra é de enorme importância e deve ser levado em consideração nas tomadas de decisões dos métodos e práticas utilizados na abordagem de conservação e restauração. A *Carta del Restauro*, publicada em 1972, reflete as ideias principais da teoria de Brandi, que posteriormente continuou a ser desenvolvida por outros autores (14,21).

Durante o final do século XX, as vertentes de teorias do Restauro Crítico “Estético” coexistiram com uma nova abordagem teórica de restauração, que pode ser definida como “Novo Restauro Científico”. Nessa abordagem buscava-se uma ação mais direta, com relação a investigação e aplicação de técnicas, do que de fato um desenvolvimento teórico de ideias, o que é explicitado na falta de justificativas teóricas que sustentem as tomadas de decisões. Essa vertente no campo da Conservação e Restauração teve grande participação de profissionais das áreas de química, física e ciência dos materiais (14).

A Teoria Contemporânea da Restauração começou a ser desenvolvida nos anos 1980, na formulação de críticas ou alternativas ao que era feito e estudado, sendo produzida de forma independente por diversos intelectuais e profissionais do meio. Ainda assim, apesar da produção diversa e “não concentrada” de teorias, as ideias desenvolvidas em geral começaram a apresentar um viés aproximado, sendo capazes de formar um “quadro” maior e mais compreensivo que compreende as bases dessa nova teoria plural.

É essa aproximação das diferentes ideias que Muñoz-Viñas se propôs a fazer em seu livro *Teoria Contemporanea de La Restauración* (14). Como o autor comenta, o termo “contemporânea” se dá pelo fato de serem as teorias mais recentes desenvolvidas, como também por ser cada vez mais preferida enquanto ferramenta conceitual na tomada de decisões por profissionais da conservação e restauração.

Muñoz-Viñas (14) comenta que na Teoria Contemporânea – que abrange obras, objetos e construções tanto contemporâneos, quanto tradicionais – o fator mais relevante em relação às tomadas de decisões não se enquadra em aspectos físicos, técnicos ou científicos, mas sim na relação do objeto a ser conservado ou restaurado com as pessoas, seu uso, valores e significado. Assim, o resultado dos esforços de conservação e restauração devem ser julgados principalmente pela sua contribuição no aumento da satisfação para quem os objetos possuem significado, função ou valor simbólico.

De forma concisa, as ideias propostas na Teoria Contemporânea apontam para a necessidade constante de pesquisas e debates específicos para cada caso abordado, visto que cada obra traz em si conceitos, histórias, materialidades, valores e significados particulares, necessitando uma análise individual para cada uma.

2.2 ESPUMAS DE POLIURETANO – ARTE E DEGRADAÇÃO

Poliuretanos são uma família de polímeros versáteis descobertos e patenteados por Otto Bayer em 1937, e produzidos comercialmente a partir dos anos 1940 (22). São caracterizados pela ligação uretana -NH-CO-O- a partir da reação de isocianatos e polióis (Figura 1), podendo ser termofixos, termoplásticos, elastômeros, fibras ou espumas expandidas, a depender de sua composição química e funcionalidade dos reagentes (23).

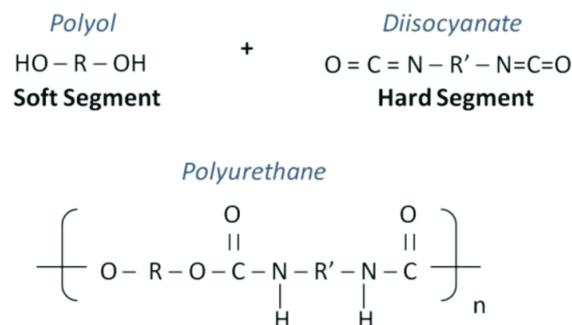


Figura 1: Esquema simplificado da reação química e estrutura molecular de um PU genérico.
 Fonte: Patti et al., 2021 (24).

Na estrutura dos PUs, o segmento referente ao isocianato, que pode ser alifático ou aromático, é denominado segmento duro, enquanto o segmento referente ao poliól, que pode ser um poliéster ou poliéter, é denominado segmento macio, e cada um destes é responsável por determinadas características do polímero. O segmento duro está relacionado com a rigidez, habilidade de formação de filme e resistência à abrasão, e o macio, as propriedades elásticas (24).

A formação de espumas de PU se dá pelo uso de agentes de expansão, que formam bolhas de gás durante a reação de polimerização. Estas espécies costumam ser líquidos com baixa temperatura de ebulição, volatizados pelo calor gerado nas reações exotérmicas dos isocianatos com os polióis. Espumas flexíveis, por exemplo, são geralmente expandidas pelo CO₂ formado através da reação de isocianatos com água. Uma alternativa para acelerar o

processo, ou mesmo, aumentar o teor de expansão é realizar a injeção direta de gás no material (2,23).

As espumas, que totalizam 75% do consumo mundial de produtos de PU, também apresentam variação com relação a suas estruturas (Figura 2). Espumas flexíveis apresentam estrutura de célula aberta, e são utilizadas na produção de suporte e acolchoamento para móveis em geral, aplicadas em componentes interiores automobilísticos e como amortecedores em embalagens. Espumas rígidas possuem estrutura de célula fechada, e são mais utilizadas na fabricação de partes internas de geladeiras e freezers, ou atrás de papel, metal, e outros materiais construtivos, por conta de suas propriedades de isolamento térmico, também apresentando boas propriedades de isolamento acústico (2,25).

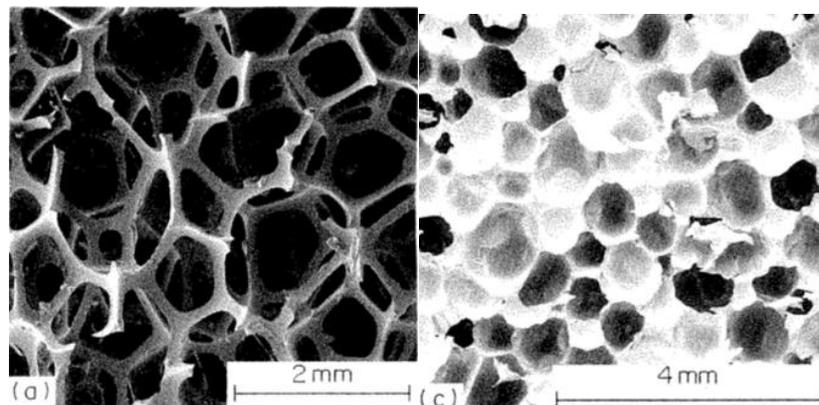


Figura 2: Micrografias de uma espuma de PU flexível de célula aberta, à esquerda e rígida de célula fechada, à direita. Fonte: Gibson et al., 1989 (26).

Da mesma forma que ocorreu com outros plásticos produzidos no começo do século XX, com a produção a nível industrial do PU artistas passaram a utilizar o material na produção de suas obras, sendo também incorporado na elaboração de móveis decorativos e objetos de design, a partir dos anos 1960.

Dentre as primeiras aplicações em meio artístico, a série chamada “Expansões”, do artista francês César Baldaccini, integrante do movimento Novo Realismo europeu, apresenta destaque. Fazendo uso de PU expandido, Baldaccini permitia que o material ainda líquido fluísse livremente, adquirindo as mais diversas formas e dimensões, até sua secagem e solidificação completa, sem qualquer interferência externa. A escultura “Expansão Controlada”, de 1967 (Figura 3) foi exposta no Brasil no mesmo ano de sua criação, durante a 9ª edição da Bienal de Arte de São Paulo (27). Seguindo o mesmo processo, o escultor produziu uma variedade de outras “expansões”, utilizando o polímero como matéria prima.



Figura 3: Expansão Controlada, César Baldaccini, 1967. Fonte: Magalhães, 2015 (27).

Durante a mesma época, o artista italiano Piero Gilardi, integrante do movimento de Arte Povera, e influenciado pelos movimentos *Pop Art* dos Estados Unidos, e Novo Realismo europeu, começou a produzir uma série de tapetes fazendo uso de espuma flexível de PU, chamados *Tappeti-nature* (tapetes da natureza). Entre os anos 1965 e 1968, Gilardi chegou a produzir e vender mais de 150 tapetes, como o *Natura Morta*, de 1967 (Figura 4), mantendo a produção até 1970, momento em que parou de produzi-los. Os tapetes produzidos até essa época são considerados os tapetes da primeira geração de Gilardi. A partir de 1980, quando retoma a produção, os tapetes mais recentes são considerados da segunda geração, apresentando o diferencial de já serem produzidos considerando a degradação do material, fator ao qual o artista passou a ter grande atenção (2,28).



Figura 4: *Natura morta*, Piero Gilardi, 1967. Fonte: van Aubel et al., 2019 (28).

Por ser um material de relativo baixo custo e fácil acesso, espumas de PUs foram utilizadas nas mais diversas formas na produção de obras de arte por inúmeros artistas durante o século XX. Atualmente, continuam sendo aplicados como material de arte, por ainda apresentarem inúmeras possibilidades de experimentação e uso.

A artista visual Alice Ferraro, natural do Rio de Janeiro, possui uma produção artística multidisciplinar, abordando diversos materiais e mídias na execução de suas obras de arte. A partir das linguagens de videoarte, fotografia, colagem, arte interativa, arte gráfica impressa, como adesivos e “lambe-lambes”, entre outros métodos, a artista busca refletir questionamentos sobre subjetividade e atravessamentos de seu cotidiano que influenciam sua forma de existir no mundo.

Ferraro encontrou no uso de espumas expansivas rígidas de PU um método para explorar texturas orgânicas, onde a forma livre do material crescer e se transformar se encaixava perfeitamente em suas propostas, que buscavam desfigurar formas e criar analogias ao abjeto (Figura 5). Em entrevista a autora deste trabalho (Anexo I), Ferraro comenta que se atrai pela plasticidade e mutabilidade espontânea que o material proporciona.

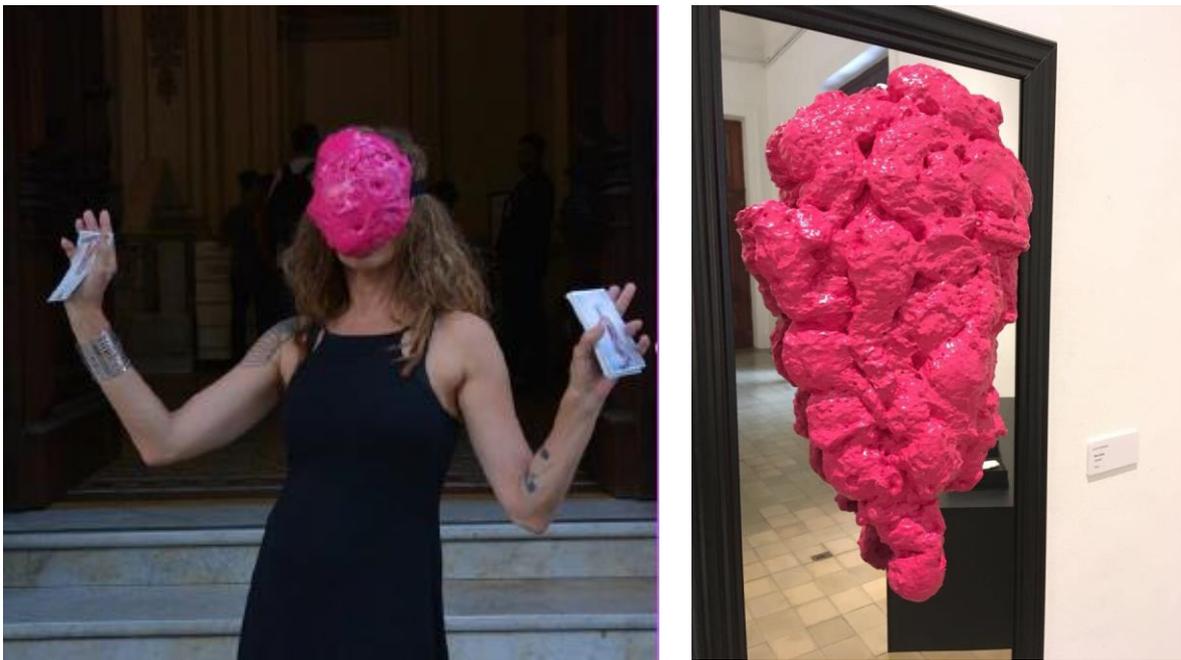


Figura 5: À esquerda, performance “Gosma Profana”, Alice Ferraro, 2018. À direita, sem título, Alice Ferraro, 2018. Fonte: Instagram/Reprodução da artista.

Outro exemplo de destaque no Brasil da utilização de espumas de PU na criação de obras de arte é o artista gaúcho Alga Menegat. Possuindo maior foco na produção de peças

cerâmicas, Menegat também fez uso de espuma expansiva rígida de PU na elaboração de peças escultóricas (Figura 6), que possuem aparência excêntrica, se aproximando do erótico, escatológico, monstruoso e fantástico. Além de fazer uso da espuma pura, Menegat também utiliza outros produtos químicos que levam a reações terceiras, modificando ainda mais a aparência da espuma. Em alguns casos, também faz uso de coberturas com tintas coloridas.



Figura 6: Luminária, Alga Menegat, 2022. Fonte: Instagram/Reprodução do artista.

A partir dos 1990 surgiram diversas iniciativas de pesquisa focadas na conservação de objetos culturais plásticos em específico. Em 1992 o museu inglês Victoria & Albert Museum (V&A) nomeou o primeiro conservador de plásticos, Edward Then, em vista da necessidade de uma abordagem material mais aprofundada (3). Em 1996, o ICOM estabeleceu o grupo de trabalho “*Modern Materials and Contemporary Art*” (Materiais Modernos e Arte Contemporânea), reconhecendo a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas no campo da conservação de plásticos (29).

Pesquisas realizadas nos acervos das coleções museológicas do V&A identificaram cinco tipos de plásticos que apresentavam estágios mais avançados de deterioração: o AC, o NC, o PVC, os PUs na forma de espuma e a borracha vulcanizada (4). Além da maior sensibilidade à degradação, ao degradar estes plásticos emitem produtos nocivos, que podem tanto acelerar o próprio processo de degradação, quanto induzir a degradação de outros materiais nas proximidades, compostos por plástico ou não. Por conta dessas propriedades, Williams (5) chamou este grupo de “plásticos malignos”.

Acompanhando o desenvolvimento das pesquisas no campo da conservação de plásticos, atuações focadas na conservação e restauração de espumas flexíveis de PU também iniciaram a partir dos anos 1990 (2). Com o resultado das pesquisas realizadas desde então, a compreensão dos processos de degradação de espumas de PU se tornou cada vez maior, levando à possibilidade de novos métodos de conservação, específicos para as necessidades do material.

De forma geral, espumas de PU apresentam uma vida útil de 20 a 50 anos, podendo apresentar sinais de deterioração entre 20 e 30 anos de sua produção. Dentre os principais tipos de PUs, os PUs poliésteres são mais sensíveis à degradação por hidrólise e degradação térmica, enquanto os PUs poliéteres são mais sensíveis a foto-oxidação (7,30).

Ao degradar, as espumas podem sofrer quebras de suas cadeias e formação de novas ligações cruzadas, adquirem coloração amarelada devido à oxidação e formação do grupamento quinona, podendo atingir tons marrons, a depender do estágio de degradação (Figura 7). Assim, tornam-se frágeis, causando diminuição das propriedades mecânicas, o que pode levar à desintegração parcial de sua estrutura física, até total, se o processo já é muito avançado, ou não foram tomadas medidas protetivas (6–8,31).

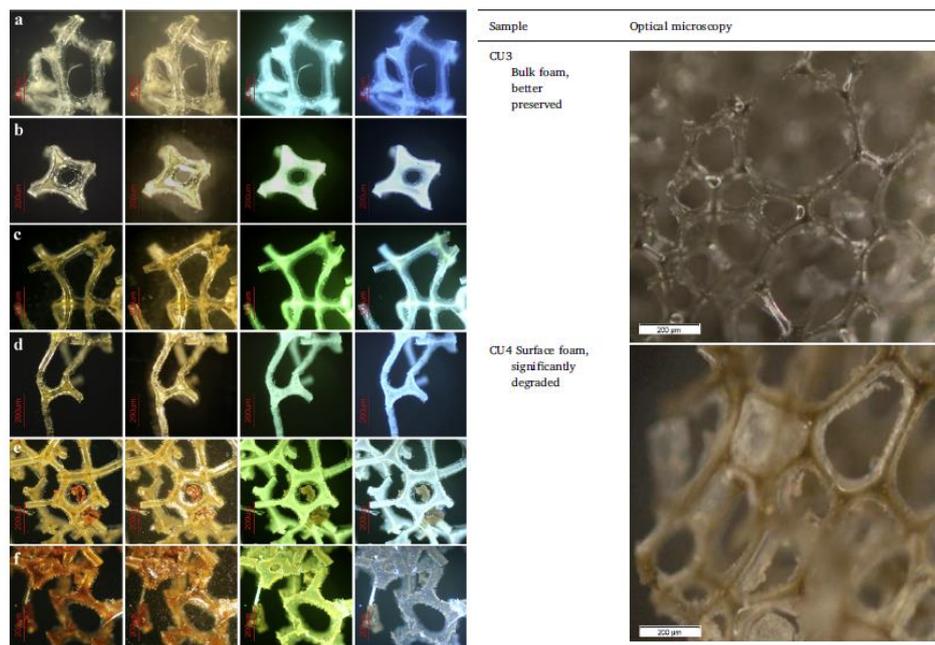


Figura 7: Micrografias óticas de células de PU coletados de objetos históricos mostrando diferentes graus de condição. Da esquerda para a direita: luz polarizada cruzada, campo escuro, luz azul-violeta e luz ultravioleta (à esquerda). Fonte: Sá et al., 2017 (30). Micrografias óticas de amostras de PU do miolo (acima) e da superfície (abaixo) da obra *Contenitroreumano n.1* (à direita). Fonte: La Nasa et al., 2018 (32).

Por conta dos diversos processos de degradação que acometem espumas de PU, foram desenvolvidos e adaptados desde os anos 1990 diferentes materiais para a sua consolidação física e mecânica, e o seu revestimento, buscando proteção aos agentes de deterioração, principalmente radiação UV, O₂ e UR.

Até 2010 os estudos específicos focados na aplicação de materiais para a conservação de espumas de PU eram apenas direcionados ao tratamento de PUs poliéteres, que, por serem resistentes à hidrólise, necessitavam apenas de tratamentos superficiais para agir contra a ação da foto-oxidação, estimulada pelo contato com a radiação UV, principalmente. A partir de 2011 foram desenvolvidos novos estudos focados na conservação de espumas de PU poliésteres, que, por sofrerem degradação por hidrólise, necessitavam de um tratamento que alcançasse toda estrutura da espuma, vulnerável à interação com a água (2).

2.3 APLICAÇÃO DE ORGANOSSILANOS NA CONSERVAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO

Até a primeira década do século XXI os tratamentos para conservação e consolidação mecânica de espumas de PU estavam voltados apenas à conservação de PUs poliéteres, visando a proteção contra radiação UV e ação oxidante (2). A partir dos anos 2010 pesquisadores passaram a buscar métodos que fossem eficientes na conservação de espumas de PUs poliésteres, que, pela sensibilidade à hidrólise e degradação térmica, necessitavam de um tratamento em toda estrutura do material, diferente dos poliéteres, que apresentavam maior necessidade de atenção na parte superficial da espuma.

Uma solução apresentada no trabalho de Pellizzi e colaboradores (9) foi a aplicação de amino alquil alcoxi silanos (AAAS) como material de tratamento. Estes compostos possuem uma estrutura formada por três grupos alcoxi ligados a um átomo de silício (Si) que também é ligado a outra cadeia orgânica de estrutural variável, sendo ela a principal responsável por modular o comportamento da molécula. Devido a elevada reatividade dos grupos alcoxi, estas moléculas podem facilmente serem graftizadas na superfície de outros compostos, sendo um bloco bastante versátil para a realização de modificações estruturais. Assim, a cadeia orgânica livre ligada a outra posição do átomo de Si modifica o comportamento do material funcionalizado. Em geral, alquil alcoxi silanos são aplicados como agentes de revestimentos rígidos para plásticos, cerâmicos e agentes de repelência à água (33).

No contexto artístico, o uso dos organossilanos do tipo AAAS 3-aminopropil (metildietoxisilano) (AMDES) e *N*-2-aminoetil-3-aminopropil(metildimetoxisilano) já havia apresentado resultados de desacidificação e consolidação no tratamento de conservação de papéis, agindo na melhora da resistência mecânica e com efeitos que permaneceram mesmo após tratamento de envelhecimento artificial. Assim, o trabalho realizou tratamento de espumas modernas de PU poliésteres – isto é, amostras recentes de espuma que não haviam sofrido processo de degradação natural ou artificial – com o uso dos dois AAAS separadamente, para analisar a possibilidade de conservação das espumas pelos materiais.

A pesquisa indicou um efeito de fortalecimento das espumas, como resultado da formação de uma rede formada pelos silanos nas paredes celulares das espumas, difundindo-se parcialmente por entre as suas cadeias. Ainda, também apresentou fraca alteração visual das amostras, já que causou mudança de tonalidade insignificante, além de não ter preenchido os poros das células abertas, preservando a estrutura natural das espumas (9).

Dando continuidade à pesquisa, um outro trabalho de Pellizzi e colaboradores (8) fez também o uso destes mesmos AAAS, dessa vez investigando a atuação dos silanos na conservação de amostras envelhecidas artificialmente. Os resultados observados foram bem similares aos obtidos no trabalho anterior, onde o tratamento com os dois AAAS indicou melhora nas propriedades mecânicas, no qual impediram o colapso das células, devolvendo parte do comportamento elástico do material. Além de também não preencherem os poros das células abertas, mantendo a estrutura original, o tratamento foi capaz de diminuir a tonalidade amarelada causada pela degradação proveniente do tratamento artificial, deixando a coloração mais próxima das amostras referências não degradadas.

Apesar dos bons resultados referentes à consolidação mecânica e recuperação visual das amostras com o tratamento aplicado, análises de sorção dinâmica de vapor (DVS) realizadas nas amostras tratadas indicaram um aumento nas propriedades hidrofílicas das amostras de PU, por conta dos grupamentos amina presente nos organossilanos utilizados, o que se torna um problema no caso de espumas sensíveis à hidrólise, como é o caso das espumas de PU poliésteres, investigadas nestes estudos. Por outro lado, a presença das aminas tem papel fundamental no tratamento das amostras, já que elas se ligam aos grupos ácidos formados na degradação das espumas de PU, aumentando a interação entre as redes (6).

Levando em conta estes fatores, um trabalho desenvolvido por Daher e colaboradores (6) propôs um tratamento a partir da mistura de silanos AAAS, que apresentam as propriedades de consolidação mecânicas, com silanos não hidrofílicos, para atuar como uma barreira contra a ação da água. Para o trabalho, foi utilizado o AAAS AMDES, e como componente não

hidrofílico, o organossilano *n*-octil(trimetoxissilano) (OTMS), visando uma formação de rede híbrida e aleatória entre os dois silanos. Os resultados indicaram que maiores proporções de OTMS levaram a uma diminuição considerável nas propriedades hidrofílicas da espuma, e mesmo com menores proporções de AMDES, ainda houve consolidação do material e recuperação parcial das propriedades mecânicas, quando comparado com espumas envelhecidas não tratadas. Os resultados indicaram que maiores proporções de OTMS levaram a uma diminuição considerável nas propriedades hidrofílicas da espuma, e mesmo com menores proporções de AMDES, ainda houve consolidação do material e recuperação parcial das propriedades mecânicas, quando comparado com espumas envelhecidas não tratadas.

Assim, é possível observar que o uso de silanos, já aplicados na conservação de papéis, como também de cerâmicas e pedras (6) apresenta bons resultados quando utilizado no tratamento de conservação de espumas flexíveis de PU poliésteres, principalmente em misturas compostas por silanos do tipo AAAS e silanos com caráter não hidrofílico. Dessa forma, são apresentados como uma possibilidade no tratamento de conservação de espumas rígidas de PU, em geral não contempladas pelos estudos específicos da área.

2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO COMO MATERIAL AVANÇADO NA CONSERVAÇÃO DO PATRIMÔNIO CULTURAL

Além dos revestimentos a base de organossilanos amplamente destacados, o uso de nanomateriais também tem sido cada vez mais investigado e aplicado dentro do campo da preservação de patrimônio cultural, em diversos suportes, devido as propriedades atribuídas a eles, utilizados em tratamentos de consolidação e proteção contra agentes de deterioração química e biológica. O desenvolvimento de nanorevestimentos utilizando nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) e prata (Ag) e consequente aplicação em matrizes poliméricas apresenta bons resultados com relação às propriedades de barreira contra água, elevação das propriedades fotocatalíticas e resistência a oxidação proveniente de agentes poluentes, além de atuar como biocidas, principalmente com o uso de ZnO e Ag (34).

Um artigo de *review* publicado por Baglioni e colaboradores (10) em 2021 a respeito de materiais avançados na conservação do patrimônio cultural apontou para a aplicação de TiO₂, como também de ZnO e Ag na proteção da superfície de materiais pétreos e construções em geral presentes em ambientes externos. O artigo indicou que os nanomateriais podem tanto ser depositados diretamente sobre a superfície das obras, dispersos em solventes orgânicos ou

adicionados à polímeros naturais e sintéticos, a fim de criar um revestimento resistente às intempéries.

