



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Letras e Artes
Escola de Belas Artes
Curso de Conservação e Restauração

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DE VERNIZES
INDUZIDA POR DIFERENTES TIPOS DE LÂMPADAS**

Mariana Diniz Ribeiro da Silva

Rio de Janeiro
2021



**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Letras e Artes
Escola de Belas Artes
Curso de Conservação e Restauração**

Mariana Diniz Ribeiro da Silva

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DE VERNIZES
INDUZIDA POR DIFERENTES TIPOS DE LÂMPADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Conservação e Restauração da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Conservação e Restauração.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar

Rio de Janeiro

2021

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DE VERNIZES INDUZIDA POR DIFERENTES TIPOS DE LÂMPADAS

Mariana Diniz Ribeiro da Silva

Orientadores: Prof.Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Conservação e Restauração da Escola de Belas Artes da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Conservação e Restauração.

Aprovada por:

Prof.Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar – EBA/UFRJ
(Presidente)

Profa. Dra. Neuvânia Curty Ghetti – EBA/UFRJ

Profa. Dra. Márcia de Mathias Rizzo – EBA/UFRJ

“São as nossas escolhas, ..., que revelam o que realmente somos, muito mais do que as nossas qualidades.” J.K. Rowling

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

DS586a Diniz Ribeiro da Silva, Mariana
AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DE
VERNIZES INDUZIDA POR DIFERENTES TIPOS DE LÂMPADAS
/ Mariana Diniz Ribeiro da Silva. -- Rio de
Janeiro, 2021.
60 f.

Orientador: Daniel Lima Marques Aguiar.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Belas Artes, Bacharel em Conservação e Restauração,
2021.

1. Degradação Foto-oxidativa. 2. Envelhecimento
acelerado. 3. Conservação-restauração. 4. Vernizes.
I. Lima Marques Aguiar, Daniel, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a
responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família que me deu todo o apoio nesta longa jornada, principalmente meus pais, Teresa e Renilson, que são as pessoas mais importantes na minha vida.

À minha amiga Carolina, que esteve ao meu lado em todos os momentos desde o primeiro período de curso, até o último detalhe.

Aos colegas que sempre contribuíram para a construção de um ambiente agradável.

Aos professores, pelo empenho e compromisso com os alunos.

Aos profissionais responsáveis pelos ateliês de restauração que contribuíram para a coleta de informações.

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Lima Marques Aguiar, pelo ótimo trabalho, pela paciência e incentivo.

Ao Prof. Dr. Daniel Pires Vieira pela parceria e disposição em colaborar com esta pesquisa.

Às Professoras, Dra. Ana Paula Correa de Carvalho e Prof. Neuvânia Curty Ghetti, pelo auxílio, compreensão e principalmente pela sensibilidade com que me trataram para a conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Federal do Rio de Janeiro, pelo uso do espectrômetro de infravermelho médio.

RESUMO

A preservação do patrimônio cultural engloba diversos campos da Ciência, e.g. a química e a física, na busca pela garantia dos processos envolvidos. No escopo das pinturas artísticas, a substituição de vernizes é um dos procedimentos mais importantes e comuns e sua escolha deve obedecer a diversos critérios técnicos, como os aspectos históricos da pintura, o estudo da materialidade e a própria fruição estética da obra, sem deixar de lado o comportamento degradativo do filme de verniz ao longo tempo. Um dos fatores mais importantes relacionados à degradação de vernizes artísticos diz respeito à capacidade que esses materiais têm de interagir com a radiação eletromagnética, tanto no espectro visível ($\lambda \sim 400-800\text{nm}$), quanto na região do ultravioleta (UV) ($\lambda < 400\text{nm}$). Neste contexto, a iluminação das obras ganha destaque especial já que é necessária para a correta fruição, mas pode encerrar em si um fator de degradação. Uma ferramenta útil de monitoramento do estado de conservação dos vernizes de pinturas é a espectroscopia na região do infravermelho médio, que é capaz de avaliar alterações da estrutura interna da matéria, a partir da caracterização dos grupos funcionais, sobretudo de substâncias carboniladas (C=O). Este trabalho foi realizado na Escola de Belas Artes da UFRJ e intenta ser a primeira investigação experimental do Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação (LECiC-EBA/UFRJ) no estudo e análise da degradação de filmes de vernizes. Para isso, foram realizados estudos de campo no âmbito de museus e ateliês de restauro na cidade do RJ e Niterói e ensaios de degradação controlada feitas no próprio LECiC-EBA/UFRJ. Os resultados permitiram compreender a utilização de vernizes nos ateliês de restauro estudados, e de iluminação nos museus visitados. Nos testes laboratoriais foi possível observar discrepâncias entre os valores nominais e observados de luminância entre os diferentes tipos de lâmpada (LED, halógena e incandescente) além avaliar a degradação controlada de diferentes vernizes – Dammar, Paraloid B72 e Regalrez 1094.