A aplicação dessas nanopartículas em matrizes poliméricas a base de silanos e siloxanos apresentou boas propriedades anti-incrustantes. Os nanomateriais também apresentaram propriedades “autolimpantes”, por conta da já mencionada capacidade fotocatalítica do TiO_2 . Nano bastões de TiO_2 foram incorporados a resinas metacrílicas-siloxânicas para a produção de revestimentos autolimpantes na proteção de artefatos de pedras carbonatadas porosas. Também podem ser encapsuladas em resinas epóxi/sílica livres de bisfenol A para a obtenção de produtos de conservação de pedra multifuncionais com propriedades hidrofóbicas, biocidas e de consolidação (10).

Outro artigo de review, publicado por Kanth e Soni (11) em 2023, que trata da aplicação da aplicação de nanocompósitos na conservação do patrimônio cultural indicou ainda mais aplicações de nanopartículas de TiO_2 . Enquanto componentes de revestimento, foram registrados trabalhos utilizando TiO_2 na conservação de mármore, ligas arqueológicas de cobre e zinco (Cu-Zn), pedras carbonatadas, calcário, argamassas de cal, pedras em geral, e metais.

Como componente de consolidantes, o TiO_2 foi aplicado na conservação de papéis degradados, cerâmicas e pedras.

O TiO_2 é um óxido mineral não-silicato natural, insolúvel, não-inflamável e termicamente estável. É encontrando principalmente na forma dos minerais rutilo, anatase e brookita (35) (Figura 8). Dessas, a forma anatase é ativa a radiação UV, chamada de fotoativa, agindo como importante foto catalisador, em processos de purificação de ar e água, por exemplo (36).

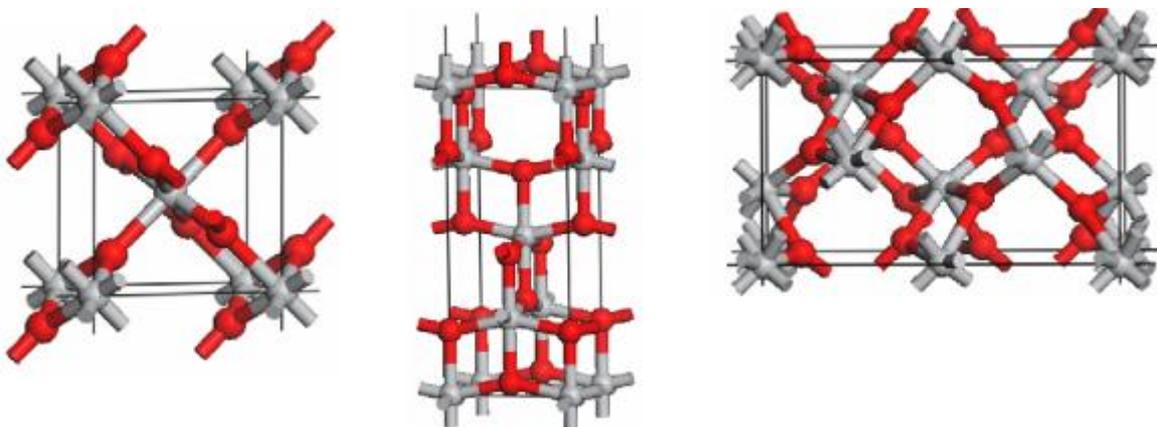


Figura 8: Diferentes formas cristalográficas do TiO_2 : Rutila à esquerda, anatase ao centro e brookita à direita. Fonte: Woodley et al., 2009 (37).

Por conta de suas excelentes propriedades físico-químicas como resistência à fadiga, à corrosão, biocompatibilidade, pigmentação branca e foto-catálise, somado ao seu desempenho óptico e elétrico, o TiO_2 apresenta uma ampla variedade de aplicações, como em variações de tintas e pigmentos, vernizes, revestimentos para pisos, artigos de vidro, produtos farmacêuticos, cosméticos e catalisadores (35).

Baseado no exposto até então, pode dizer que as pesquisas referentes à conservação de espumas de PU tanto poliéteres quanto poliésteres focam apenas em espumas flexíveis, por serem consideradas mais sensíveis e susceptíveis à degradação, por conta de sua estrutura de célula aberta. Porém, espumas rígidas de PU também sofrem processo de degradação, mesmo que em menor grau, e são utilizadas até a atualidade na produção de obras de arte.

Dessa forma, é de grande interesse o desenvolvimento de métodos de conservação que também contemplem este tipo de estrutura de espumas. Assim, este trabalho buscou o desenvolvimento de um nano revestimento à base de TiO_2 , modificado com diferentes organossilanos, para a conservação interventiva de espumas rígidas de PU, por conta das boas propriedades de proteção indicadas por estes materiais e relatadas até então. Nos próximos capítulos serão descritas as etapas práticas da pesquisa, com descrição de materiais e metodologias utilizadas, bem como, resultados obtidos e discussões em cima destes.

3. EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho foi dividida em três etapas. A primeira, é referente à modificação e caracterização das nanopartículas de TiO₂ com diferentes organossilanos; a segunda, é referente ao preparo das suspensões de nanopartículas funcionalizadas e aplicação como revestimento em amostras de espuma rígida de PU; e a terceira, diz respeito ao tratamento dessas amostras através de envelhecimento artificial empregando uma câmara climática e caracterização dos materiais antes e após o condicionamento, a fim de analisar quais os efeitos que os nanorevestimentos propostos tiveram sobre o comportamento dos materiais.

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia. A nanopartícula de TiO₂ foi fornecida pela empresa Sigma Aldrich, sendo composta majoritariamente pelas formas anatase e rutila, com pureza de 99,5%. Para a funcionalização das nanopartículas, foram utilizados os organossilanos (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) e (*n*-octil)trietoxissilano (OTES), ambos fornecidos pela empresa Sigma Aldrich. A espuma expansiva rígida de PU utilizada no preparo das amostras foi adquirida da empresa Tedox[®] Produtos de Qualidade, apresentando uma formulação à base de 4,4-difenilmetano diisocianato, C14-C17, butano, dimetil éter, polimetileno-polifenil-isocianato e propano como propelente. Para a funcionalização das nanopartículas e preparo das soluções de revestimento, foram utilizados os solventes tolueno da marca Neon e etanol P.A. da marca Nuclear.

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADAS COM DIFERENTES ORGANOSSILANOS

Em um balão de fundo redondo de 100 ml, as nanopartículas de TiO₂ (1,5 g) foram previamente dispersas em uma solução de tolueno (15 ml) e etanol (5 ml) à temperatura ambiente durante 1 h sob agitação magnética. Após o período, foi realizada a adição de 0,3 ml dos respectivos organossilanos e as suspensões foram deixadas em refluxo durante 24 h. Transcorrido o tempo de reação, as nanopartículas foram lavadas com uma mistura de acetona

e etanol e centrifugadas para remoção do organossilano não reagido, sendo então deixadas secar em estufa a 40 °C até peso constante.

Ao total, foram preparadas nanopartículas funcionalizadas com 5 proporções diferentes dos organossilanos, sendo elas 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 de APTES/OTES (v/v), conforme detalhado na Tabela 1.

Tabela 1: Quantidade de reagentes empregada em cada uma das reações de funcionalização.

Organossilano	Proporção (v/v)				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
APTES	0,3 ml	0,225 ml	0,15 ml	0,075 ml	0 ml
OTES	0 ml	0,075 ml	0,15 ml	0,225 ml	0,3 ml
TiO ₂	1,5 g	1,5 g	1,5 g	1,5 g	1,5 g

Todas as nanopartículas funcionalizadas, assim como, os seus materiais de partida foram caracterizados através de análises espectroscópicas, térmicas e químicas, de modo a comprovar e quantificar o teor de organossilano incorporado em cada estrutura. Para a realização das análises, as nanopartículas foram previamente moídas em moinho analítico ou com gral e pistilo, de modo a homogeneizar as amostras.

3.3 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE ESPUMA RÍGIDA DE PU E APLICAÇÃO DOS NANOREVESTIMENTOS

As amostras de espuma rígida de PU foram obtidas através da aplicação do material expansivo em bandejas de polipropileno. Após a aplicação, as amostras foram armazenadas por 24 h em temperatura ambiente e sem a presença de luz para total expansão e secagem da espuma. Em seguida, corpos de prova retangulares de 7 x 3 x 1 cm (largura x altura x espessura) foram obtidos a partir dos blocos de espuma já secos. Foram separados conjuntos para a aplicação dos nanorevestimentos de TiO₂ modificado, TiO₂ não modificado, como também foram preparadas amostras sem revestimentos. Destes conjuntos obtidos, metade foram

submetidos a tratamento de envelhecimento acelerado, enquanto metade foi utilizado sem tratamento para fins comparativos.

Para o preparo das suspensões para aplicação como revestimento, as nanopartículas funcionalizadas em diferentes proporções foram dispersas em etanol com uma concentração de 4,2%. Em seguida, essas suspensões foram agitadas manualmente e deixadas em banho ultrassônico por 15 min.

Após a obtenção dos nanorevestimentos, cada conjunto de amostras foi colocado em uma peneira e sobre um béquer, de modo que as soluções foram despejadas com o auxílio de uma pipeta diretamente sobre os corpos de prova. Este método foi escolhido baseado no trabalho de Daher e colaboradores (6) que testou diversos métodos de aplicação de revestimentos, incluindo spray e pulverização, com o derrame da solução apresentando maior cobertura total da estrutura das espumas. As amostras revestidas foram acondicionadas por 48 h em temperatura ambiente para total evaporação do solvente residual e adesão total das nanopartículas sobre a superfície.

3.4 ENVELHCIMENTO ARTIFICIAL DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU

Para o envelhecimento artificial, metade dos conjuntos de amostras preparados permaneceram durante 21 dias em um Equipamento de Ensaio com Intemperismo Acelerado, conhecido por câmara climática, da marca BASS Equipamentos Ltda., modelo UUV-SPRAY/2013, com capacidade de controle de radiação UV, temperatura e umidade. Para o condicionamento, foram empregados ciclos 4 h a 60 °C e com radiação UV, seguido por um ciclo de 4 h com condensação a 50°C e sem radiação UV.

Todos os conjuntos de corpos de prova revestidos com as nanopartículas funcionalizadas, assim como os brancos contendo TiO₂ puro e sem nenhum tipo de revestimento foram caracterizados através de análises espectroscópicas, morfológicas, térmicas, termomecânicas e mecânicas. Todas as amostras envelhecidas artificialmente, ou não, foram estocadas em ambiente escuro, sob temperatura ambiente e com umidade controlada para evitar possíveis processos de degradação adicionais.

3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS E ESPUMAS RÍGIDAS DE PU

3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

As funcionalizações das nanopartículas de TiO₂, bem como, a incorporação dos nanorevestimentos nas amostras de PU foi realizada através de análises de espectroscopia no infravermelho, no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos em um equipamento Spectrum 100, da marca Perkin-Elmer utilizando 64 *scans* de varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹.

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A funcionalização das nanopartículas de TiO₂, bem como, as estabilidades térmicas das espumas rígidas de PU revestidas e não revestidas foram avaliadas através de análise termogravimétrica. Os termogramas de TGA foram obtidos em um equipamento TA Instruments TGA Q50, operando em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 700 °C em atmosfera de nitrogênio em uma taxa de 60 mL min⁻¹. A partir das curvas de perda de massa por temperatura e pela derivada da curva (DTG) foram determinadas as temperaturas inicial e máxima de degradação, T_{10%} e T_p, respectivamente, além do resíduo em 700 °C.

Foram realizadas uma análise por amostra revestida e não revestida antes e após o tratamento de envelhecimento artificial em câmara climática. O equipamento utilizado nas análises apresenta erro de 0,5% para perda de massa e 0,4 °C para temperatura.

3.5.3 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

As nanopartículas funcionalizadas com os diferentes organossilanos foram avaliadas através de análise elementar de CHN. As amostras foram analisadas em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer para determinação do percentual total de nitrogênio, carbono e hidrogênio presentes em cada amostra.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das espumas rígidas de PU antes e após o tratamento em câmara climática foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas utilizando um equipamento HITACHI TM3000 Tabletop Microscope operando com uma tensão de 15 kV e com ampliações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x. Para a realização do ensaio, as amostras foram preparadas em formato cúbico, de 1 x 1 x 0,5 cm (largura x altura x espessura) e recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica das amostras.

3.5.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades termomecânicas das espumas rígidas de PU antes e após o tratamento em câmara climática foram avaliadas através do seu comportamento viscoelástico. As análises de DMA foram realizadas em um equipamento TA Instruments Discovery 850, operando no modo “*compression*” com uma amplitude de 40 μm e uma frequência de 1 Hz. As amostras foram analisadas em um intervalo de temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Os módulos de armazenamento e de perda, E' e E'' , respectivamente, foram determinados, assim como a curva de $\tan \delta$ foi utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), através do pico máximo.

3.5.6 Análise de Dureza (Shore A)

A dureza das espumas rígidas de PU antes e após o tratamento em câmara climática foram avaliadas empregando um durômetro portátil da marca Teclock, modelo ID-S1012M. As medidas de dureza foram tomadas em triplicata nos tempos de 5, 15 e 30 s, e, então, os valores de média e desvio padrão foram obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de facilitar a leitura e compreensão dos resultados apresentados e discutidos a seguir, a Tabela 2 apresenta a nomenclatura das amostras de TiO₂ funcionalizadas, bem como das respectivas amostras de espumas rígidas de PU.

Tabela 2: Nomenclatura para as amostras de TiO₂ funcionalizadas e espumas rígidas de PU.

TiO₂ FUNCIONALIZADAS	ESPUMAS RÍGIDAS DE PU
TiO ₂ -APTES	PU-APTES
TiO ₂ -OTES	PU-OTES
TiO ₂ -APTES75-OTES25	PU-APTES75-OTES25
TiO ₂ -APTES50-OTES50	PU-APTES50-OTES50
TiO ₂ -APTES25-OTES75	PU-APTES25-OTES75
TiO ₂ ^{a)}	PU-TiO ₂ ^{b)}
–	PU ^{c)}

^{a)} Amostra não funcionalizada; ^{b)} Formulação contendo TiO₂ não funcionalizado; ^{c)} Amostra sem revestimento.

4.1 FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADAS COM DIFERENTES ORGANOSSILANOS

Os organossilanos escolhidos para a modificação das nanopartículas de TiO₂ foram o (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) e o (*n*-octil)triétoxissilano (OTES). Os estudos realizados por Pelizzi e colaboradores (8,9) sobre consolidação de propriedades mecânicas em espumas flexíveis de PU poliésteres degradados apresentaram bons resultados na aplicação de diferentes AAAS, que apresentam boa afinidade com as espumas degradadas de PU. Por conta destes fatores, o APTES foi escolhido como elemento AAAS na modificação das nanopartículas.(8,9)

Já o estudo realizado por Daher e colaboradores (6) constatou que o uso de apenas AAAS causava um aumento nas propriedades hidrofílicas das espumas, possibilitando uma maior degradação por hidrólise. Dessa forma, indicaram a mistura de componentes AAAS com outro silano não hidrofílico para agir como uma barreira para moléculas de água. Assim, o organossilano OTES foi escolhido para complementar a modificação das nanopartículas neste trabalho, agindo também na prevenção da degradação por hidrólise.

As estruturas dos dois silanos utilizados na modificação das nanopartículas de TiO_2 podem ser visualizadas abaixo na Figura 9.

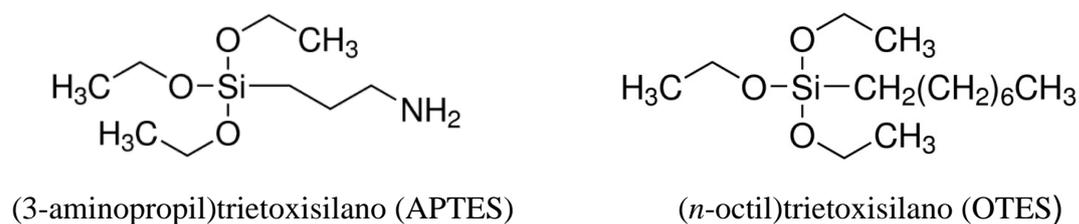


Figura 9: Estrutura molecular dos diferentes organossilanos empregados na funcionalização das nanopartículas de TiO_2 .

O processo de funcionalização das nanopartículas de TiO_2 com os diferentes organossilanos se dá através de um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular, onde os silanos são graftizados na superfície da nanopartícula gerando uma molécula etanol como subproduto para cada molécula enxertada na superfície (Figura 10). Essas reações são em geral realizadas em elevadas temperaturas principalmente devido ao meio ser heterogêneo, o que limita o acesso dos grupos alcoxi às hidroxilas presentes na superfície externa das nanopartículas de TiO_2 .

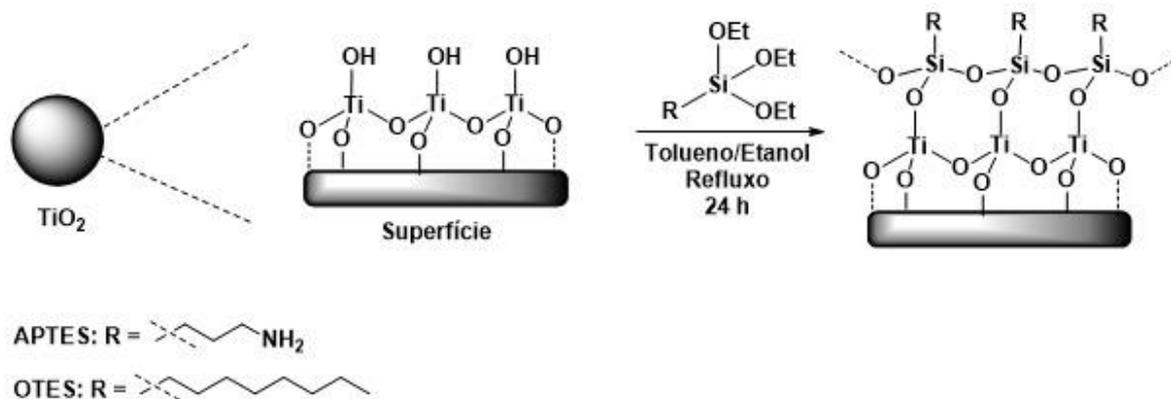


Figura 10: Esquema da reação de funcionalização das nanopartículas de TiO_2 com os diferentes organossilanos.

Após o processo de funcionalização e as respectivas etapas de purificação, as nanopartículas foram recuperadas na forma de um pó fino com coloração branca (Figura 11), semelhante ao dióxido de titânio não modificado, mas apresentando maior granulometria

aparente. Possivelmente, este comportamento ocorre devido a maior interação que os organossilanos apresentam entre si, o que gera maior agregação entre as nanopartículas.



Figura 11: Fotografia das nanopartículas de TiO_2 obtidas após os processos de funcionalização empregando diferentes proporções de organossilanos.

Para a comprovação das reações de modificação realizadas nas nanopartículas de TiO_2 , foram empregadas técnicas de natureza qualitativa e quantitativa, de modo a comprovar a graftização dos organossilanos, bem como, quantificar o teor incorporado de cada espécie.

A partir dos resultados de FTIR-ATR, observados na Figura 12, é possível comprovar a inserção dos diferentes organossilanos na estrutura das nanopartículas. Principalmente o aparecimento das bandas relativas às ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, em torno de 2900 cm^{-1} , e das ligações Si-O-Si , próximas a 1000 cm^{-1} , indicam o processo de modificação superficial do TiO_2 . O trabalho de Zewde e colaboradores (38) que também modificou TiO_2 com silanos, sendo um deles o próprio OTES, indicou resultados de FTIR semelhantes aos observados aqui.

Em relação as demais bandas, podem ser destacados os sinais intensos referentes à ligação O-H em 3300 cm^{-1} e H-O-H em torno de 1600 cm^{-1} , para a amostra de TiO_2 não modificada. A presença dessas bandas comprova que existe uma camada externa de hidroxilas nas periferias da nanopartícula, sendo estes grupos os principais sítios de ancoragem dos silanos nas reações de funcionalização. De um modo geral, o que se observa é que quando a reação de silanização ocorre, existe uma diminuição da intensidade dessas bandas, o que provavelmente está relacionado com a inserção de grupamentos orgânicos nessas posições, diminuindo assim a densidade de ligações hidrogênio que geram estes sinais.

Entretanto, apesar de suavizados, estes sinais estão presentes em alguns outros compostos funcionalizados, como para as amostras de TiO_2 -APTES e TiO_2 -APTES50-OTES50. Nestes casos, devido ao caráter mais hidrofílico do APTES, este tipo de interação com a umidade ainda se faz presente, levando ao aparecimento destas bandas. Outro ponto que cabe destaque é que para as amostras contendo APTES, bandas características da presença das ligações N-H, que em geral aparecem na faixa de $3350\text{-}3180\text{ cm}^{-1}$, não foram perceptíveis, possivelmente devido ao teor de modificação atingido. Assim, o emprego de outras técnicas de caracterização se faz necessário para melhor entendimento da estrutura destas nanopartículas.

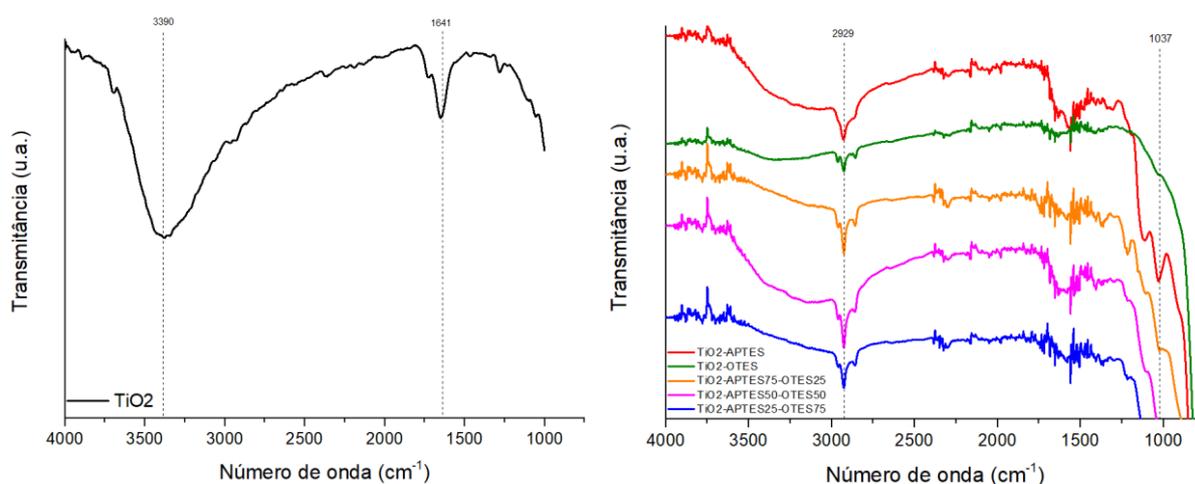


Figura 12: Espectros de FTIR-ATR das amostras de TiO_2 puro, à esquerda, e TiO_2 funcionalizado com as diferentes proporções de organossilanos, à direita.

Dentro dessa perspectiva, o uso da técnica de TGA foi utilizado de modo a correlacionar os perfis de gradação e os teores de perda de massa que as nanopartículas apresentaram em comparação com o TiO_2 puro. A Tabela 4 e a Figura 13 apresentam os dados obtidos pelas análises de TGA. Como o TiO_2 é um material inorgânico e que apresenta grande estabilidade térmica, as amostras não alcançaram uma perda de massa de 10%, ponto de onde se tira a temperatura inicial ($T_{10\%}$) de degradação. Por conta disso, para as nanopartículas, só foram considerados os valores de T_p , obtidos a partir dos picos máximos da curva de DTG, e os resíduos a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 3: Valores de temperatura máxima (T_p) de degradação e resíduo a 700 °C das amostras de nanopartículas.

Amostra	T_p	Resíduo a 700 °C
TiO₂	124 °C	96,9%
TiO₂-APTES	557 °C	95,4%
TiO₂-OTES	495 °C	96,3%
TiO₂-APTES75-OTES25	558 °C	95,8%
TiO₂-APTES50-OTES5	545 °C	96,5%
TiO₂-APTES25-OTES75	539 °C	96,3%

Em relação ao resíduo observado, nota-se que o percentual de massa perdido pelas amostras foi baixo na janela experimental empregada, com todos compostos apresentando um resíduo superior a 95%. Isso se deve ao fato de que a composição das amostras é majoritariamente TiO₂, um material inorgânico e que apresenta boa estabilidade térmica na faixa de temperatura analisada. Entretanto, a amostra de TiO₂ não modificado apresenta um resíduo levemente superior às amostras modificadas, o que é um indicativo da presença dos silanos na estrutura do TiO₂. Por serem materiais de caráter orgânicos, estes compostos sofrem maior degradação térmica dentro da faixa analisada, levando assim a uma diminuição no resíduo observado.

Apesar dos resultados observados a partir dos valores de resíduo não serem muito conclusivos, uma vez que as diferenças de perda de massa são muito baixas, as curvas de perda de massa e DTG para funcionalizadas mostram o surgimento de sinais relacionados aos organossilanos graftizados na superfície. Inicialmente, podemos observar que a amostra de TiO₂ não modificada apresenta apenas um evento de perda de massa, iniciado próximo de 100 °C e com um valor de T_p de 124 °C, referente principalmente à evaporação da umidade absorvida na superfície. Já as demais amostras apresentam outros eventos, o que corresponde justamente aos grupos orgânicos inseridos nas estruturas.

Comparativamente entre si, as amostras funcionalizadas seguem um padrão bem semelhante de decomposição, com diferenças sutis entre seus eventos de perda de massa. As amostras de TiO₂-APTES e TiO₂-OTES, por exemplo, apresentam um mesmo perfil de degradação entre 25 °C até aproximadamente 200 °C, o que se atribuiu principalmente a perda dos grupos orgânicos característicos dos silanos, como o grupamento amina, quebra de ligações CH para formação de subprodutos de degradação e evaporação de água e álcool proveniente

dos grupos silanol (39). Além disso, também é atribuída a evaporação da umidade absorvida pelas amostras na mesma faixa de temperatura.

A partir de 250 °C a amostra TiO₂-OTES apresenta perda de massa constante até aproximadamente 550 °C, com um valor de T_p de 495,24 °C. Já a amostra TiO₂-APTES apresenta um segundo evento de perda de massa a partir de 250 °C e um terceiro entre 560 °C e 650 °C, apresentando um valor de T_p de 557 °C. Além destas, as perdas de massa em faixas mais elevadas de temperatura são referentes principalmente à degradação de grupos do tipo silicato e teor carbonoso, que necessitam de energia elevada para evaporar.

Com relação ao resíduo das duas amostras, é possível considerar que houve maior perda de massa na amostra TiO₂-APTES por esta possuir um grupamento orgânico menor do que o presente no OTES. Como as moléculas de OTES são maiores do que as de APTES, naturalmente seus processos completos de degradação ocorrem em temperaturas mais elevadas.

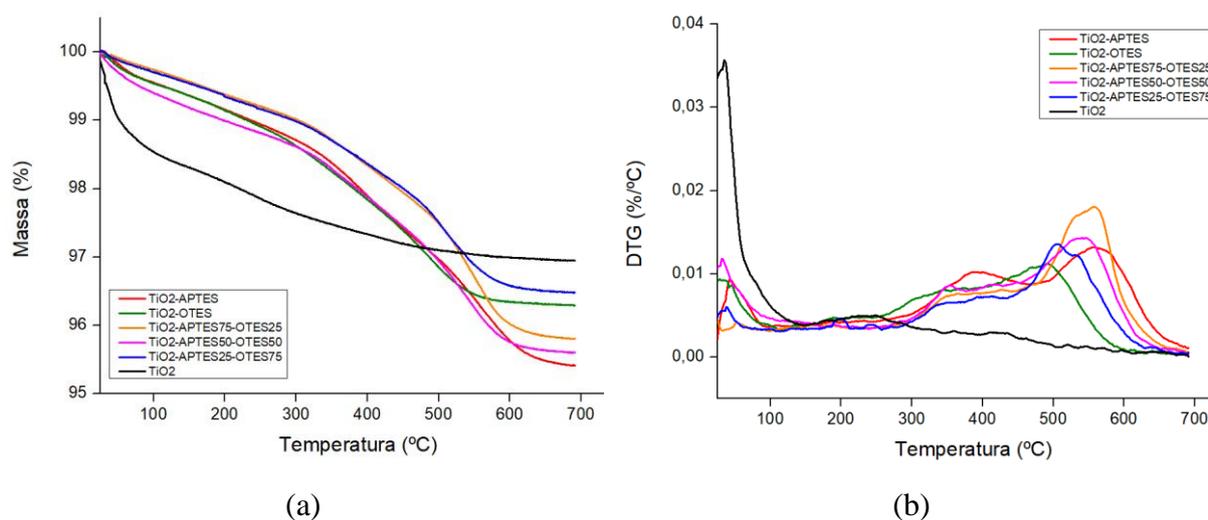


Figura 13: Termogramas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de TiO₂ puro e TiO₂ funcionalizado com as diferentes proporções de organossilanos.

As curvas das amostras de TiO₂ funcionalizadas com misturas em diferentes proporções dos dois silanos também apresentaram comportamento semelhante entre si e entre as amostras contendo apenas os organossilanos puros. As amostras de TiO₂-APTES75-OTES25 e TiO₂-APTES25-OTES75, por exemplo, apresentaram curvas muito semelhantes. Para estas amostras é possível observar uma pequena perda de massa inicial a mais baixas temperaturas, um segundo momento acentuado de perda de massa a partir de 300 °C e um terceiro evento a partir de aproximadamente 500 °C, sendo apenas neste que os seus comportamentos se diferem mais

nitidamente. A amostra TiO₂-APTES75-OTES25 apresentou um valor de T_p de 558 °C, enquanto a amostra TiO₂-APTES25-OTES75 apresentou um valor de T_p de 539 °C.

Já a amostra TiO₂-APTES50-OTES50 apresenta entre as nanopartículas funcionalizadas a maior perda de massa até aproximadamente 250°C, seguido de um segundo momento de degradação a partir de 300 °C até aproximadamente 600 °C e com T_p de 545 °C. Possivelmente, essa maior perda de massa inicial pode estar ligada a umidade residual na superfície do composto, conforme já citado anteriormente.

Além da questão residual já destacada no início da discussão, outro ponto que chama atenção são as variações dos valores de T_p. De um modo geral, observa-se que quanto maior é a proporção de APTES na amostra, mais os valores estão deslocados para maiores temperaturas, enquanto maiores proporções de OTES diminuem esses valores. Possivelmente, isso se deve ao fato de que os grupos amino possuem interações intermoleculares mais fortes do que as interações presentes no OTES. Assim, quanto maior a quantidade de grupos nitrogenados na amostra, maior é a temperatura onde o máximo de degradação dos grupos orgânicos ocorre.

Apesar da análise de TGA ter uma natureza quantitativa e os valores de T_p darem um bom indicativo de quais amostras apresentaram maior teor de grupos amino enxertados, devido aos resíduos observados estarem com valores muito próximos entre si, quantificar o teor de organossilano incorporado via TGA pode levar a erros experimentais. Assim, as nanopartículas funcionalizadas foram também caracterizadas por análise elementar de CHN.

A partir dos resultados obtidos, disponíveis na Tabela 3, é possível observar que todas as amostras que passaram pela funcionalização obtiveram sucesso na modificação, já que todas apresentam ganhos percentuais de átomos de carbono, hidrogênio e/ou nitrogênio em relação a amostra de TiO₂ pura. Cabe ressaltar que a presença de carbono e nitrogênio nessas amostras não era esperada, possivelmente indicando uma contaminação da amostra.

Também é interessante observar que a amostra de TiO₂ modificado apenas com o OTES não apresenta porcentagem de átomos de nitrogênio devido à ausência deste elemento na estrutura molecular do organossilano em questão. Já comparando a relação entre os percentuais de nitrogênio nas demais amostras, era esperado que o percentual observado fosse maior quanto maior a proporção de APTES empregada na funcionalização. Entretanto, esse comportamento não foi visto, deixando a quantificação do teor de organossilanos incorporados nas amostras inconclusivo. Observando os resultados, nota-se que não existe um padrão de crescimento ou diminuição do percentual de algum dos elementos para nenhuma das amostras, o que pode ser um efeito tanto de uma funcionalização irregular, quanto da baixa homogeneidade das amostras

e até mesmo possíveis contaminações. O resultado completo da análise CHN pode ser visualizado no Anexo II.

Tabela 4: Resultados de análise elementar de C, H e N para as amostras de TiO₂ puro e TiO₂ funcionalizado com as diferentes proporções de organossilanos.

Amostra	Carbono (C)	Hidrogênio (H)	Nitrogênio (N)
TiO ₂	0,26%	0,46%	0,07%
TiO ₂ -APTES	2,22%	0,51%	0,58%
TiO ₂ -OTES	1,65%	0,31%	0,0%
TiO ₂ -APTES75-OTES25	2,19%	0,24%	0,31%
TiO ₂ -APTES50-OTES50	1,39%	0,17%	0,27%
TiO ₂ -APTES25-OTES75	1,90%	0,32%	0,46%

Levando em conta os dados apresentados nesta seção, é possível afirmar que as nanopartículas de TiO₂ foram funcionalizadas com êxito empregando os organossilanos APTES e OTES, porém a quantificação do teor incorporado de cada um destes compostos não foi possível de avaliar através das técnicas empregadas. Baseado nestas, acredita-se que a variação dos valores de T_p e resíduos a 700 °C, mesmo que dentro do erro da análise de TGA, sejam o melhor indicativo de que as nanopartículas modificadas apresentam diferentes proporções entre os dois silanos na sua composição. Uma vez observado que quanto maior foi a quantidade de APTES utilizada, mais deslocado para maiores temperaturas os valores de T_p, por exemplo, pode-se supor que proporcionalmente as amostras sintetizadas com maior quantidade de APTES realmente respeitam a proporção empregada entre os dois modificadores.

4.2 AVALIAÇÃO DAS ESPUMAS RÍGIDAS DE PU

Após o período de exposição às condições de envelhecimento artificial, todas as amostras tratadas adquiriram uma coloração amarelada, comum aos processos de degradação de espumas de PU. Comparativamente, nota-se que a amostra que não recebeu nenhum revestimento, utilizada como referência, foi a que apresentou maior alteração visual, podendo indicar uma maior degradação inicial.

Na Figura 14 é possível observar que antes do tratamento de envelhecimento as amostras apresentam aparência quase idêntica, não existindo distinção em relação ao tipo de revestimento utilizado, a salvo da amostra referência, que por não receber revestimento, manteve a tonalidade

original da espuma. A diferença visual surge após o tratamento de envelhecimento, onde as amostras apresentaram variedade de tons amarelados, dependendo de qual revestimento receberam, com ênfase na amostra não revestida, que, de todas, apresentou maior alteração visual de sua coloração.

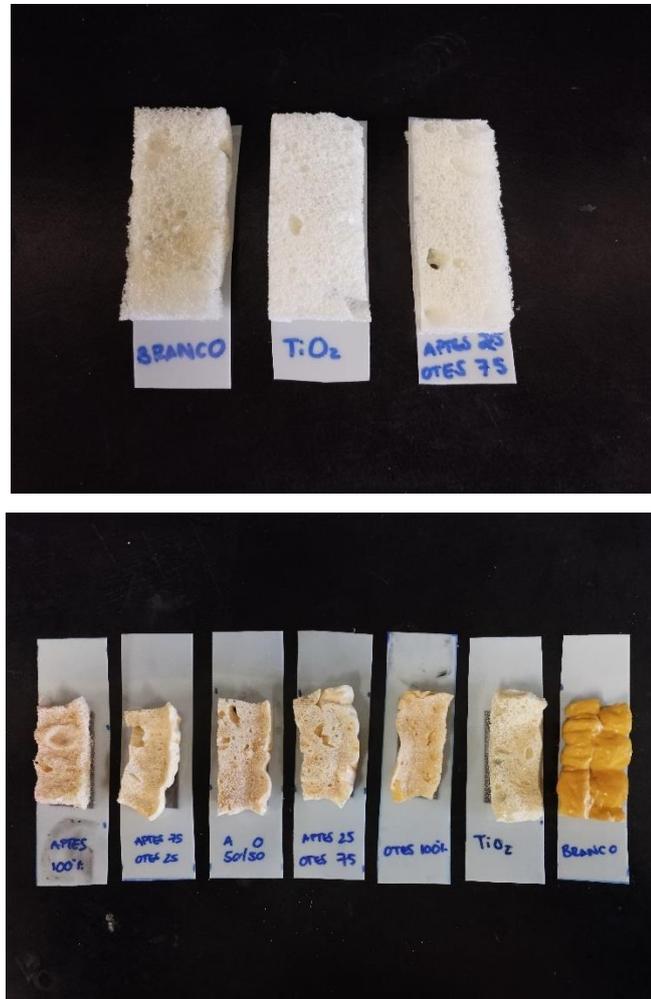


Figura 14: Acima, fotografia de referência de amostras com e sem revestimento, antes do tratamento de envelhecimento artificial. Da esquerda para a direita, amostras PU puro, PU-TiO₂ e PU-APTES25-OTES75. Abaixo, fotografias da esquerda para a direita das amostras PU-APTES, PU-APTES75-OTES25, PU-APTES50-OTES50, PU-APTES25-OTES75, PU-OTES, PU-TiO₂ e PU puro após exposição as condições de envelhecimento artificial.

O processo de amarelamento das espumas de PU se dá por uma reação química não reversível na própria cadeia polimérica e, dessa forma, não pode ser revertido, podendo apenas ser controlado e/ou desacelerado. Durante a reação de formação das espumas de PUs, em geral é utilizado água como agente expensor, onde ela reage com os grupos isocianatos liberando dióxido de carbono que atua na expansão das células do material. Além desta reação principal,

existe também a formação de grupos amina via processos reacionais paralelos, sendo que estes grupos ao serem expostos à radiação UV e na presença de oxigênio levam a processos de oxidação com formação de grupos que possuem a coloração amarelada característica (Figura 15). Basicamente, quanto maior for a taxa de degradação sofrida pela espuma, maior tende a ser o escurecimento do material (40).

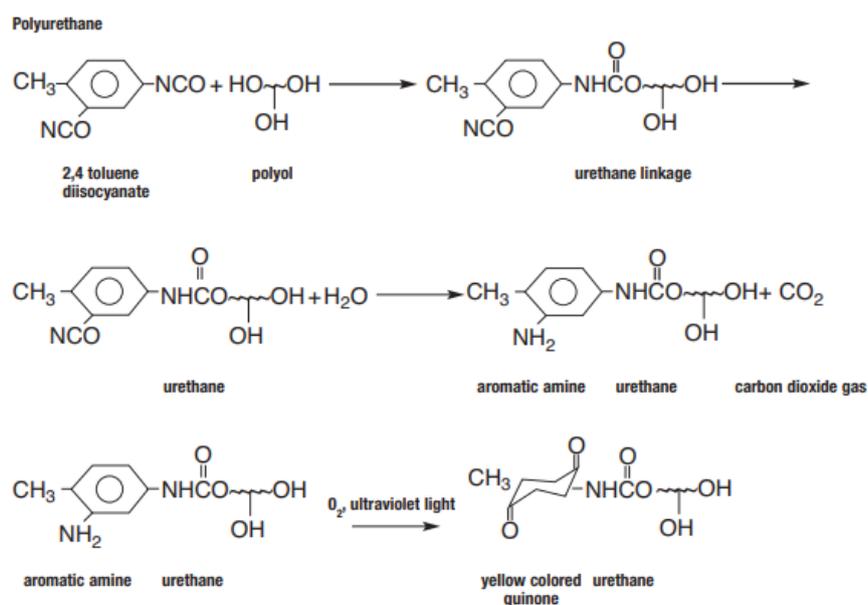


Figura 15: Esquema reacional de formação de uma espuma de PU e o seu processo de degradação oxidativa levando a coloração amarelada do material. Fonte: TechNote (40).

O amarelecimento/escurecimento em espumas de PU é uma problemática dentro do campo da conservação e restauração, visto que causa alterações visuais e sensoriais, conseqüentemente alterando a leitura e percepção da obra ou objeto em questão. Ainda, indica um processo ativo de degradação química, que pode levar à desintegração parcial ou total do material, e por conta disso, deve-se buscar métodos de tratamento assim que observado. Dessa forma, a alteração de tonalidade visual é um bom indicador da ação dos revestimentos aplicados nas amostras, o que pode sinalizar que ocorreu maior proteção às ações de degradação provenientes do tratamento de envelhecimento artificial nas amostras que apresentaram menor alteração cromática e menor intensidade de cor amarelada.

Apesar do indicador, como esse trabalho é proveniente de uma pesquisa de Ciência dos Materiais não é possível se manter apenas aos resultados visuais e sensoriais aqui observados, mesmo que esses já estejam alinhados com objetivos dentro do campo da Conservação e Restauração. Dessa forma é necessário seguir com análises mais específicas, a fim de se

averiguar os efeitos físico-químicos dos revestimentos em relação a proteção das espumas e as propriedades do material.

Além do amarelecimento, também foi observado que as amostras apresentaram aparência esbranquiçada, o que pode ser relacionado com a concentração utilizada das nanopartículas no preparo dos revestimentos. Por outro lado, as espumas não degradadas também apresentam coloração branca, tornando essa questão inconclusiva. De forma geral, em tratamentos de conservação é preferível que os métodos utilizados não alterem, ou alterem da forma mais sutil possível a aparência dos materiais tratados. Por conta disso, a concentração utilizada para os revestimentos é um ponto relevante a ser levado em conta nos desenvolvimentos desta pesquisa.

4.2.1 Avaliação morfológica

Para averiguar a interação das espumas de PU com os nanorevestimentos aplicados, bem como, observar o efeito destes revestimentos no processo de degradação das espumas, as amostras poliméricas foram avaliadas em relação a sua morfologia. As micrografias de MEV obtidas para as amostras podem ser observadas nas Figuras 16-22. A partir deste ponto, em todas as análises os nomes das amostras serão seguidos pelos índices “D” (degradado) ou “R” (referência) ao final da nomenclatura, sendo estes índices relacionados a amostra passar, ou não, pelo tratamento em câmara climática. Todas as micrografias obtidas na análise de MEV podem ser visualizadas no Anexo III.

De uma maneira geral, é possível observar que todas as amostras que passaram pelo tratamento de envelhecimento artificial sofreram degradação, em maior ou menor grau, a depender do tipo de revestimento aplicado. Para a amostra de PU-D (Figura 16), que não possui revestimento, observa-se uma elevada degradação estrutural, sendo perceptível a presença de muitas estruturas celulares colapsadas, enquanto a amostra de PU-R apresentou um bom estado de conservação estrutural, sendo possível observar apenas algumas falhas estruturais.

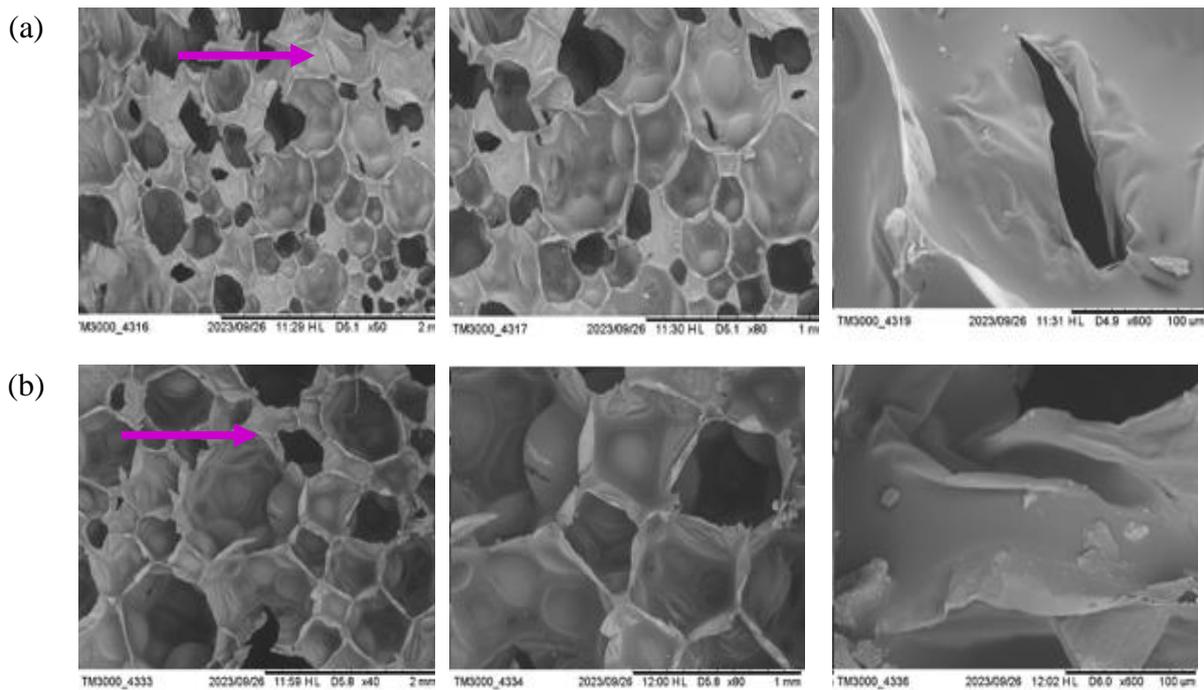


Figura 16: Micrografias de MEV para as amostras sem revestimento de (a) PU-D e (b) PU-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pelas setas roxas, equivalem à estrutura das espumas.

Já para as amostras de PU-APTES-D e PU-APTES-R (Figura 17), que contém um revestimento com caráter mais hidrofílico, pode-se observar que o revestimento apresentou boa afinidade com a espuma, onde ela adquiriu uma textura lisa e homogênea, corroborando com o fato de que ela e o APTES possuem boa afinidade química. Em relação as diferenças observadas entre as amostras tratadas e de referência, nota-se que a amostra referência (Figura 17b) apresenta uma grande área de cobertura uniforme, enquanto a amostra degradada (Figura 17a) já apresenta sinais visíveis de degradação, de forma que o revestimento acabou sofrendo processos de perdas e fraturas, mas ainda indicando boa afinidade com a espuma. Como já mencionado de outros trabalhos encontrados na literatura, o APTES apesar de possuir afinidade com o PU, também torna o material mais hidrofílico, e assim, mais suscetível à degradação por hidrólise, o que pode justificar o estado de degradação visível na amostra PU-APTES-D.

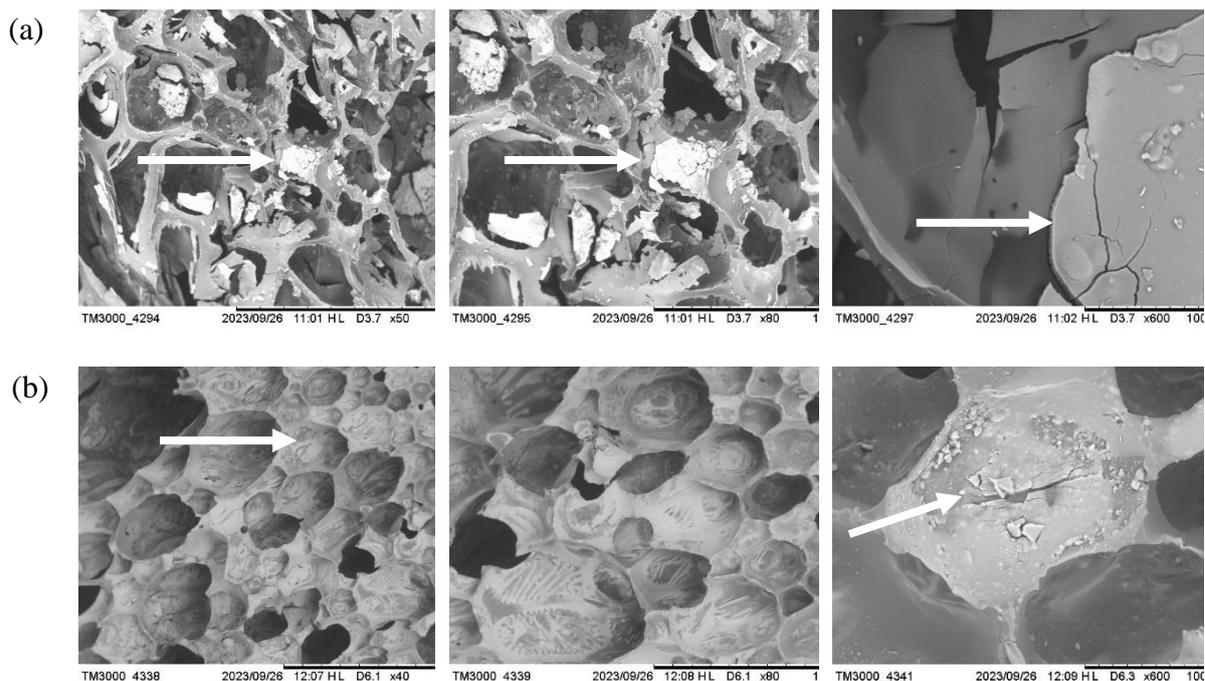


Figura 17: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES-D e (b) PU-APTES-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pela seta rosa, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçada, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos.

Um efeito distinto ocorre para as amostras de PU-OTES-D e PU-OTES-R (Figura 18). Como o organossilano OTES não possui afinidade com o PU, o revestimento não possui a mesma afinidade presente nas amostras com APTES puro. Neste caso, o material apresenta aparência superficial mais granulada e com menor área de cobertura e homogeneidade. As menores ampliações para a amostra OTES-R (Figura 18b) indicam uma boa cobertura do nanorevestimento, porém, através das ampliações maiores é possível visualizar que regiões de maior concentração do material tendem a apresentar maior granulometria e presença de aglomerados. Já para a amostra OTES-D (Figura 18a), as micrografias indicam uma degradação mais baixa em comparação com a amostra de APTES-D, já que o OTES atua na proteção contra a umidade. Entretanto, é visível que houve perda do revestimento após o envelhecimento artificial, provavelmente causado pela baixa afinidade com a espuma.