Palavras-chave: Degradação controlada; química; ftir, infravermelho

ABSTRACT

The preservation of cultural heritage encompasses several fields of Science, e.g. chemistry and physics, in the search for guaranteeing the processes involved. In the scope of artistic paintings, the replacement of varnishes is one of the most important and common procedures and its choice must comply with several technical criteria, such as the historical aspects of the painting, the study of materiality and the aesthetic enjoyment of the work itself, without failing to side the degrading behaviour of the varnish film over time. One of the most important factors related to the degradation of artistic varnishes concerns the ability of these materials to interact with electromagnetic radiation, both in the visible spectrum ($\lambda \sim 400\text{-}800\text{nm}$) and in the ultraviolet (UV) region ($\lambda < 400\text{nm}$). In this context, the lighting of the works is given special attention, as it is necessary for the correct enjoyment, but it can contain a factor of degradation. A useful tool for monitoring the conservation status of paint varnishes is mid-infrared spectroscopy, which is capable of evaluating changes in the internal structure of matter, based on the characterization of functional groups, especially carbonyl substances (C=O).

This work was carried out at the School of Fine Arts of UFRJ and intends to be the first experimental investigation by the Laboratory of Studies in Conservation Sciences (LECiC-EBA/UFRJ) in the study and analysis of the degradation of varnish films. For this purpose, field studies were carried out in the scope of museums and restoration workshops in the city of RJ and Niterói and controlled degradation tests carried out at LECiC-EBA/UFRJ. The results allowed us to understand the use of varnishes in the studied restoration workshops and lighting in the visited museums. In laboratory tests, it was possible to observe discrepancies between the nominal and observed luminance values between the different types of lamps (LED, halogen and incandescent) in addition to evaluating the controlled degradation of different varnishes – Dammar, Paraloid B72 and Regalrez 1094.

Keywords: controlled degradation; chemistry; ftir, infrared

Parte dos resultados obtidos nesse trabalho de conclusão de curso foi apresentada nos seguintes congressos acadêmicos:

- Silva MRD, Vieira DPP, Aguiar DLM. Avaliação da degradação fotooxidativa de vernizes induzida por diferentes tipos de Lâmpadas; XIX Semana de Integração Acadêmica e Cultural. Escola de Belas Artes (2018). Apresentação oral.
- Alves, LM, Silva MRD, Vieira DPP, Aguiar DLM. 'Estudo da Degradação Controlada de Resinas Usadas como Vernizes em Obras de Arte: A Busca por Inibidores de Corrosão com Mecanismo Dual. Congresso Online Nacional de Química (2019)
- Alves, LM, Silva MRD, Vieira DPP, Aguiar DLM. Estudo da viabilidade do uso de nitroimidazóis como agentes de inibição da fotoxidação de resinas de pinturas. X Semana de Integração Acadêmica e Cultural. Escola de Belas Artes (2019). Apresentação oral.
- Alves, LM, Silva MRD, Vieira DPP, Aguiar DLM. Estudo da degradação fotooxidativa controlada de Regalrez 1094 e avaliação de inibidores de fotoxidação. V Encontro Luso Brasileiro de Conservação e Restauro 2019.

Parte dos resultados obtidos nesse trabalho de conclusão de curso foi apresentada usado para a elaboração de um projeto de pesquisa, contemplado na Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ.

- RIZZO MM, MOTTA E, TERRA CG, PEREIRA SG, AGUIAR DLM. Avaliação da degradação controlada de vernizes estabilizados com derivados de nitroimidazóis e identificação de vernizes na pinacoteca do Museu D. João VI. Edital FAPERJ nº 11/2018.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação da reflexão especular (A) e difusa (B).

Figura 2 - TG de misturas das resinas Paraloid B72 e B44 com e sem solvente residual e comparação aos valores teóricos.

Figura 3 - Ilustração de uma estratigrafia de pintura com envernizado de resina de alto e baixo peso molecular.

Figura 4 - Estruturas químicas dos componentes formadores do Paraloid B72, acrilato de metila e metacrilato de etila, respectivamente.

Figura 5 - Estrutura química da unidade de repetição de acetato de polivinila.

Figura 6 - Proposta de estrutura química da ciclohexanona policondensada.

Figura 7 - Estrutura proposta de condensação de uréia-formaldeído para o Laropal A81.

Figura 8 - Estrutura química da unidade de repetição do Regalrez 1094.

Figura 9 - Estrutura química de um triterpeno genérico (um dos principais componentes da resina Damar).

Figura 10 - Estrutura química das unidades de repetição do Paraloid B72, uma resina acrílica.

Figura 11 - Exemplo de um espectro de absorção na região do infravermelho médio.