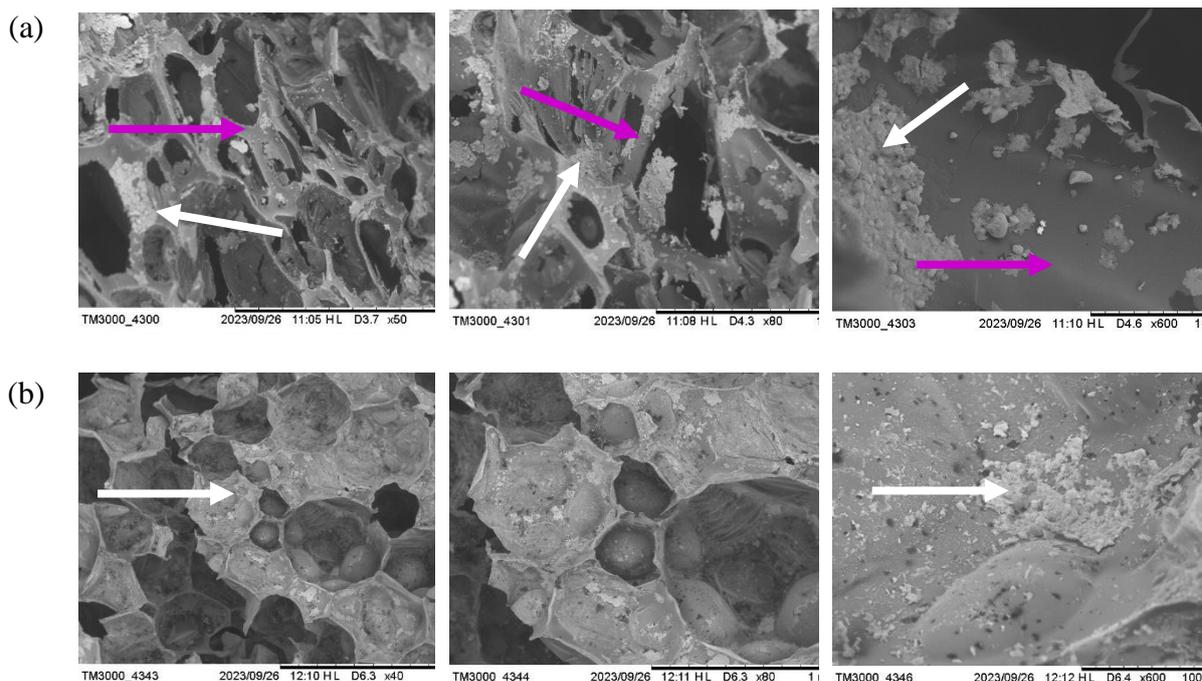


Figura 18: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-OTES-D e (b) PU-OTES-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pela seta roxa, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçada, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos.

Já para as amostras contendo mistura de organossilanos, comportamentos intermediários foram observados, conforme pode ser observado através das micrografias contidas nas Figuras 19-21. Para as amostras PU-APTES75-OTES25-D e PU-APTES75-OTES25-R (Figura 19), observa-se principalmente que a presença de uma pequena quantidade de OTES não prejudicou em demasia o recobrimento das espumas com o nanorevestimento, apresentando um revestimento relativamente homogêneo, porém com algumas camadas aparentes (Figura 19b). Aliado a isto, a amostra tratada (Figura 19a) apresenta um nível de degradação menor do que a amostra PU-APTES-D (Figura 17a), indicando que mesmo em níveis mais baixos, o organossilano OTES já auxilia na manutenção da morfologia da espuma. Porém, mesmo que o efeito da mistura dos dois organossilanos apresente melhorias, o padrão de perda do revestimento na amostra degradada foi observado.

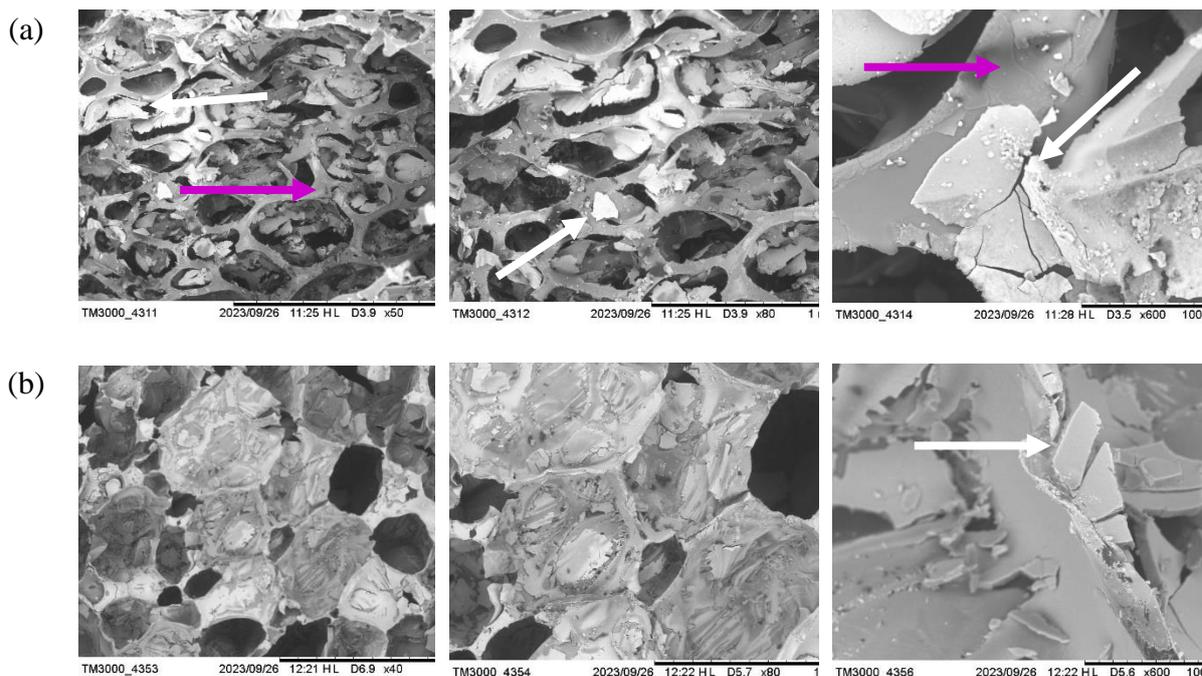


Figura 19: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES75-OTES25-D e (b) PU-APTES75-OTES25-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pela seta rosa, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçada, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos.

Assim como a amostra discutida anteriormente, as amostras de PU-APTES50-OTES50-D e PU-APTES50-OTES50-R (Figura 20) também apresentam boa cobertura do nanorevestimento e degradação menor em comparação as amostras degradadas contendo apenas os organossilanos puros (Figuras 17a e 18a). Ainda, a amostra degradada indicou uma baixa perda do revestimento após o envelhecimento artificial, o que pode indicar melhor uma resistência e adesão superiores do material na estrutura das espumas.

Já as amostras PU-APTES25-OTES75-D e PU-APTES25-OTES75-R (Figura 21) foram as que indicaram o melhor nível de cobertura do revestimento, apresentando também menor perda de material e manutenção da morfologia da espuma após o tratamento na câmara climática.

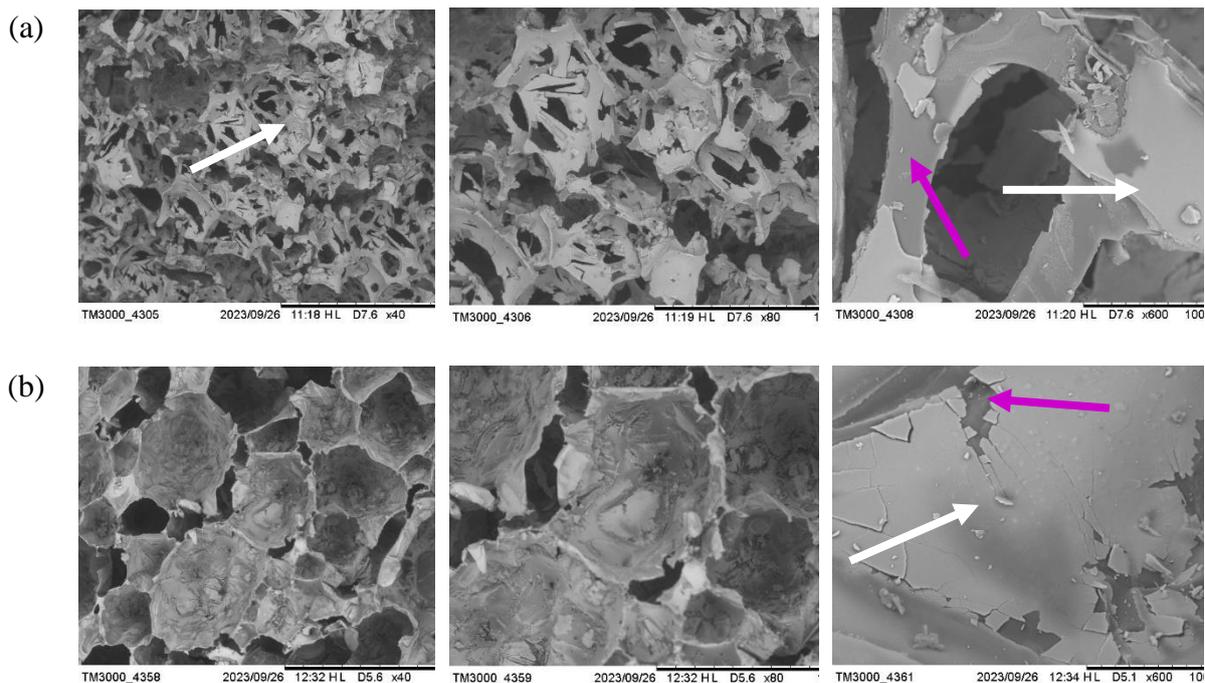


Figura 20: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES50-OTES50-D e (b) PU-APTES50-OTES50-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pela seta roxa, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçada, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos.

Levando em consideração que a amostra contendo proporção equivalente entre os dois organossilanos (Figura 20) e essa, contendo maior proporção de OTES em relação ao APTES, apresentaram maior manutenção morfológica da espuma e do revestimento, existe um indicativo de que a barreira a umidade formada pelo OTES possui maior relevância em comparação ao efeito de interação do APTES com a estrutura do PU. Devido justamente ao caráter hidrofílico do APTES, limitar sua concentração a apenas uma quantidade mínima necessária para garantir uma boa afinidade do nanorevestimento com a espuma faz com que as melhores características morfológicas sejam alcançadas.

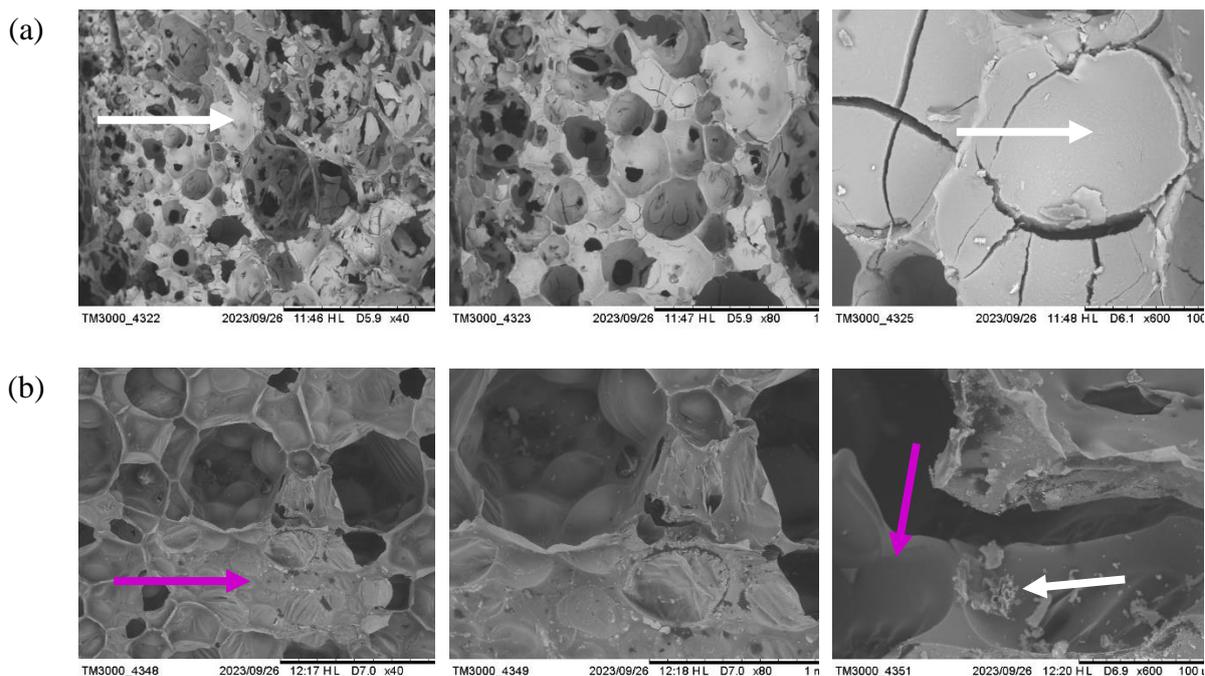


Figura 21: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-APTES25-OTES75-D e (b) PU-APTES25-OTES75-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pela seta roxa, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçada, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos.

De modo a corroborar as observações tomadas, onde entende-se que os organossilanos possuem papel fundamental no comportamento dos revestimentos, amostras utilizando um revestimento à base de nanopartícula de TiO_2 puro também foram avaliadas. As amostras de PU- TiO_2 -D e PU- TiO_2 -R (Figura 22) apresentam uma boa distribuição das nanopartículas pela superfície da amostra quando são analisados aumentos mais baixos, porém, com maiores ampliações observamos que este nanorevestimento possui uma aparência mais granular e com grande desprendimento da espuma após o tratamento na câmara climática. Este fato ocorre principalmente devido a pobre interação química entre a espuma de PU e a nanopartícula pura, comprovando a importância do uso dos organossilanos.

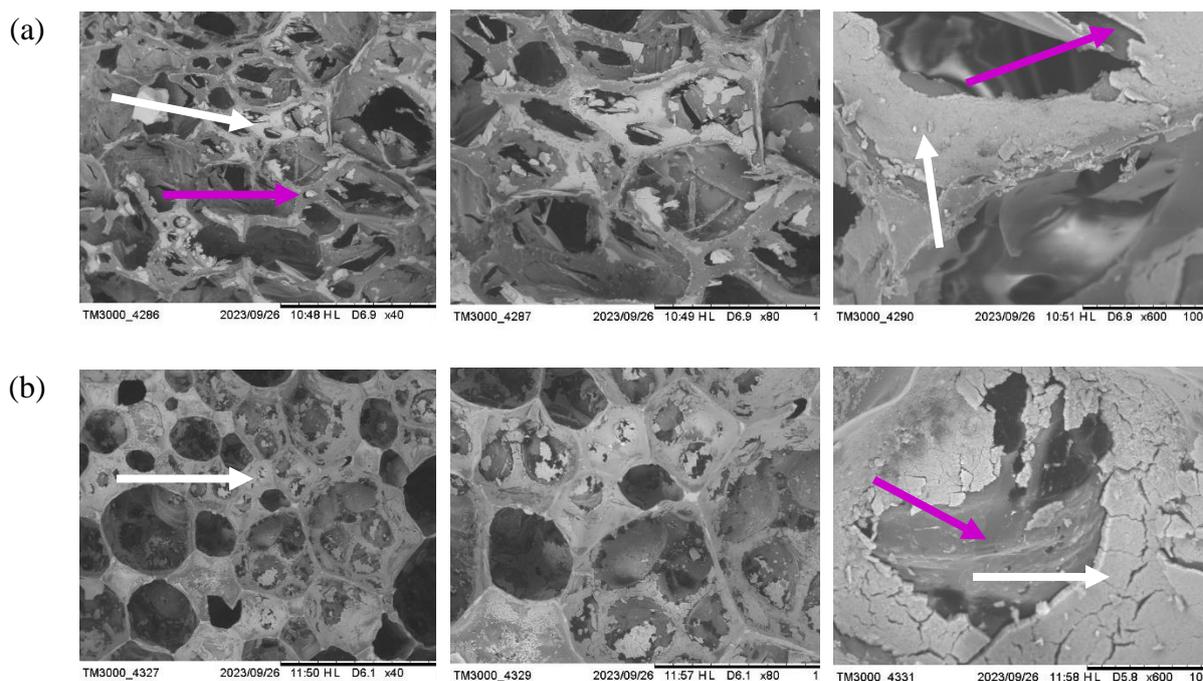


Figura 22: Micrografias de MEV para as amostras de (a) PU-TiO₂-D e (b) PU-TiO₂-R. As regiões de tonalidade cinza claro, indicadas pela seta roxa, equivalem à estrutura das espumas. As regiões de tonalidade mais esbranquiçada, indicadas pelas setas brancas, equivalem aos revestimentos.

Apesar dos resultados promissores, é visível que em todas as amostras contendo as nanopartículas funcionalizadas, sejam elas degradadas, ou não, partes dos nanorevestimentos apresentaram rachaduras, craquelamentos e desprendimentos. Sabe-se que a afinidade química entre o revestimento e a matriz polimérica é a grande responsável por melhorar as questões de adesividade na amostra, porém a metodologia de aplicação desse revestimento também tem papel fundamental nisso. Assim, entende-se a necessidade por aprimorar essa metodologia, fazendo maiores investigações do processo de aplicação dos nanorevestimentos.

Seguindo uma lógica inversa, também é possível considerar que o efeito de degradação observado nas micrografias de todas as amostras revestidas é referente principalmente ao revestimento, e não à espuma em si. Neste caso, o revestimento seria o material a sofrer danos a partir da interação com agentes de degradação, preservando em algum grau a estrutura das espumas, que são o material de interesse de conservação.

Dessa forma, a perda do revestimento não seria necessariamente um problema, já que a cobertura poderia ser renovada quando necessário. Partindo deste cenário, precisaria se investigar formas de como analisar o grau de estabilidade de revestimento após aplicação, e de que maneira ele indicaria a necessidade de renovação.

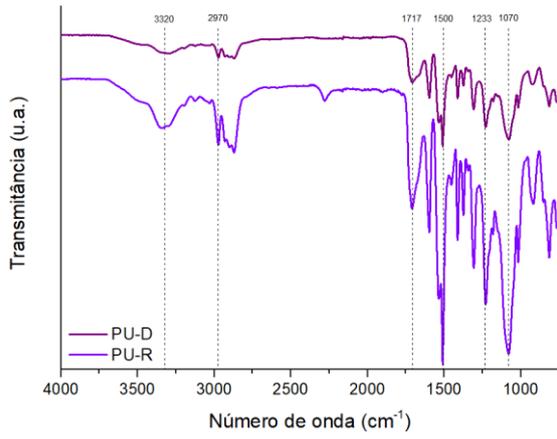
4.2.2 Avaliação espectroscópica

Além da avaliação morfológica, as espumas revestidas foram caracterizadas através da técnica de FTIR-ATR antes e após o processo de envelhecimento em câmara climática, de modo a identificar a formação de possíveis grupos funcionais ligados aos processos de degradação estrutural, corroborando as observações realizadas anteriormente. Os espectros de FTIR-ATR para as espumas rígidas de PU antes e após passar pelo tratamento em câmara climática são apresentados na Figura 23.

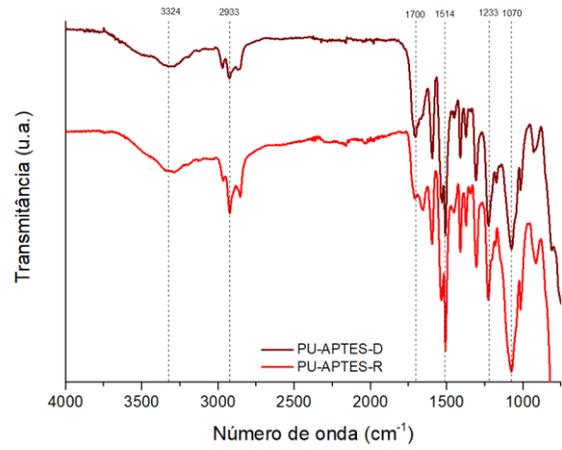
Nos espectros dos dois grupos de amostras, é possível identificar bandas características na região de 3300 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação N-H do grupo amida (41,42), presente nas espumas de PU. Ainda, as bandas mais alargadas nesta região podem ser causadas devido à ligação O-H, que conforme comentado nos resultados de FTIR-ATR das nanopartículas, podem indicar presença de umidade absorvida pelas amostras.

Além destas, em torno de 3000 cm^{-1} é possível observar para todas as amostras, mas com menor intensidade na amostra PU-TiO₂-D, a banda referente à ligação C-H, que é presente tanto nas estruturas dos PUs como dos organossilanos. Também, na região próxima a 1700 cm^{-1} pode-se observar para todas as amostras bandas referentes ao estiramento da ligação C=O, estrutural de compostos do tipo PU. Já em torno de 1500 cm^{-1} estão presentes bandas referentes à deformação N-H do grupo amida, além de bandas mais alargadas na região próxima a 1100 cm^{-1} , principalmente nas amostras referência, relacionado as ligações C-O-C de éter e O=C-O-C de éster (2).

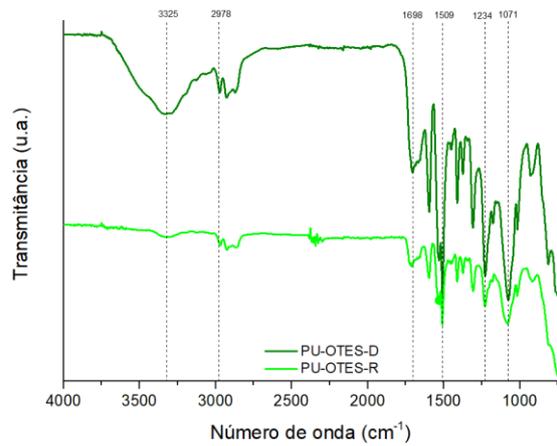
De acordo com van Oosten (2), PUs do tipo poliésteres possuem maior intensidade das bandas em torno de 1124 cm^{-1} , enquanto PUs do tipo poliéteres possuem bandas de maior intensidade em torno de 1088 cm^{-1} . Ainda, são específicas de PUs do tipo poliésteres bandas em torno de 1725 cm^{-1} , relacionadas ao grupo carbonila, e bandas relacionadas à ligação O=C-C-O-C com picos entre 1200 e 1078 cm^{-1} , aproximadamente. Ao observar os espectros dos dois grupos de amostras, é possível perceber principalmente a presença das bandas características mais intensas para as estruturas do tipo poliéster, principalmente nas amostras não submetidas ao tratamento de envelhecimento acelerado, o que pode indicar que a espuma de PU utilizada é formada majoritariamente por este tipo de composto estrutural.



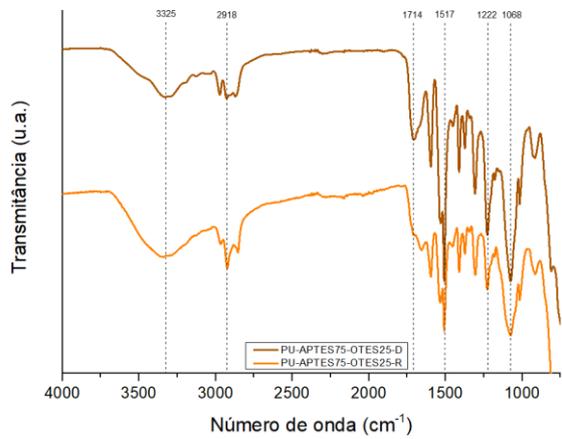
(a)



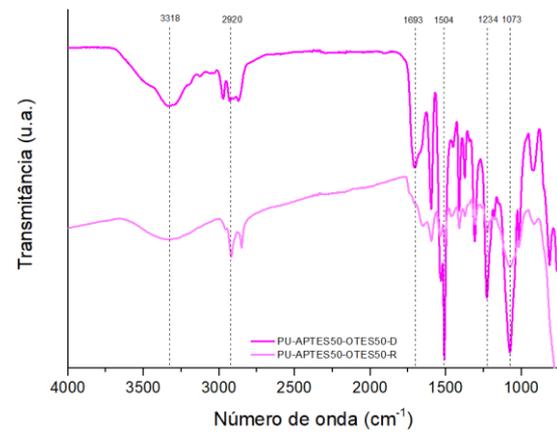
(b)



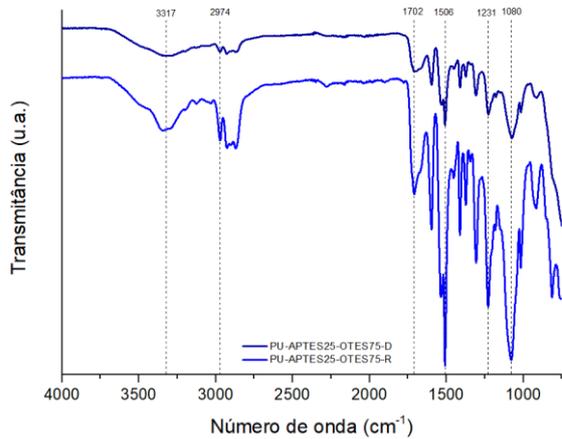
(c)



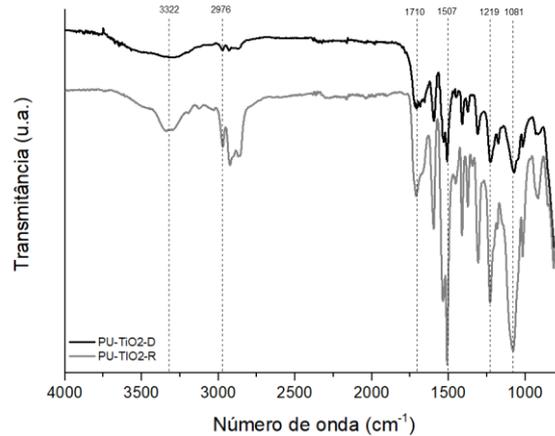
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 23: Espectros de FTIR-ATR das amostras de PU antes e após tratamento em câmara climática. Amostras (a) PU-D e PU-R (b) PU-APTES-D- e PU-APTES-R (c) PU-OTES-D e PU-OTES-R (d) PU-APTES75-OTES25-D e PU-APTES75-OTES25 (e) PU-APTES50-OTES50-D e PU-APTES50-OTES50-R (f) PU-APTES25-OTES75-D e PU-APTES25-OTES75-R (g) PU-TiO₂-D e PU-TiO₂-R.

Porém, como citado anteriormente, as amostras degradadas adquiriram coloração amarelada após processo de envelhecimento artificial, sendo essa coloração proveniente da oxidação que ocorre no polímero como efeito da interação com a radiação UV prolongada e presença de atmosfera oxidante. PUs poliésteres não são sensíveis a este tipo de degradação, sendo essa mais comum em PUs do tipo poliéter. Por conta desses fatores, pode-se considerar que a formulação da espuma de PU utilizada tem como base uma mistura dos dois tipos de PUs, processo que pode baratear os custos de produção e venda.

Ainda, a diferença de intensidade de bandas entre as amostras degradadas e as amostras referência pode indicar justamente a degradação desses compostos, onde devido a ocorrência de quebras de cadeia, grupos funcionais e ligações específicas deixam de existir e as bandas referentes a eles perdem intensidade. Tais processos de quebras levam principalmente a uma maior fragilidade estrutural, corroborando o comportamento visto através das micrografias de MEV apresentadas anteriormente.

4.2.3 Avaliação térmica

Para analisar os possíveis efeitos atenuantes dos nanorevestimentos contra os processos de degradação acelerados, as estabilidades térmicas das amostras foram acompanhadas através

de análises de TGA A Tabela 5 e as Figuras 24 e 25 apresentam os resultados para os diferentes compostos obtidos.

De um modo geral, as curvas de degradação das amostras de espumas seguiram um padrão bastante similar entre si, apresentando valores de $T_{10\%}$, T_p e resíduo a 700 °C sem grandes mudanças significativas, apesar de ser possível observar algumas tendências. Mesmo para as amostras sem revestimento, mudanças significativas não foram observadas em relação as amostras contendo os diferentes tipos de nanopartículas.

Os resultados obtidos para o grupo de amostras degradadas mostrou variações de $T_{10\%}$ e T_p na faixa de 294 °C a 303 °C e 366 °C a 372 °C, respectivamente. Já em relação aos resíduos, a variação observada foi um pouco maior, com resultados na faixa de 13% a 29%. Além disso, por essas amostras já terem sido degradadas previamente durante o processo de condicionamento em câmara climática, que também tem um componente térmico envolvido, todas as amostras apresentam estabilidade térmica inferior as amostras de referência.

Tabela 5: Valores de $T_{10\%}$, T_p e resíduo a 700 °C para as amostras de PU após e antes de passarem pelo tratamento em câmara climática.

Amostras	$T_{10\%}$	T_p	Resíduo a 700°C
PU-D	300 °C	369 °C	21%
PU-APTES-D	302 °C	368 °C	22%
PU-OTES-D	303 °C	368 °C	15%
PU-APTES75-OTES25-D	297 °C	366 °C	26%
PU-APTES50-OTES50-D	294 °C	368 °C	18%
PU-APTES25-OTES75-D	296 °C	372 °C	13%
PU-TiO₂-D	300 °C	360 °C	29%
PU-R	305 °C	378 °C	13%
PU-APTES-R	300 °C	370 °C	20%
PU-OTES-R	310 °C	372 °C	19%
PU-APTES75-OTES25-R	300 °C	374 °C	16%
PU-APTES50-OTES50-R	308 °C	365 °C	21%
PU-APTES25-OTES75-R	302 °C	373 °C	20%
PU-TiO₂-R	307 °C	379 °C	34%

Provavelmente, as condições de envelhecimento já foram suficientes para levar a formação de estruturas menos estáveis termicamente, onde a presença dos nanorevestimentos

não foi capaz de minimizar em grande proporção esses processos de degradação, fazendo com que todas as amostras tenham apresentado comportamentos parecidos.

Com relação aos resíduos, a amostra PU-TiO₂-D apresenta maior valor em comparação as restantes, possivelmente devido a estrutura do TiO₂ não estar modificado. Como mencionado anteriormente, por ser um material inorgânico, a nanopartícula apresenta grande estabilidade térmica nesta faixa de temperatura, limitando os valores de perda de massa

Já as amostras de PU-OTES-D, PU-APTES25-OTES75-D e PU-APTES50-OTES50-D, por possuírem menor afinidade com o revestimento do que as amostras PU-APTES-D e PU-APTES75-OTES25-D, como indicado nos resultados de MEV, levaram a uma maior degradação com conseqüente perda do revestimento. Ainda, como o organossilano OTES possui uma estrutura maior do que a do organossilano APTES, as amostras que o tem em maior quantidade apresentam maior tendência de perda de massa. Dessa forma, os compostos com maior proporção de APTES apresentaram resíduo superior às amostras com maior proporção de OTES.

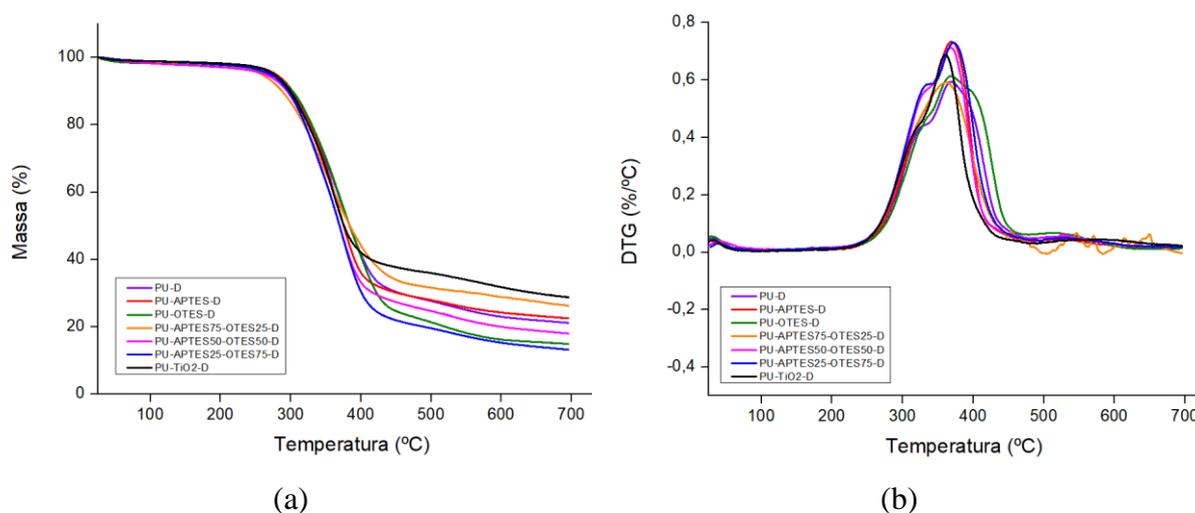


Figura 24: Termogramas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de PU após passarem pelo tratamento em câmara climática.

Já os resultados das amostras referências apresentam variação um pouco maior entre os dados analisados. Os valores de T_{10%} variaram de 300 °C a 310 °C e enquanto os valores de T_p variam entre 365 °C e 379 °C. Os resíduos também apresentaram maior diferença entre si, com valores variando entre 11% e 34%. Entretanto, apesar de apresentarem maior diferença entre si, essas variações são muito próximas as da espuma pura, indicando que o revestimento não altera significativamente as características do material.

As diminuições nos valores de $T_{10\%}$ e T_p em relação a amostra PU-R ocorrem justamente devido a decomposição dos grupamentos orgânicos dos organossilanos enxertados na superfície da nanopartícula. Essas considerações podem ser endossadas principalmente pelo comportamento da amostra PU-TiO₂-R, onde a nanopartícula pura gera uma manutenção nos parâmetros analisados em comparação com a espuma sem revestimento, com exceção do resíduo, que é mais elevado devido justamente a maior resistência térmica da partícula em comparação a matriz polimérica.

Além disso, pelo fato de não serem previamente submetidos ao condicionamento em câmara climática, as amostras alcançaram a perda de 10% de sua massa em temperaturas maiores do que as amostras degradadas. Ainda, também foi necessário maior temperatura para atingir o pico máximo de sua degradação, indicando que realmente o condicionamento das amostras leva a degradação da matriz.

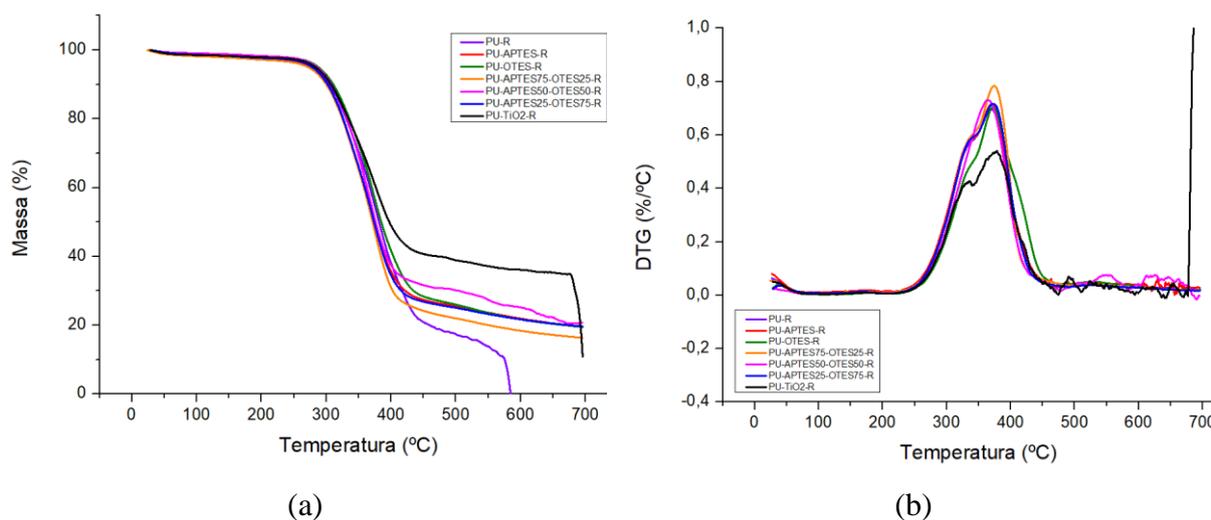


Figura 25: Termogramas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de PU antes de passarem pelo tratamento em câmara climática.

Apesar dos resultados morfológicos indicarem que os nanorevestimentos atuam na manutenção estrutural das espumas, os resultados de TGA foram inconclusivos para indicarem se eles limitam os processos de degradação que ocorrem nas cadeias. Já era esperado que eles não fossem ser capazes de atenuar completamente os processos de degradação, mas era desejável que os valores de $T_{10\%}$ e T_p das amostras revestidas e submetidas ao tratamento em câmara climática tivessem uma redução intermediária em comparação com a amostra sem revestimento antes e após ser submetida ao mesmo tratamento.

Devido ao fato de que para algumas amostras com revestimento os valores destacados são até mais baixos do que os valores obtidos para a amostra pura, pode ser indicado a ocorrência de duas situações principais: i) os nanorevestimentos não atuam conforme o desejado, podendo até mesmo acelerar o processo de degradação das espumas; ou ii) o próprio nanorevestimento sofre processos de degradação nas condições de intemperismo utilizadas, fazendo com que o TGA indique um processo de mudança estrutural que é um somatório das degradações da espuma e dos revestimentos, dificultando assim identificar se o processo de degradação das cadeias é atenuado.

4.2.4 Avaliação termomecânica e mecânica

Outra possibilidade de investigação do efeito atenuante de degradação pelos nanorevestimentos pode ser realizada através do estudo das propriedades termomecânicas e mecânicas. Uma vez que os revestimentos atuam apenas superficialmente nas espumas, espera-se que a análise dos movimentos dos segmentos moleculares diga respeito apenas ao comportamento das cadeias dos polímeros. Deste modo, todos os compostos foram avaliados através de análises de DMA e comportamento de dureza.

Através da análise de DMA foram obtidos principalmente os valores para os módulos E' , que mede a resposta elástica do material, E'' , que mede a resposta viscosa do material, ou seja, quanto de energia ele consegue dissipar ao sofrer uma deformação, e o valor de T_g , que permite uma determinação direta da rigidez estrutural. Os resultados para as diferentes amostras podem ser visualizados na Tabela 6 e na Figura 26.

Os valores dos módulos E' e E'' foram tomados na temperatura de 20 °C por essa ser uma temperatura média comumente utilizada para o armazenamento de materiais orgânicos em museus em geral, incluindo os plásticos (1). Assim, é possível analisar como seria o comportamento mecânico das amostras se acondicionadas nestas condições em uma reserva museológica.

Observando os valores na Tabela 6 já é possível notar que os valores de E' foram menores em algumas das amostras degradadas em relação às referências, porém o comportamento não foi observado para todas as amostras. Esperava-se que este fosse o comportamento padrão a ser observado, uma vez que o processo de degradação o qual foram submetidas as amostras tem como característica levar a quebras de cadeias que reduzem as propriedades mecânicas, neste caso, o comportamento elástico. Nesse sentido, a capacidade das amostras de serem deformadas e retornar as suas dimensões originais diminui, o que pode estar

relacionado com o enrijecimento do PU, que é um processo de ocorrência comum para este tipo de material quando sofre degradação.

Tabela 6: Valores de E', E'' e T_g para as amostras de PU após e antes de passarem pelo tratamento em câmara climática.

Amostra	E' (MPa)	E'' (MPa)	T_g (°C)
PU-D	20,0X10 ⁻³	2,0X10 ⁻³	120
PU-APTES-D	9,1X10 ⁻³	0,8X10 ⁻³	127
PU-OTES-D	203,7X10 ⁻³	17,9X10 ⁻³	121
PU-APTES75-OTES25-D	190,1X10 ⁻³	15,7X10 ⁻³	137
PU-APTES50-OTES50-D	16,7X10 ⁻³	1,6X10 ⁻³	117
PU-APTES25-OTES75-D	39,9X10 ⁻³	3,1X10 ⁻³	116
PU-TiO₂-D	56,9X10 ⁻³	4,1X10 ⁻³	119
PU-R	41,3X10 ⁻³	3,4X10 ⁻³	96
PU-APTES-R	239,2X10 ⁻³	17,5X10 ⁻³	103
PU-OTES-R	183,0X10 ⁻³	12,7X10 ⁻³	106
PU-APTES75-OTES25-R	72,9X10 ⁻³	7,3X10 ⁻³	153
PU-APTES50-OTES50-R	284,1X10 ⁻³	19,1X10 ⁻³	110
PU-APTES25-OTES75-R	859,8X10 ⁻³	49,3X10 ⁻³	108
PU-TiO₂-R	47,8X10 ⁻³	3,0X10 ⁻³	110

Valores de E' e E'' tomados a 20 °C.

De forma mais específica, a diminuição dos valores de E' em comparação aos valores de referência é notável para quatro amostras (PU-D, PU-APTES-D, PU-APTES50-OTES50-D e PU-APTES25-OTES75-D). Entretanto, a magnitude dessas diminuições entre a amostra referência e a degradada, bem como, o fato das demais amostras apresentarem comportamento contrário não necessariamente diz respeito a realidade sobre as características moleculares das cadeias de PU.

Devido a estrutura bastante irregular das espumas, que podem apresentar variados tamanhos de células, por exemplo, e a baixa resistência mecânica a movimentos de compressão que estes compostos utilizados em construção civil possuem, este tipo de medida de módulos precisa ser analisado com ressalvas. O colapso da estrutura é um dos principais fatores que afetam a confiabilidade dos resultados, onde a espessura irregular das paredes das células pode levar a rupturas prematuras quando for ela muito fina, por exemplo, gerando valores muito

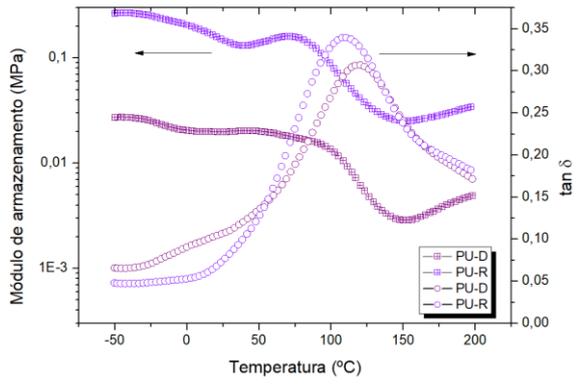
baixos de E' e E'' . De modo semelhante, se a parede das células for muito espessa, os valores de módulo serão muito elevados. Assim, a limitada homogeneidade estrutural desse tipo de material é uma das principais questões a serem levadas em consideração.

Mesmo a análise das tendências entre as amostras precisa ser feita com cuidado, onde a forma mais cautelosa de analisar o comportamento estrutural passa principalmente pela relação entre os dois módulos. Assim, a medida dos valores de T_g , dado pelo máximo da curva de $\tan \delta$, é uma variável mais confiável para ser analisada. Uma vez que $\tan \delta$ é a razão entre os módulos E'' e E' e estes variam na mesma magnitude, seu valor corresponde com exatidão a temperatura em que os segmentos amorfos ganham mobilidade, independentemente da espessura das paredes celulares da espuma. Dessa forma, neste trabalho a T_g se mostrou uma medida de interesse para a discussão do comportamento mecânico, enquanto os valores de E' e E'' não são confiáveis dada a estrutura física e propriedades que o material apresenta.

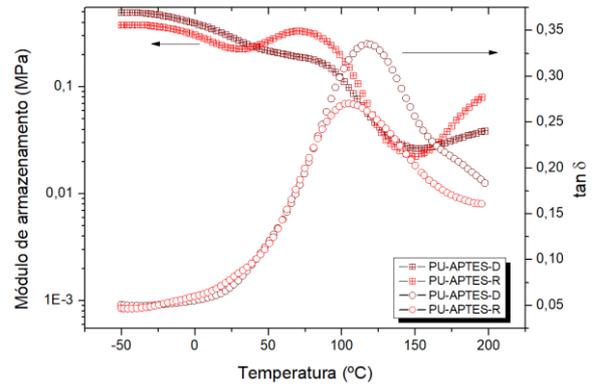
A T_g está relacionada diretamente com o comportamento mecânico dos materiais poliméricos, onde abaixo dessa temperatura as cadeias poliméricas se encontram vítreas e dando características mais rígidas ao material, enquanto em temperaturas acima da T_g os polímeros apresentam uma estrutura mais flexível e com comportamento mecânico similar ao de elastômeros (1).

A partir da Tabela 6 é possível observar que os valores de T_g aumentaram para todas as amostras degradadas em relação às amostras de referência. Isso indica que as amostras degradadas necessitaram de maiores valores de temperatura para transacionarem de um estado vítreo para um estado mais elástico, o que pode estar relacionado com a formação de novas ligações em rede cruzada nas espumas, outro processo que ocorre na degradação do polímero, tornando-o mais rígido e assim restringindo o movimento das cadeias.

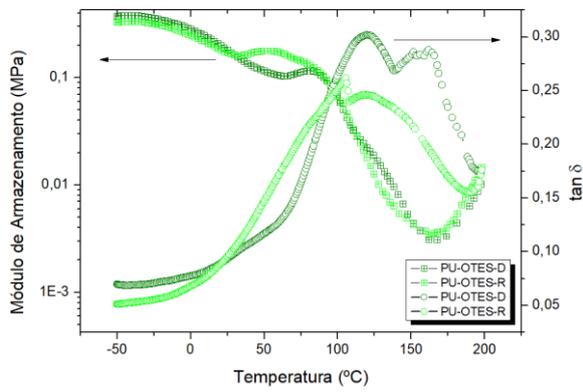
Ainda, é possível observar que tanto a amostra PU-APTES-D quanto a amostra PU-APTES75-OTES25-D indicaram valores de T_g ainda maiores que o da amostra PU-D. O mesmo comportamento também é observado na amostra PU-APTES75-OTES25-R, que apresenta o maior valor de T_g entre as amostras dos dois grupos. Isso pode ser justificado pelo fato do silano APTES ter sido considerado muito rígido quando utilizado sozinho (6), o que reforça que sua aplicação em proporções menores de misturas de organossilanos é mais adequada para os fins desta pesquisa em particular.



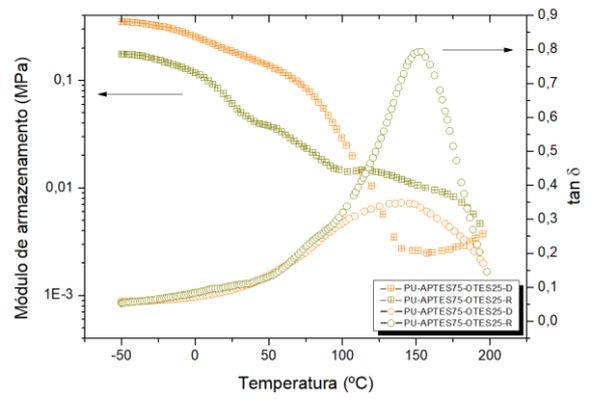
(a)



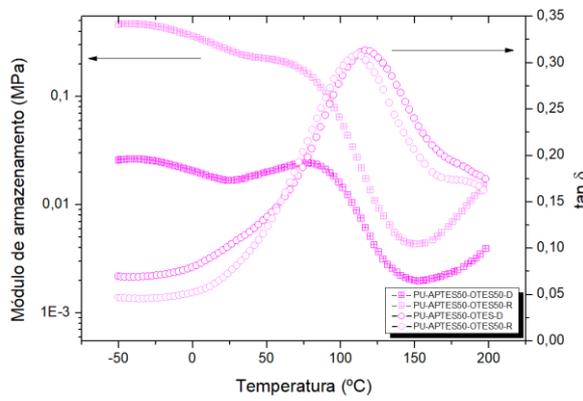
(b)



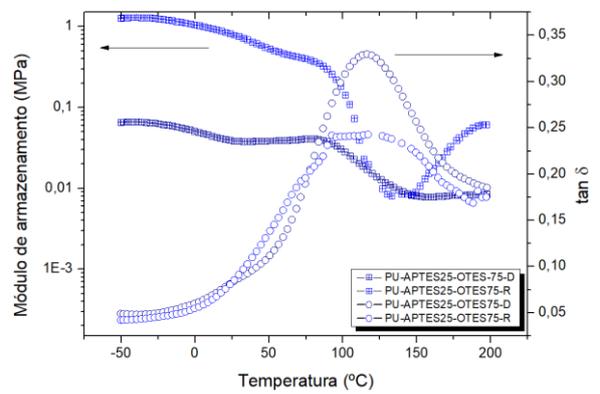
(c)



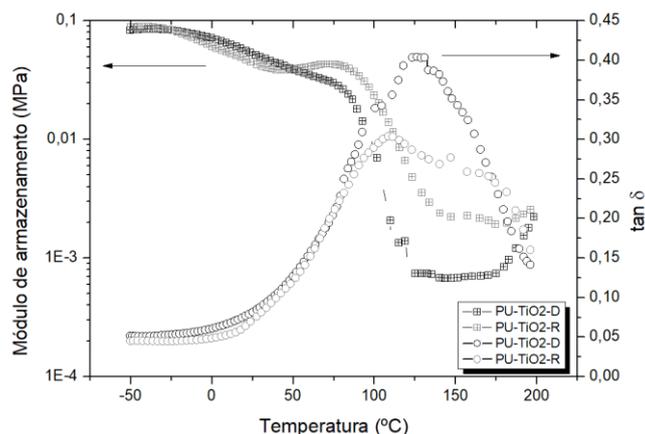
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 26: Curvas de E' e $\tan \delta$ para as amostras de (a) PU-D e PU-R, (b) PU-APTES-D e PU-APTES-R, (c) PU-OTES-D e PU-OTES-R, (d) PU-APTES750OTES25-D e PU-APTES750OTES25-R, (e) PU-APTES50-OTES50-D e PU-APTES50-OTES50-R, (f) PU-APTES25-OTES75-D e (g) PU-APTES25-OTES75-R g) PU-TiO₂-D e PU-TiO₂-R antes e após passarem pelo tratamento em câmara climática.

Os revestimentos aplicados nestas amostras levaram a uma rigidez superior à apresentada pela amostra degradada não revestida, tornando as opções menos ideais, enquanto material de conservação. Quando se desenvolve e estuda materiais a serem aplicados como métodos de conservação interventiva é desejável que esses apresentem resultados o mais próximo possível às referências não degradadas, já que na atuação da conservação se busca uma melhora de propriedades afetadas por degradações, procurando não se distanciar dos valores de uma peça original ou nova, sem alterar para além do necessário, não criando um falso artístico ou falso histórico.

Dessa forma, os melhores resultados em relação à T_g seriam os de amostras degradadas que ficaram entre os valores da amostra não revestida não degradada (PU-R) e a amostra não revestida e degradada (PU-D), isto é, entre 96 °C e 120 °C, respectivamente. Observando os resultados, se encaixam nesse critério as amostras de PU-APTES50-OTES50-D, PU-APTES25-OTES75-D e PU-TiO₂-D, que apresentaram valores de T_g de 117 °C, 116 °C e 119 °C, respectivamente.

Considerando as boas propriedades já comentadas para as misturas de silanos do tipo AAAS, como o APTES, e não hidrofílicos, como o OTES, principalmente com maior proporção deste segundo, pode-se considerar que os melhores resultados obtidos são os das amostras de PU-APTES50-OTES50-D e PU-APTES25-OTES75-D. Ainda, levando em conta que a amostra

PU-TiO₂-D não apresentou uma afinidade tão boa do revestimento com a espuma, sugerindo uma adesão majoritariamente física no material, essa não foi considerada como um dos melhores resultados, mesmo que seu valor de T_g se encaixe nos critérios citados anteriormente.

Por fim, as amostras também foram avaliadas por testes de dureza do tipo Shore A. A Tabela 7 apresenta os valores determinados para as diferentes amostras após e antes de passarem pelo tratamento em câmara climática.

A princípio, considerando os resultados da análise de DMA, principalmente os resultados de T_g , seria esperado que as medidas de dureza das amostras degradadas fossem maiores que as medidas das amostras referências, por terem apresentado T_g mais elevadas na análise anterior. Porém, ao observar a Tabela 7 é possível notar que os valores não seguiram necessariamente o mesmo padrão, existindo amostras com maior dureza na versão degradada e outras com maior dureza na versão referência.

Essa discrepância de resultados pode ser justificada pela natureza física das amostras e a forma que análise foi realizada. Por se tratar de espumas, mesmo consideradas rígidas, ainda são materiais de grande maleabilidade e flexibilidade. Assim, qualquer pressão realizada sobre elas, como, neste caso, a pressão do aparelho, pode causar deformações e alterações nas medidas, não relacionadas necessariamente com o relaxamento e quebra de cadeias que ocorre ao se analisar dureza por tempos mais prolongados. Ainda, por serem materiais altamente porosos, com área de superfície menor que materiais não espumas, alguns resultados podem não ser fiéis as propriedades do material, visto que o sensor do aparelho pode ter sido influenciado pelos poros presentes.

Com relação a realização da análise, por se tratar de um durômetro portátil, operado manualmente sem qualquer fixação estável ou suporte, as medidas podem apresentar interferência nos resultados por conta da variação de peso e pressão vinda da mão do operador ao segurar o aparelho. Somado a isso, as amostras utilizadas para análise eram de tamanhos pequenos, sendo melhor nestes casos amostras de dimensões maiores para medidas mais fiéis.

Por outro lado, de forma geral as amostras apresentaram valores de dureza próximos aos conhecidos para espumas rígidas de PU, que, por estarem na faixa de um Shore A entre 40 e 50, aproximadamente, são considerados materiais semirrígidos. Ainda, alguns casos indicaram resultados próximos aos analisados pelo DMA, onde a amostra PU-D apresentou dureza maior que a PU-R, e a amostra PU-APTES75-OTES-25-D apresentou dureza menor que sua versão referência, indo de acordo com os resultados de T_g .

Tabela 7: Resultados de dureza pelo método Shore A para as amostras de PU após e antes de passarem pelo tratamento em câmara climática.

Amostras	Tempo		
	5 s	15 s	30 s
PU-D	56 ± 1	54,6 ± 1,2	54,3 ± 1,5
PU-APTES-D	41,3 ± 0,5	39,6 ± 0,5	31,3 ± 5,8
PU-OTES-D	41,6 ± 1,2	40,6 ± 2,8	39 ± 1,7
PU-APTES75-OTES25-D	36,6 ± 8,1	36,6 ± 8,1	35,6 ± 7,4
PU-APTES50-OTES50-D	43,6 ± 8,7	42,6 ± 8,5	42,3 ± 8,3
PU-APTES25-OTES75-D	54	54	54
PU-TiO₂-D	50,6 ± 8,3	53,3 ± 3,7	52,6 ± 3,2
PU-R	36,6 ± 2,5	33 ± 2	30,3 ± 2,5
PU-APTES-R	43 ± 3,6	38,3 ± 4,1	35,6 ± 4
PU-OTES-R	53,3 ± 2,3	51,6 ± 2,8	50 ± 3,5
PU-APTES75-OTES25-R	56,6 ± 6,4	56 ± 7	55,3 ± 7,5
PU-APTES50-OTES50-R	47 ± 1,7	46 ± 1,7	45,6 ± 1,2
PU-APTES25-OTES75-R	51,6 ± 2,1	51 ± 2	51 ± 2
PU-TiO₂-R	35 ± 2,6	34,3 ± 3,7	33,6 ± 4,1

De uma maneira geral, as amostras de PU-APTES50-OTES50 e PU-APTES25-OTES75 indicaram os melhores resultados levando em consideração todas as análises realizadas neste trabalho, principalmente avaliando a questão da diminuição da degradação, perda do revestimento e conservação das propriedades mecânicas do material. Estas amostras podem ser indicadas como as de maior potencial para uma aplicação de conservação das propriedades mecânicas de espumas rígidas de PU. Por outro lado, é de interesse buscar formas de melhorar ainda mais a afinidade dos revestimentos com as espumas e desenvolver métodos que também auxiliem na busca por aumentar a estabilidade térmica e dimensional destes materiais.

Ainda, um outro ponto relevante que deve ser levado em conta é a forma mineral anatase que o TiO₂ utilizado nessa pesquisa apresenta. Apesar das propriedades de interesse no campo da conservação e restauração, a propriedade fotoativa pode também requerer atenção, já que o material não desintegra as ondas de radiação UV, mas sim as espalha, o que poderia acabar levando a outros processos de degradação na estrutura das espumas de PU. Assim, pode-se considerar a utilização de outra forma mineral do TiO₂ no preparo dos revestimentos, a fim de averiguar se isso não reduziria a degradação por foto-oxidação.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho buscou desenvolver revestimentos a base de nanopartículas de TiO₂ modificado com misturas dos organossilanos APTES e OTES para a conservação interventiva de espumas rígidas de PU. Para isso, foram preparadas cinco diferentes nanopartículas funcionalizadas variando as proporções entre os agentes modificadores, sendo estas posteriormente aplicadas sobre as amostras de espuma de maneira a investigar o potencial das partículas na conservação das propriedades do material de interesse.

As reações de funcionalização das nanopartículas foram eficientemente conduzidas, sendo estas comprovadas através de técnicas qualitativas e quantitativas. Através dos resultados, pôde ser observado que a proporção modulável de organossilanos se manteve na estrutura das nanopartículas modificadas, indicando que o método de funcionalização é confiável e eficiente.

Em relação a aplicação dos nanorevestimentos e avaliação da sua eficiência, observou-se que as nanopartículas funcionalizadas ficaram bem aderidas a superfície das espumas principalmente quando maiores proporções do agente hidrofílico APTES foi empregado. Em contrapartida, os melhores resultados de manutenção da morfologia da espuma dizem que maiores proporções do organossilano hidrofóbico OTES são mais eficientes. Assim, formulações que empreguem uma mistura entre os dois organossilanos se mostraram mais promissoras.

Estes resultados são reforçados pelos resultados de análises das propriedades termomecânicas e mecânicas, principalmente por DMA, no qual as amostras degradadas com maior proporção de OTES apresentaram valor de T_g mais próximo do valor da espuma de PU não degradada, em comparação com as outras amostras. Isso indica que as propriedades do material degradado se mantêm mais próximas a do material original, mostrando um efeito atenuante de degradação frente as condições simuladas.

Assim, foi possível concluir que as amostras degradadas PU-APTES50-OTES50 e PU-APTES25-OTES75 foram as que apresentaram um melhor conjunto de resultados, nos quais houve menor degradação identificada pelo MEV, e maior conservação das propriedades termomecânicas, indicada pelo DMA. Por outro lado, tanto os revestimentos dessas amostras, quanto de todas as outras, apresentaram alto grau de rachaduras, craquelamentos e desprendimentos. Por conta disso, é interessante como continuidade desta pesquisa o

desenvolvimento de métodos que tornem o revestimento mais compatível com as espumas, para que não haja tanto desprendimento do material pós processos de degradação.

Também é de interesse buscar métodos em que os revestimentos apresentem melhora na estabilidade térmica das espumas. Por fim, foi observado que as amostras revestidas apresentaram coloração mais esbranquiçada, devido ao revestimento à base de TiO_2 . Como no campo da conservação e restauração se procura sempre não alterar visual ou sensorialmente os objetos tratados, seria de interesse diminuir a concentração das nanopartículas no preparo dos revestimentos, de modo que essa alteração perceptível a olho nu não ocorra. Por fim, este trabalho foi capaz de iniciar o desenvolvimento de materiais com propriedades de conservação de espumas rígidas de PU, em contexto museológico, indicando resultados promissores para continuação desta e o desenvolvimento de pesquisas futuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shashoua, Y. Conservation of Plastics; Butterworth-Heinemann, 2008.
2. Oosten, T. V. PUR Facts; Amsterdam University Press, 2011.
3. Then, E., Oakley, V. A survey of plastic objects at The Victoria & Albert Museum. *Conserv. J.* 1993, (06).
4. Keneghan, B. Plastics? Not in my collection! *Conserv. J.* 1996, (21).
5. Williams, R.S. Care of Plastics: Malignant plastics. *WAAC Newsletter*, 2002, 24(1).
6. Daher, C., Fabre-Francke, I., Balca,r N., Barabant, G., Cantin, S., Fichet, O., Chéradame, H., Lavédrine, B., Lattuati-Derieux, A. Consolidation of degraded polyurethane foams by means of polysiloxane mixtures: Polycondensation study and application treatment. *Polym Degrad Stab.* 2018, 158, 92.
7. Pellizzi, E., Lattuati-Derieux, A., Lavédrine, B., Cheradame, H. Chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation. *Polym Degrad Stab.* 2014, 107, 255.
8. Pellizzi, E., Lattuati-Derieux, A., D'Espinose De Lacaillerie, JB., Lavédrine, B., Cheradame, H. Consolidation of artificially degraded polyurethane ester foam with aminoalkylalkoxysilanes. *Polym Degrad Stab.* 2016, 129, 106.
9. Pellizzi, E., Lattuati-Derieux, A., D'Espinose De Lacaillerie, JB., Lavédrine, B., Cheradame, H. Reinforcement properties of 3-aminopropylmethyldiethoxysilane and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane on polyurethane ester foam. *Polym Degrad Stab.* 2012, 97(11), 2340.
10. Baglioni, M., Poggi, G., Chelazzi, D., Baglioni, P. Advanced materials in cultural heritage conservation. *Molecules*, 2021, 26(13), 3967.
11. Kanth, A.P., Soni, A.K. Application of nanocomposites for conservation of materials of cultural heritage. *J. Cult. Herit.* 2023, 59, 120.
12. International Council of Museums (ICOM). Terminologia para a definição da conservação-restauro do património cultural material. *Conservar Património.* 2007, 6, 55.
13. International Council of Museums (ICOM). RESOLUTIONS ADOPTED BY ICOM'S 25TH GENERAL ASSEMBLY. 2010.
14. Muñoz-Viñas, S. Contemporary Theory of Conservation. Butterworth-Heinemann, 2004.

15. Kuhl B. A restauração de monumentos históricos na França após a Revolução Francesa e durante o século XIX: um período crucial para o amadurecimento teórico. *Revista CPC*. 2007, 3, 110.
16. Oliveira, R.P.D. O idealismo de Viollet-le-Duc. *Resenhas Online*. 2009, 08(087.04).
17. Oliveira, R.P.D. O pensamento de John Ruskin. *Resenhas Online*. 2008, 07(074.03).
18. Araújo, D.P. O Pensamento de Camillo Boito. *Resenhas Online*. 2005, 04(043.01).
19. Camara, P.S, Paiva, G.S., Rosa e Silva, S.C. Camillo Boito, o teórico moderado do restauro. *Resenhas Online*. 2020, 19(218.02).
20. Carmo, F.H., Vichnewski, H., Passador, J., Terra, L. Cesare Brandi. Uma releitura da teoria do restauro crítico sob a ótica da fenomenologia. *Arquitextos*. 2016, 16(189.01).
21. Santos, A., Ubida, I., Borges, F. Teoria de restauração: Cesare Brandi - Norteando as intervenções sem falso histórico e falso artístico. *Colloquium Socialis*. 2018, 2(Especial 2), 734.
22. Cangem,i J.M., Santos, A.M., Neto, S.C. Poliuretano: de Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. *Química Nova na Escola*. 2009, 31(3), 159.
23. Canevarolo Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros*. 2a Edição. Artliber Editora Ltda, 2006.
24. Patti, A., Costa, F., Perrotti, M., Barbarino, D., Acierno, D. Polyurethane impregnation for improving the mechanical and the water resistance of polypropylene-based textiles. *Materials*. 2021, 14(8), 1951.
25. Bartczak, P., Siwińska-Ciesielczyk, K., Haak, N., Parus, A., Piasecki, A., Jesionowski, T., Borysiak, S. Closed-cell polyurethane spray foam obtained with novel TiO₂-ZnO hybrid fillers – mechanical, insulating properties and microbial purity. *J. Build. Eng.* 2023, 65, 105760.
26. Gibson, L.J., Ashby, M.F., Zhang, J., Triantafillou, T.C. FAILURE SURFACES FOR CELLULAR MATERIALS UNDER MULTIAXIAL LOADS-I. MODELLING. *Int. J. Mech. ScL*. 1989, 31(9), 635.
27. Magalhães, A. In: *Acervo: Outras abordagens*; Chiarelli, T., (Edt). Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo: São Paulo, 2015, p.14.
28. van Aubel, C., de Groot, S., van Keulen, H., Snijders, E. Digging into the past of nature carpets. The evaluation of treatments on artworks by Piero Gilardi made from polyurethane ether foam. *J. Cult. Herit*. 2019, 35, 271.
29. Tsang, J. Safe Handling of Plastics in a Museum Environment. *WAAC Newsletter*. 2010, 32(2), 16.

30. Sá, S.F., Ferreira, J.L., Cardoso, I.P., Macedo, R., Ramos, A.M. Shedding new light on polyurethane degradation: Assessing foams condition in design objects. *Polym Degrad Stab.* 2017, 144, 354.
31. Zuena, M., Legnaioli, S., Campanella, B., Palleschi, V., Tomasin, P., Tufano, M.K., Modugno, F., La Nasa, J., Nodari, L. Landing on the moon 50 years later: A multi-analytical investigation on Superficie Lunare (1969) by Giulio Turcato. *Microc. J.* 2020, 157, 105045.
32. La Nasa, J., Biale, G., Ferriani, B., Colombini, M.P., Modugno, F. A pyrolysis approach for characterizing and assessing degradation of polyurethane foam in cultural heritage objects. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2018, 134, 562.
33. ChemKnock. Silane: alkyl alkoxy silane, disponível em [https://chemknock.com/view.do?no=194&pgMode=view&dvsn=pdt&idx=26604#:~:text=Alkoxy%20Silane%20and%20Alkyl%20\(Aryl,-type%20concrete%20water-repellent](https://chemknock.com/view.do?no=194&pgMode=view&dvsn=pdt&idx=26604#:~:text=Alkoxy%20Silane%20and%20Alkyl%20(Aryl,-type%20concrete%20water-repellent) (acesso em 04/12/2023).
34. Roveri, M., Gherardi, F., Goidanich, S., Gulotta, D., Castelvetro, V., Fischer, R., Winandy, L., Weber, J., Toniolo, L. Self-cleaning and antifouling nanocomposites for stone protection: Properties and performances of stone-nanomaterial systems. *IOP Conf. Ser: Mater. Sci. Eng.* 2018, 364, 012070.
35. Iavicoli, I., Leso, V., Fontana, L., Bergamaschi, A. Toxicological effects of titanium dioxide nanoparticles: a review of in vitro mammalian studies. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* 2011, 15, 481.
36. Inagaki, M., Kang, F. *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals.* Butterworth-Heinemann; 2014.
37. Woodley, S.M., Catlow, C.R.A. Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm. *Comput Mater Sci.* 2009, 45, 84.
38. Zewde, B., Pitliya, P., Raghavan, D. The role of surface modified TiO₂ nanoparticles on the mechanical and thermal properties of CTBN toughened epoxy nanocomposite. *J Mater Sci.* 2016, 51(20), 9314.
39. Daitx, T.S., Carli, L.N., Crespo, J.S., Mauler, R.S. Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV. *Appl Clay Sci.* 2015, 115, 157.

40. TechNote: Yellowing of Polyurethane Foam, disponível em https://www.texwipe.com/Content/Images/uploaded/documents/Technical-Data/TechNote_CRW_7.pdf (acesso em 04/12/2023).
41. Oushabi, A., Sair, S., Abboud, Y., Tanane, O., El Bouari, A. An experimental investigation on morphological, mechanical and thermal properties of date palm particles reinforced polyurethane composites as new ecological insulating materials in building. *Case Studies in Construction Materials*. 2017, 7, 128.
42. Datta, J., Błażek, K., Włoch, M., Bukowski, R. A New Approach to Chemical Recycling of Polyamide 6.6 and Synthesis of Polyurethanes with Recovered Intermediates. *J Polym Environ*. 2018, 26, 4415.

ANEXO I

Entrevista com a artista Alice Ferraro, dezembro de 2023.

Que temas você costuma pesquisar e abordar em suas produções?

Minha pesquisa em artes reflete muito nos questionamentos sobre subjetividades e nos atravessamentos do meu cotidiano que influenciam na minha forma de ser e estar no mundo.

Quais materiais você tem mais interesse e/ou costuma usar com mais frequência (se houver)?

Trabalho com diversas linguagens como performance, videoarte, fotografia, colagem, arte interativa, impressos, adesivos e lambelambe. Utilizo muito o papel nos meus trabalhos, xerox, impressões, gravuras, com sobreposições de objetos e materiais mais tridimensionais que sobressaem da forma linear e chapada que tem uma folha de papel.

O que te interessou a começar a usar o poliuretano na criação de obras de arte?

Pesquisando diversos materiais “gosmentos” que podem representar o abjeto e formas mais orgânicas, testei diversas substâncias como a amoeba/slime, cola, papel marché, até lembrar daquela “espuma que tampa buraco de ar-condicionado”. Desde o primeiro teste usando poliuretano já amei o resultado da plasticidade e mutabilidade espontânea que esse material proporciona.

Como você acha que o poliuretano influencia e contribuiu em suas propostas buscadas?

A forma livre que o material se transforma, acrescenta muito pra cada trabalho que utilizei o poliuretano. Com o objetivo de desfigurar formas e criar analogias ao abjeto, o material é perfeito para a minha proposta.

ANEXO II

Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Química - Central Analítica Av. Bento Gonçalves, 9500 Bairro Agronomia Porto Alegre-RS 91501-970 www.iq.ufrgs.br/ca Phone: (51)3308-9906									
Date of report	29/08/2023 14:22:56								
User ID	Administrator								
Comments	Nome de 3 amostras foi modificado pq excedeu nº max de caracteres do equipamento								
DATE & TIME	29/08/2023 14:07:00	P_ID	08 2023						
SAMPLE ID	TiO2 A75 O25	USER ID	Administrator						
WEIGHT (mg)	1,015	MODE	CHN						
	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>CARBON</td><td>2,19%</td></tr> <tr><td>HYDROGEN</td><td>0,24%</td></tr> <tr><td>NITROGEN</td><td>0,31%</td></tr> </table>	CARBON	2,19%	HYDROGEN	0,24%	NITROGEN	0,31%		
CARBON	2,19%								
HYDROGEN	0,24%								
NITROGEN	0,31%								
DATE & TIME	29/08/2023 14:01:58	P_ID	08 2023						
SAMPLE ID	TiO2 A50 O50	USER ID	Administrator						
WEIGHT (mg)	1,312	MODE	CHN						
	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>CARBON</td><td>1,39%</td></tr> <tr><td>HYDROGEN</td><td>0,17%</td></tr> <tr><td>NITROGEN</td><td>0,27%</td></tr> </table>	CARBON	1,39%	HYDROGEN	0,17%	NITROGEN	0,27%		
CARBON	1,39%								
HYDROGEN	0,17%								
NITROGEN	0,27%								
DATE & TIME	29/08/2023 13:56:55	P_ID	08 2023						
SAMPLE ID	TiO2 A25 O75	USER ID	Administrator						
WEIGHT (mg)	1,376	MODE	CHN						
	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>CARBON</td><td>1,90%</td></tr> <tr><td>HYDROGEN</td><td>0,32%</td></tr> <tr><td>NITROGEN</td><td>0,46%</td></tr> </table>	CARBON	1,90%	HYDROGEN	0,32%	NITROGEN	0,46%		
CARBON	1,90%								
HYDROGEN	0,32%								
NITROGEN	0,46%								
DATE & TIME	29/08/2023 13:38:00	P_ID	08 2023						
SAMPLE ID	TiO2 OTES	USER ID	Administrator						
WEIGHT (mg)	1,722	MODE	CHN						
	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>CARBON</td><td>1,65%</td></tr> <tr><td>HYDROGEN</td><td>0,31%</td></tr> <tr><td>NITROGEN</td><td>0,0%</td></tr> </table>	CARBON	1,65%	HYDROGEN	0,31%	NITROGEN	0,0%		
CARBON	1,65%								
HYDROGEN	0,31%								
NITROGEN	0,0%								
DATE & TIME	29/08/2023 13:32:58	P_ID	08 2023						
SAMPLE ID	TiO2 APTES	USER ID	Administrator						
WEIGHT (mg)	1,922	MODE	CHN						
	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>CARBON</td><td>2,22%</td></tr> <tr><td>HYDROGEN</td><td>0,51%</td></tr> <tr><td>NITROGEN</td><td>0,58%</td></tr> </table>	CARBON	2,22%	HYDROGEN	0,51%	NITROGEN	0,58%		
CARBON	2,22%								
HYDROGEN	0,51%								
NITROGEN	0,58%								
DATE & TIME	29/08/2023 13:27:56	P_ID	08 2023						
SAMPLE ID	TiO2	USER ID	Administrator						
WEIGHT (mg)	1,132	MODE	CHN						
	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>CARBON</td><td>0,26%</td></tr> <tr><td>HYDROGEN</td><td>0,46%</td></tr> <tr><td>NITROGEN</td><td>0,07%</td></tr> </table>	CARBON	0,26%	HYDROGEN	0,46%	NITROGEN	0,07%		
CARBON	0,26%								
HYDROGEN	0,46%								
NITROGEN	0,07%								

Page 1 of 2

Figura A1: Resultados originais da análise elementar de CHN para as amostras de TiO₂, TiO₂-APTES, TiO₂-OTES, TiO₂-APTES75-OTES25, TiO₂-APTES50-OTES50 e TiO₂-APTES25-OTES75.

ANEXO III

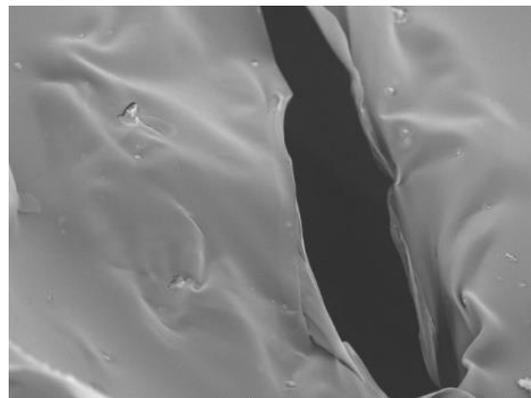
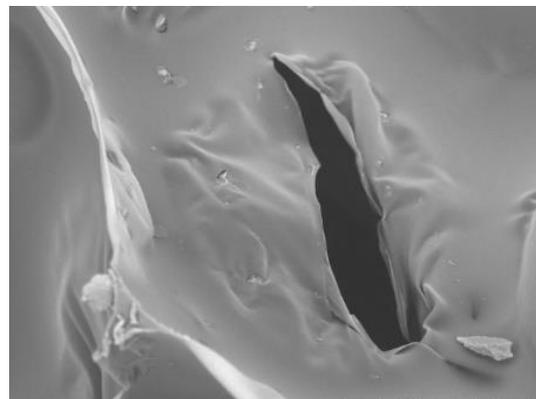
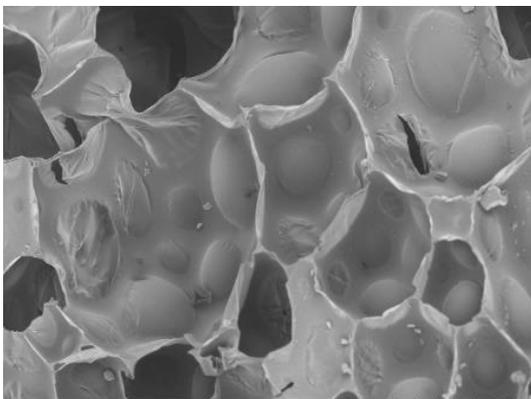
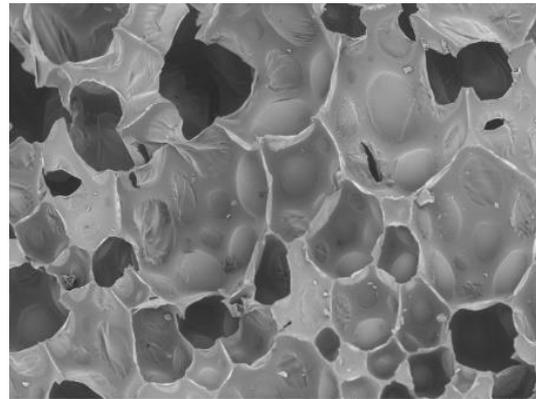
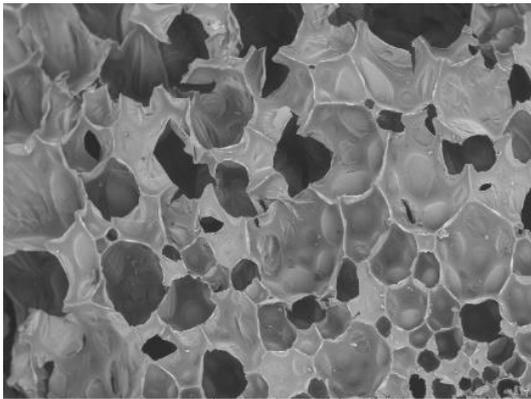


Figura A2: Micrografias de MEV para a amostras de PU-D nas magnificações de 50x, 80x, 120x, 600x e 1000x.

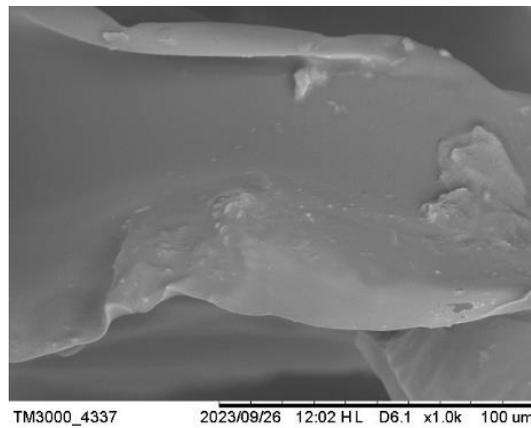
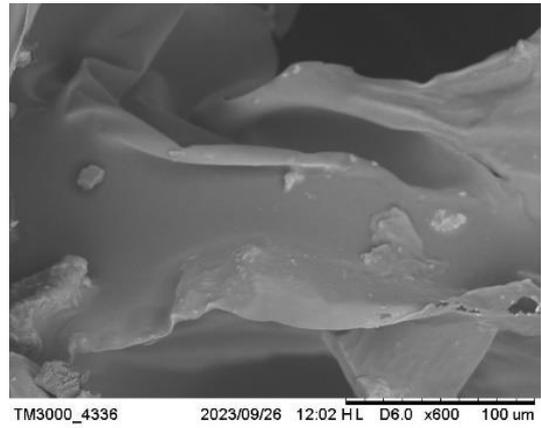
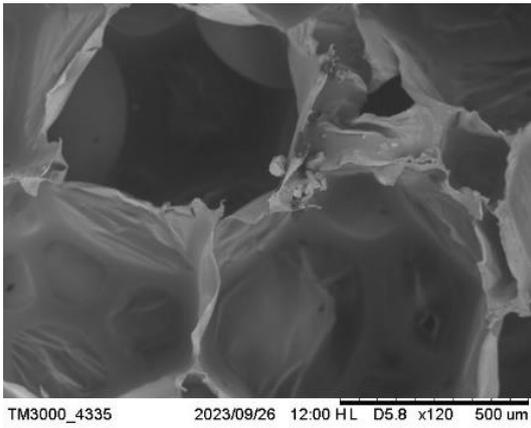
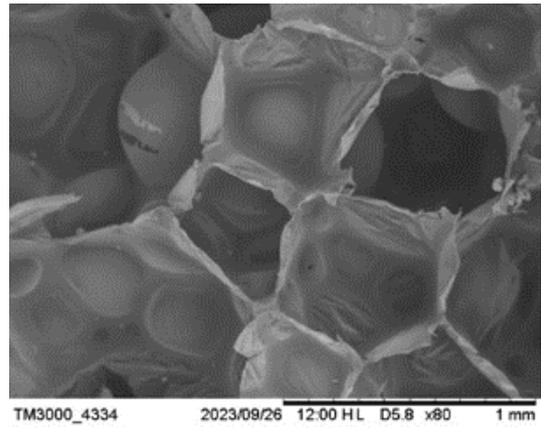
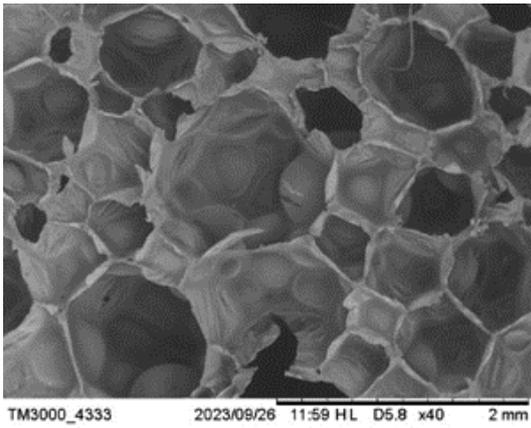


Figura A3: Micrografias de MEV para a amostras de PU-R nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

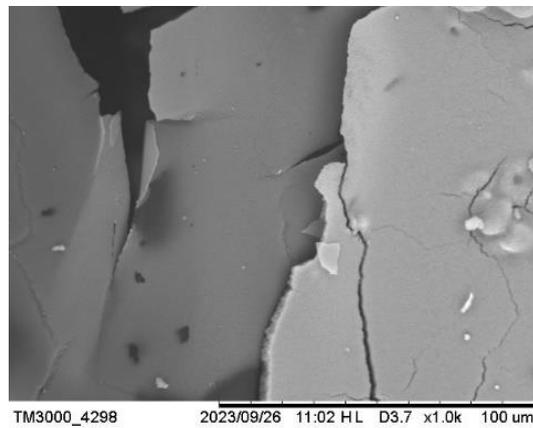
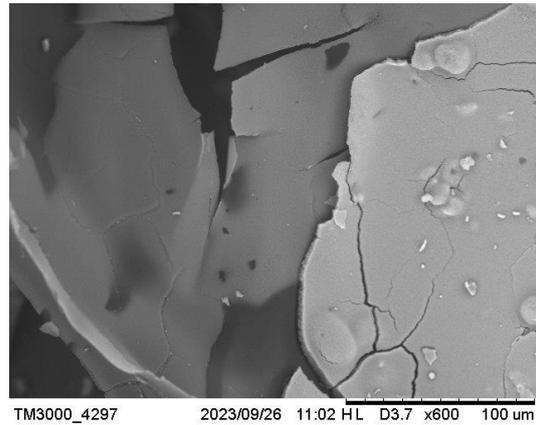
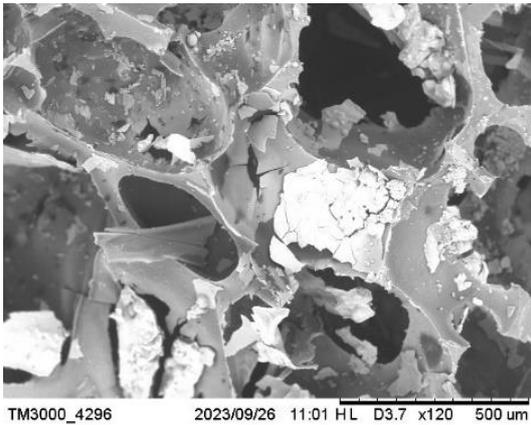
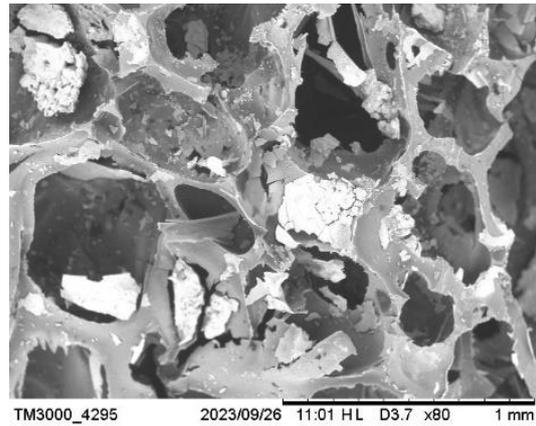
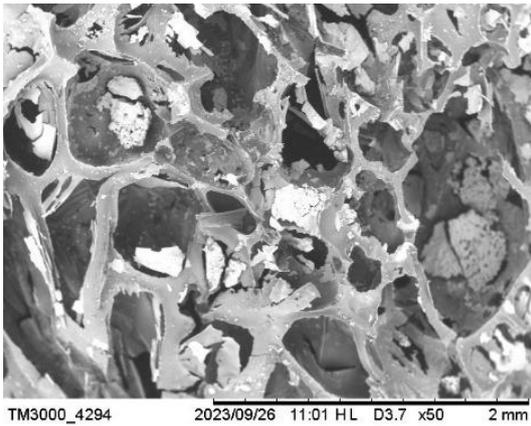


Figura A4: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES-D nas magnificações de 50x, 80x, 120x, 600x e 1000x

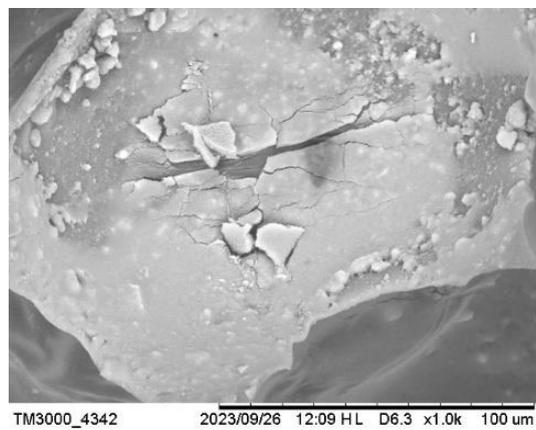
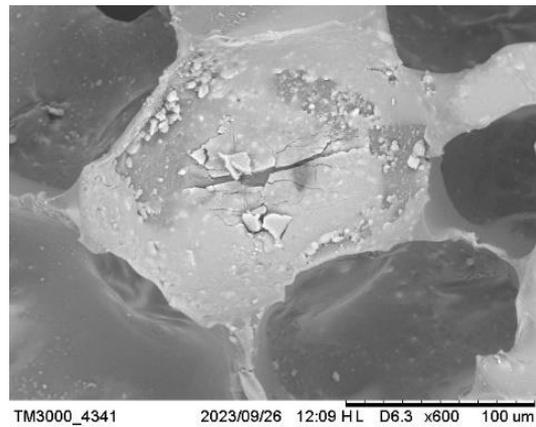
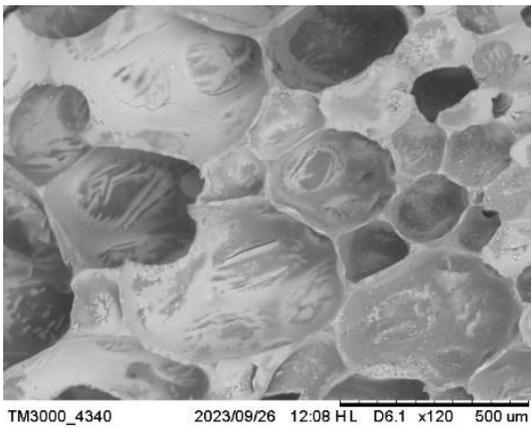
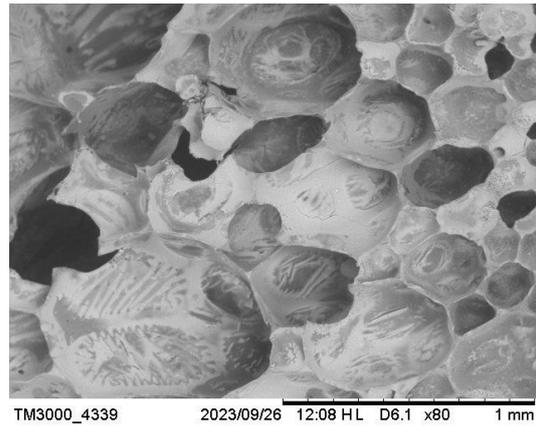
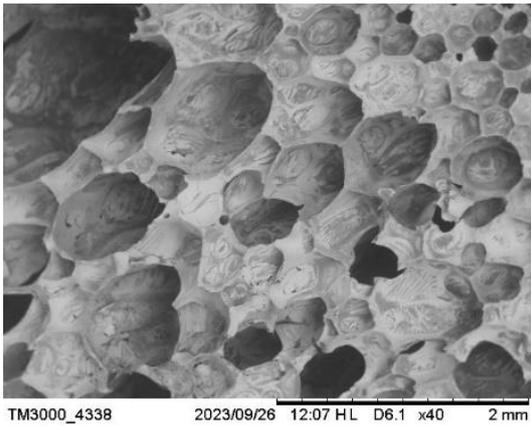


Figura A5: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES-R nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

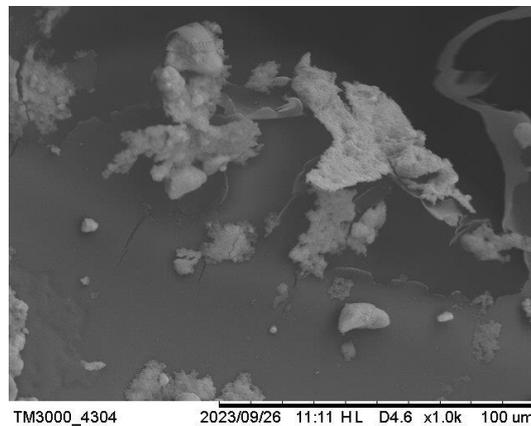
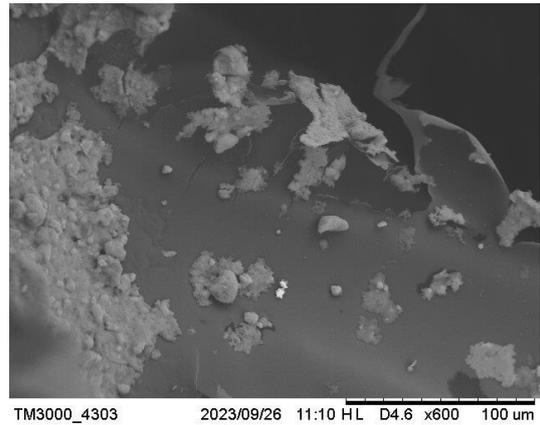
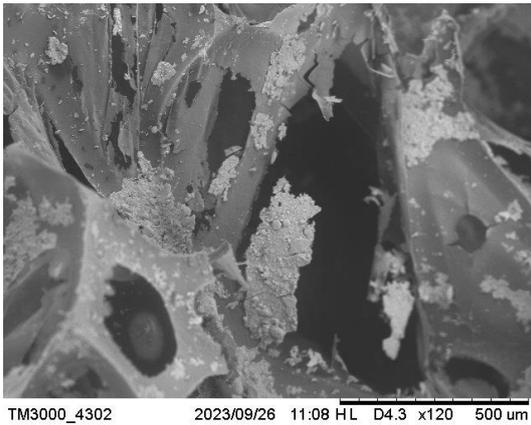
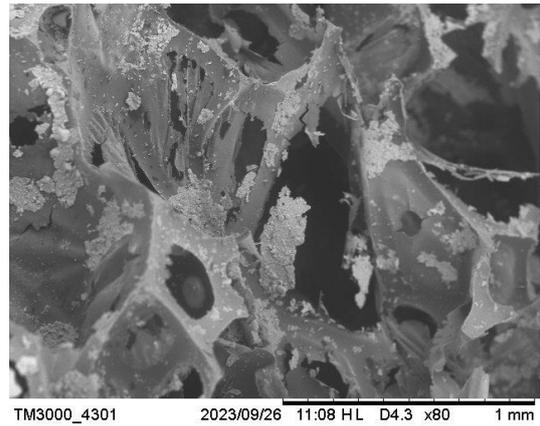
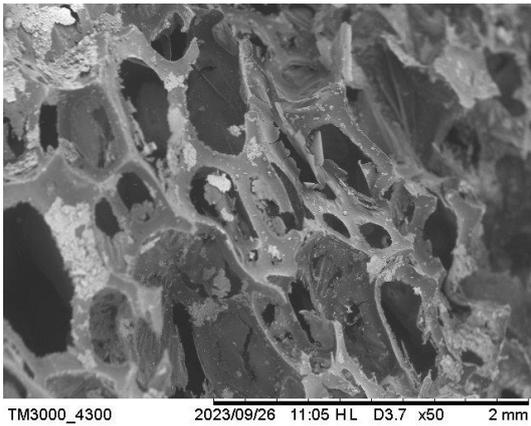


Figura A6: Micrografias de MEV para a amostras de PU-OTES-D nas magnificações de 50x, 80x, 120x, 600x e 1000x

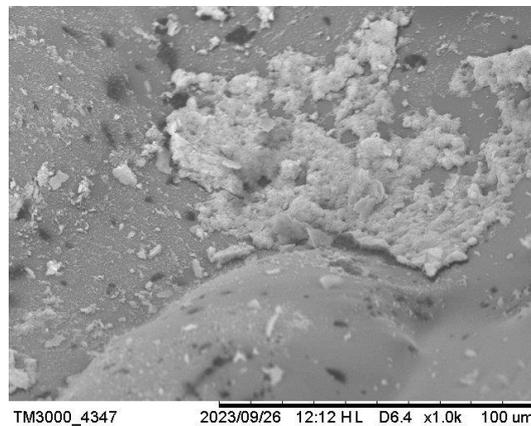
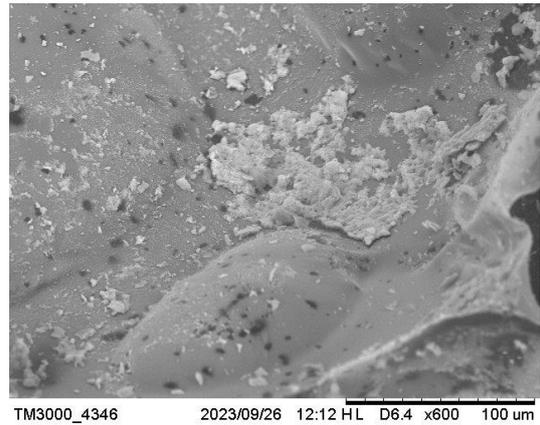
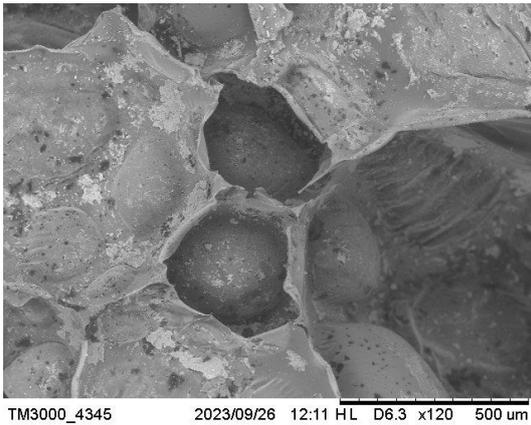
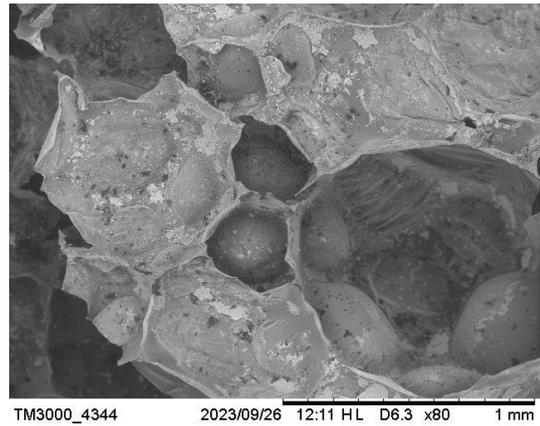
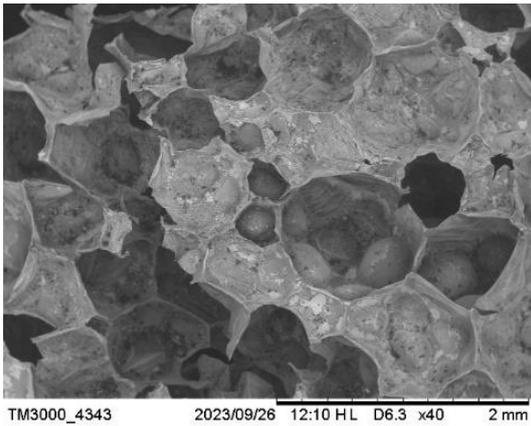


Figura A7: Micrografias de MEV para a amostras de PU-OTES-R nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

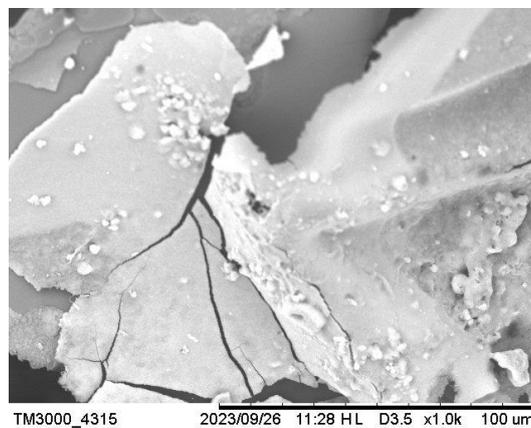
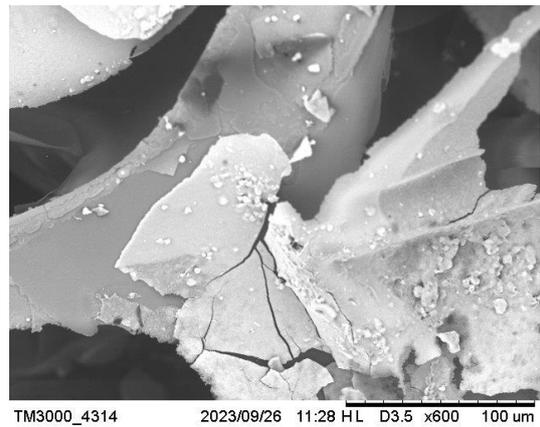
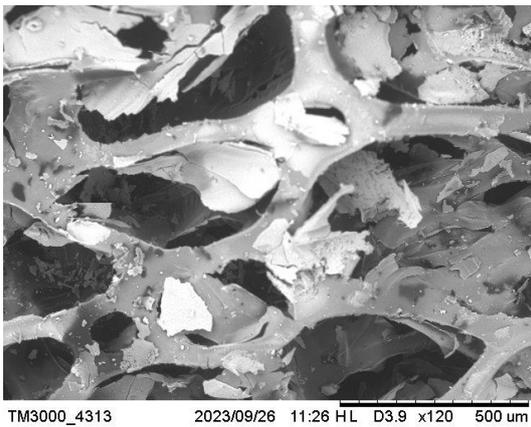
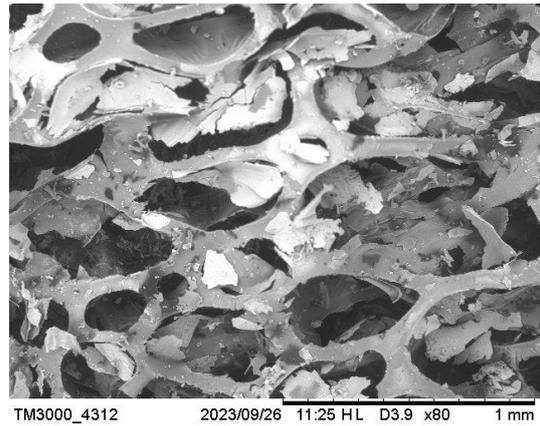
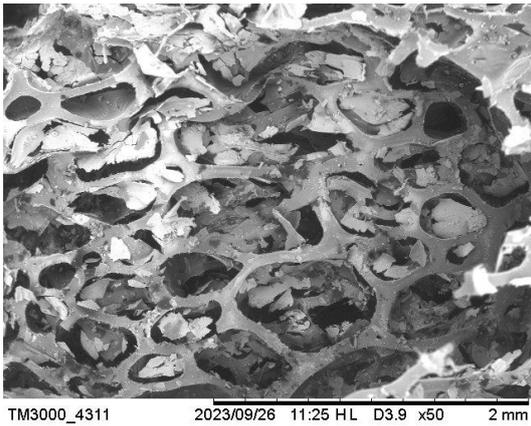


Figura A8: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES75-OTES25-D nas magnificações de 50x, 80x, 120x, 600x e 1000x

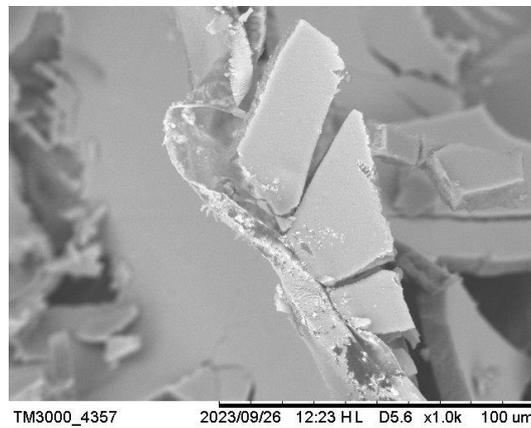
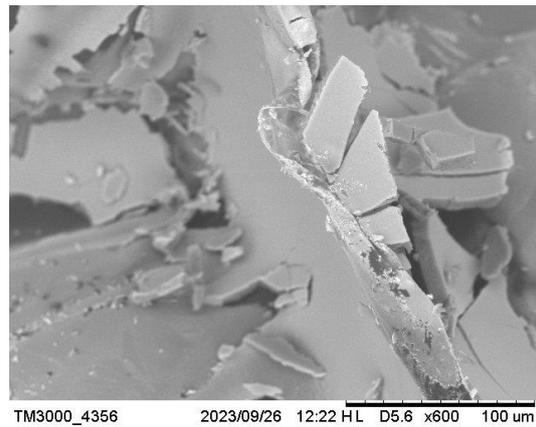
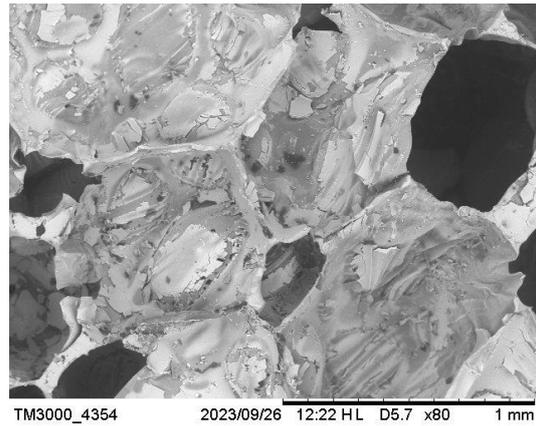
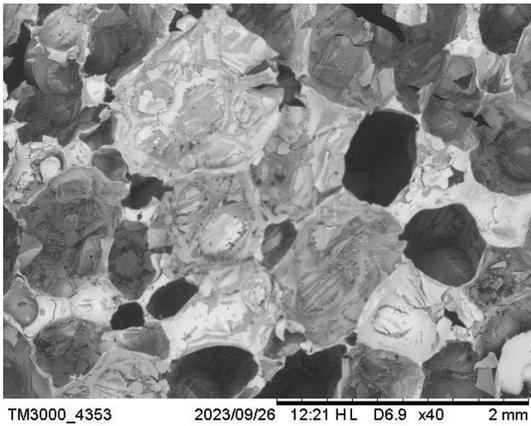


Figura A9: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES75-OTES25-R nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

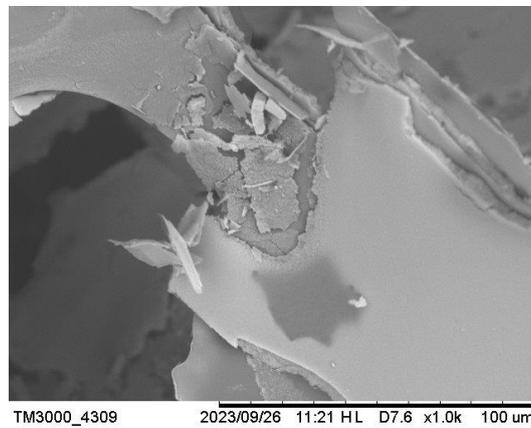
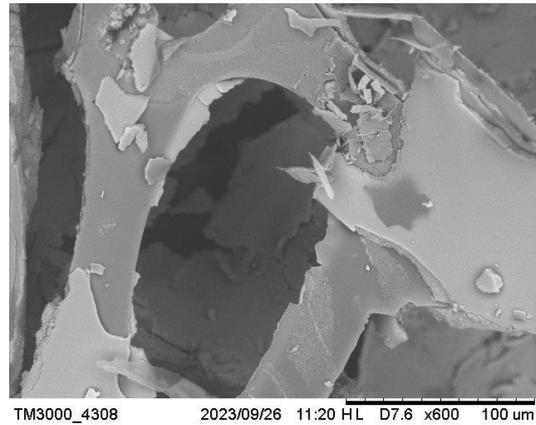
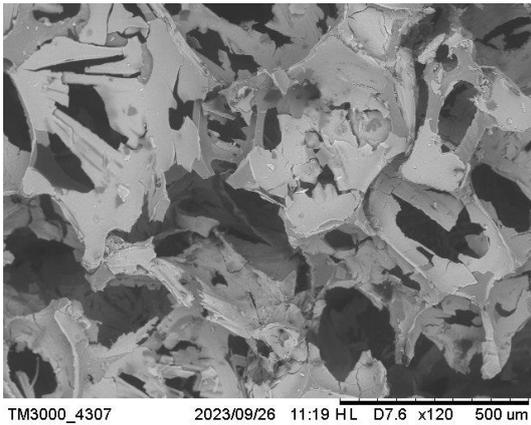
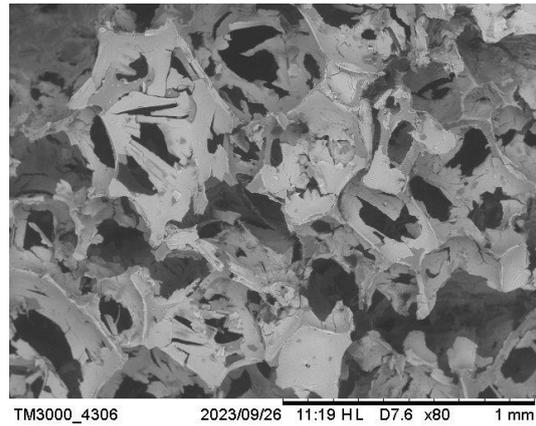
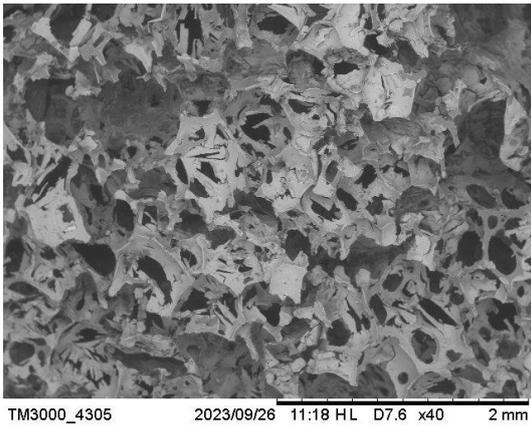


Figura A10: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES50-OTES50-D nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

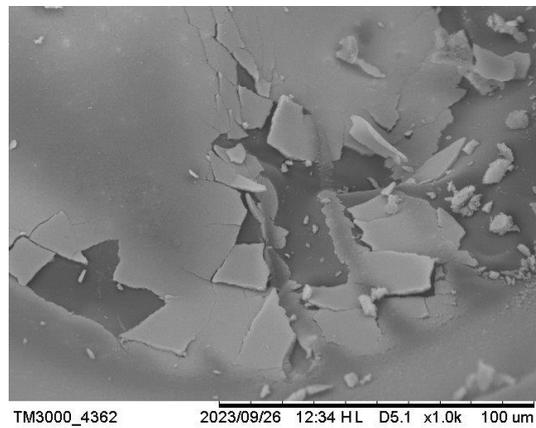
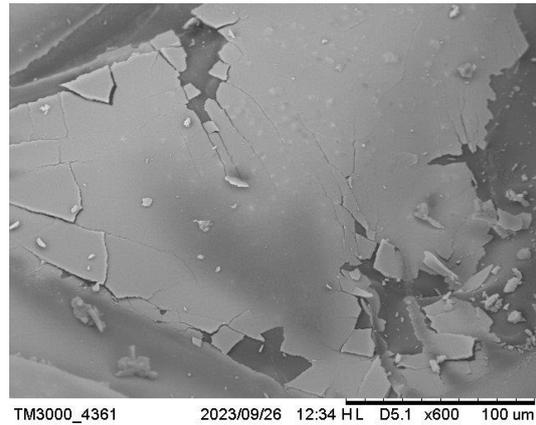
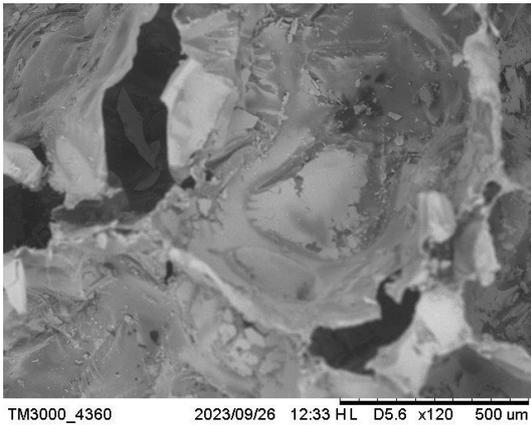
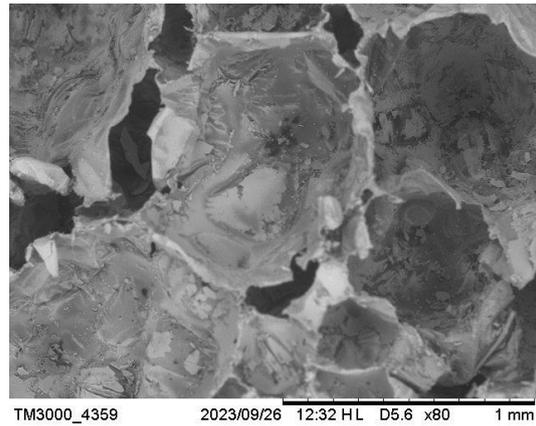
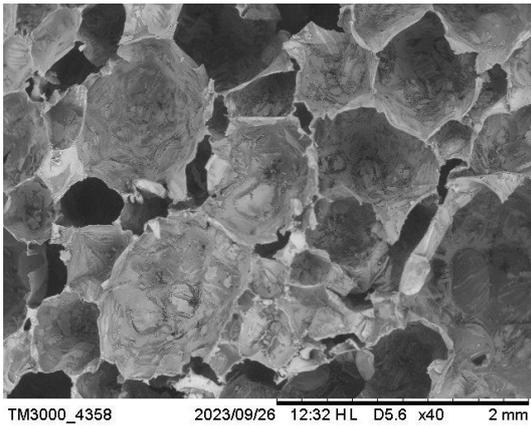


Figura A11: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES50-OTES50-R nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

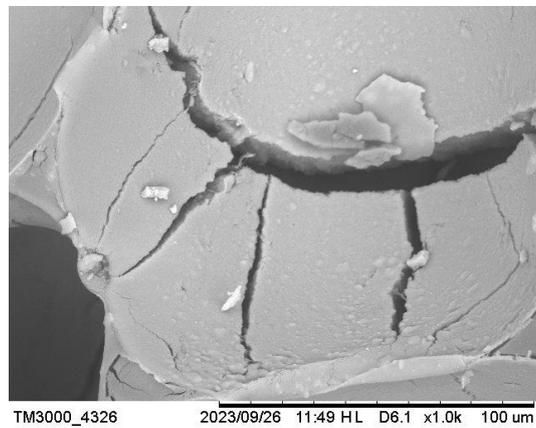
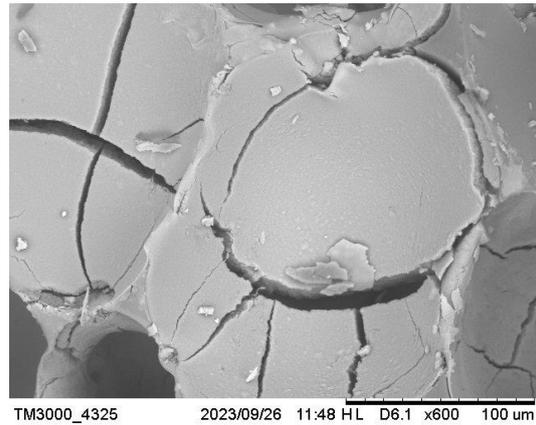
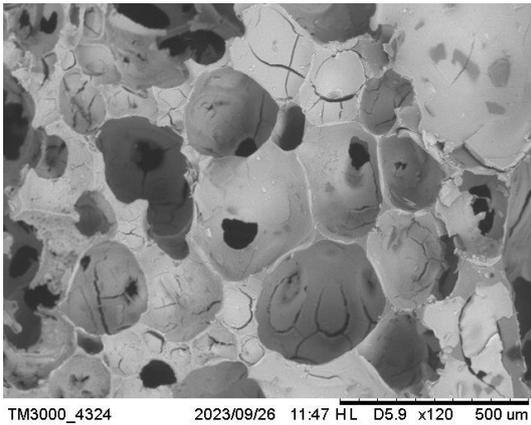
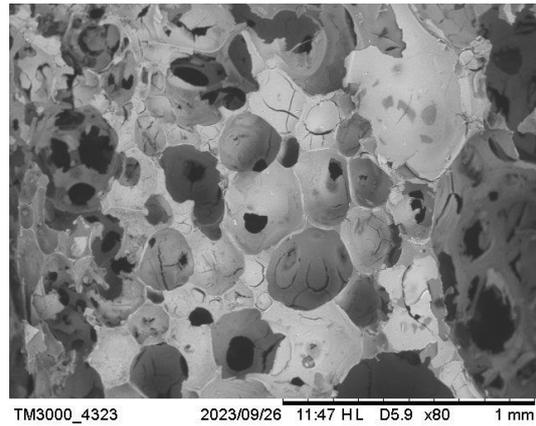
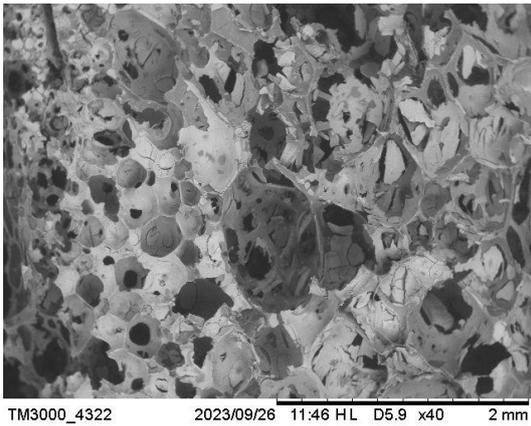


Figura A12: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES25-OTES75-D nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

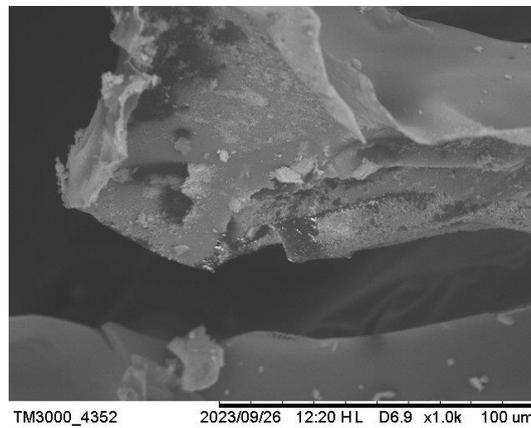
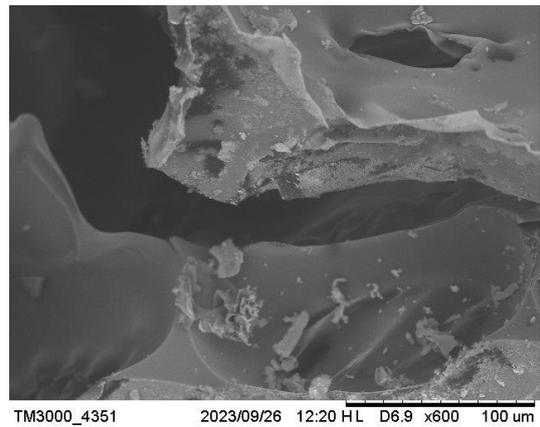
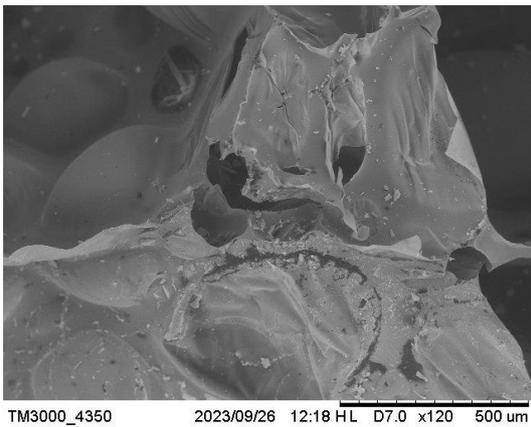
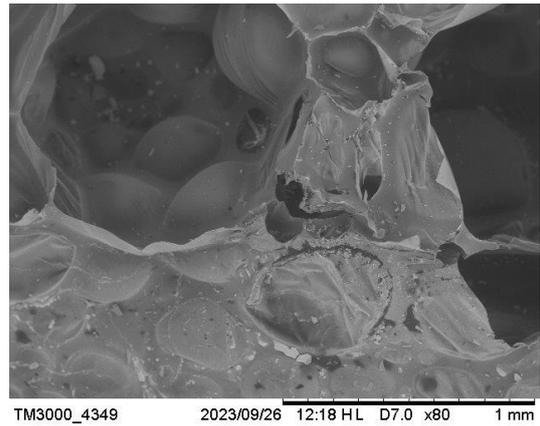
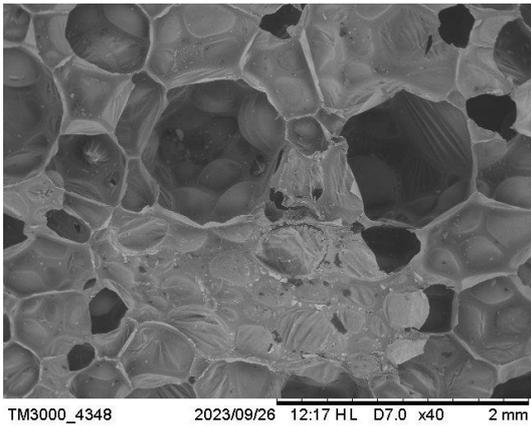


Figura A13: Micrografias de MEV para a amostras de PU-APTES25-OTES75-R nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

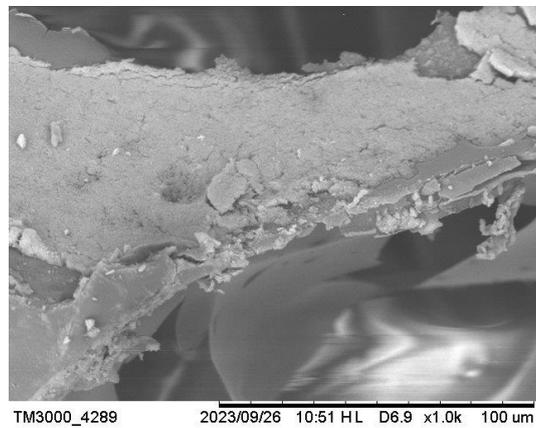
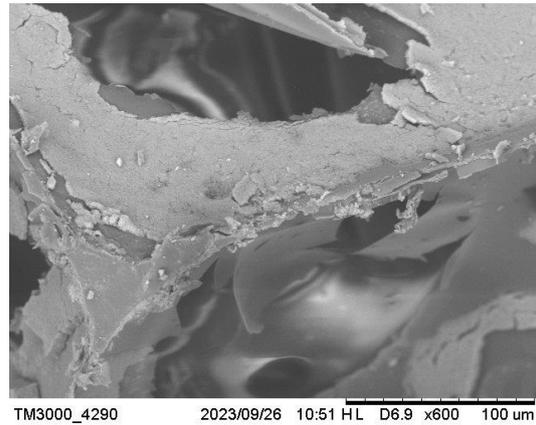
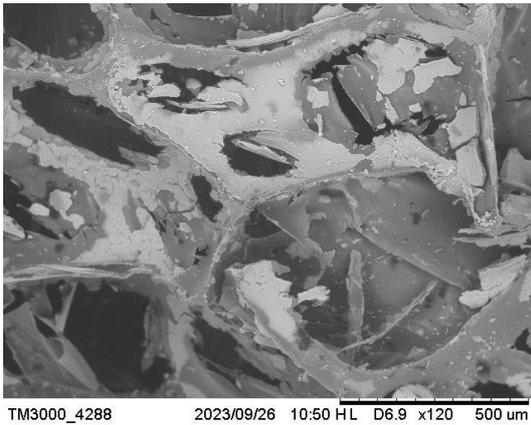
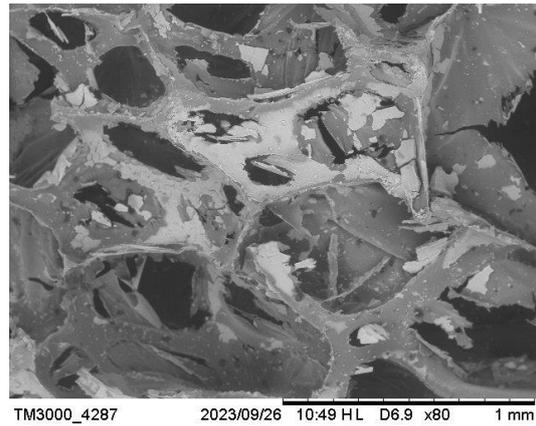
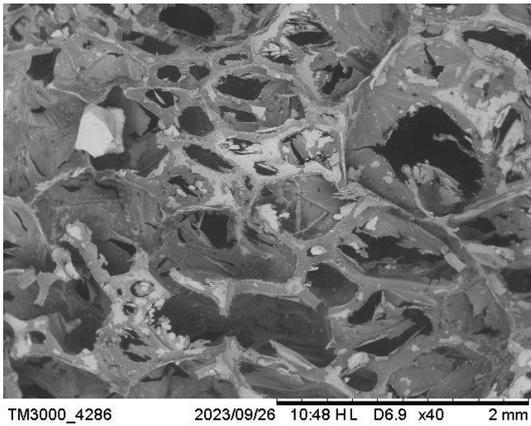


Figura A14: Micrografias de MEV para a amostras de PU-TiO₂-D nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x

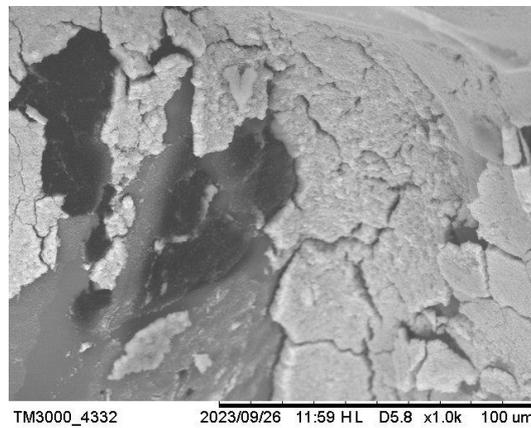
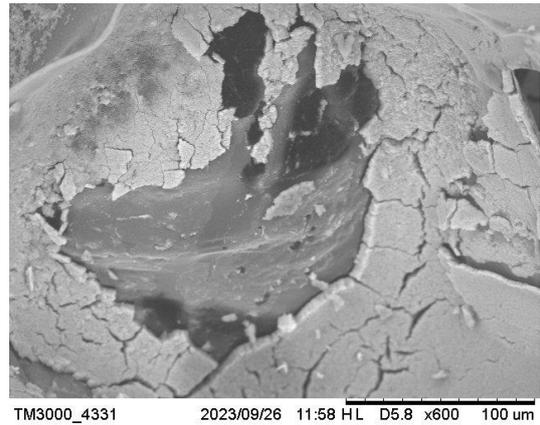
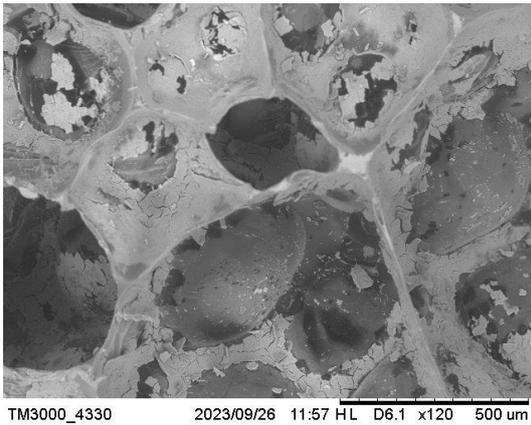
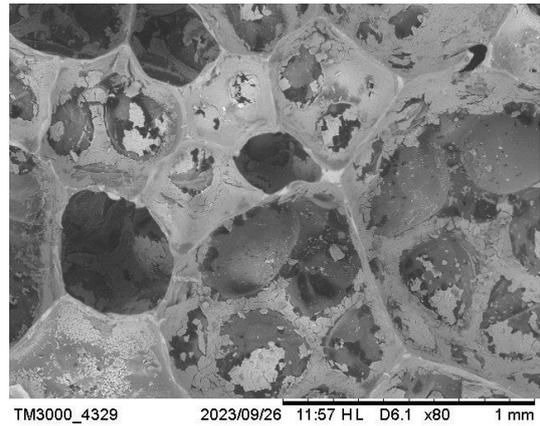
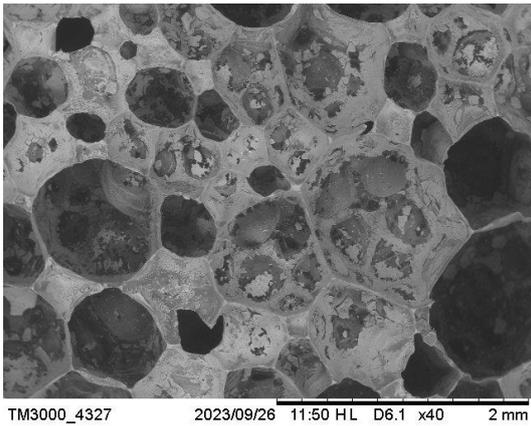


Figura A15: Micrografias de MEV para a amostras de PU-TiO₂-R nas magnificações de 40x, 80x, 120x, 600x e 1000x