Figura 12 - Caixa de MDF 30x30x30cm e caixa com a pintura na cor preta e instalação de bocal para lâmpadas.

Figura 13 – Uma triplicata de amostra. Duas camadas de resina aplicada em cada plaquinha de vidro 7,5 x 2,5 cm. Atrás de cada placa havia uma identificação por número e tipo de resina.

Figura 14 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Damar após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.

Figura 15 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Damar não estressados. A amostra 1 é referente à mesma resina que foi utilizada para o experimento de envelhecimento acelerado, e a amostra 2, é uma resina damar que havia sido doada por outro ateliê.

Figura 16 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Paraloid B72 após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.

Figura 17 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Regalrez 1094 após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas

incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.

Figura 18 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Regalrez 1094 + Tinuvin 292 após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.

Lista de Tabelas

Tabela I – Ponto de transição vítrea das principais resinas utilizadas em pinturas.

Tabela II – Peso molecular médio das principais resinas utilizadas em pinturas.

Tabela III – Dados de monitoramento de temperatura/iluminância.

Lista de Abreviaturas

UV – Ultravioleta

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

ATR – Attenuated Total Reflectance

LECiC – Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação

EBA – Escola de Belas Artes

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

IFRJ – Instituto Federal do Rio de Janeiro

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

IR – Índice de refração

Tg – Ponto de transição vítrea

PVA – Poliacetato de vinila

UV/VIS – Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

GC-MS – Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa

DTMS – Espectrometria de massa com resolução direta de temperatura

MDF – Medium Density Fiberboard (Placa de fibra de média densidade)

ÍNDICE GERAL

	Pág.
Ficha catalográfica	5
Agradecimentos	6
Resumo	7
Abstract	8
Produção científica	9
Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas	12
Lista de Abreviaturas	13
INTRODUÇÃO	16
1 REVISÃO DA LITERATURA	20
1.1 Aspectos gerais do uso de resinas e vernizes	20
1.2 Propriedades dos vernizes	21
1.2.1 Brilho	21
1.2.2 Ponto/Temperatura de transição vítrea	22
1.3 Classificação dos vernizes/resinas	23
1.3.1 Quanto à origem	24
1.3.2 Quanto à massa molecular	25
1.3.3 Quanto à composição química	26
1.4 Especificidades das resinas utilizadas neste estudo	30
1.4.1 Damar	30
1.4.2 Paraloid B72	31
1.4.3 Regalrez 1094	32
1.5 O envelhecimento acelerado de vernizes	33
1.6 O uso da espectroscopia na região do infravermelho médio na caracterização de vernizes	35
2 OBJETIVOS	38
2.1 Objetivo geral	38
2.2 Objetivos específicos	38
2.3 Objetivos colaterais	38
3 METODOLOGIA	40
3.1 Pesquisa de campo sobre os vernizes mais usados em ateliês profissionais de restauro de pinturas	40
3.2 Construção das câmaras de envelhecimento acelerado	40
3.3 Monitoramento da temperatura/luminância das câmaras de envelhecimento acelerado / Aferição do comportamento térmico das câmaras de envelhecimento acelerado	41
3.4 Preparação das amostras	41
3.5 Envelhecimento controlado das amostras	42
3.6 Caracterização	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Pesquisa de campo sobre os vernizes mais usados em ateliês profissionais de restauro de pinturas.	44
4.2 Construção de câmaras de envelhecimento acelerado	44
4.3 Monitoramento da temperatura/luminância das câmaras de envelhecimento acelerado	45
4.4 A Espectroscopia de infravermelho e análise dos vernizes	46

4.4.1	Envelhecimento controlado da resina Damar	46
4.4.2	Envelhecimento controlado do Paraloid B72	48
4.4.3	Envelhecimento controlado do Regalrez 1094	49
4.4.4	Envelhecimento controlado do Regalrez 1094 + Tinuvin 292	50
5	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
	ANEXO	60

INTRODUÇÃO

As resinas/vernizes são muito importantes para a conservação, restauração e preservação de bens culturais. Desde milhares de anos atrás, as resinas são utilizadas como medida de proteção e ornamentação de objetos de culto religioso e obras de artes.

Esta pesquisa se insere no contexto da pintura artística e da conservação/restauração de pinturas, onde os vernizes são aplicados, fundamentalmente como consolidante e com função protetiva da camada pictórica, contra agressões externas (como sujidades, lixiviação), além de homogeneizar o brilho e a saturação das cores, apresentando também função estética (NICOSIA, G. 2010).

Destaca-se que a escolha de um verniz, na restauração de obras de arte, é um dos fatores mais importantes a ser levado em conta no momento de uma intervenção. Sendo assim, deve-se ter conhecimento das propriedades de cada resina/verniz, a fim de garantir a melhor conservação dos aspectos estéticos e históricos das obras, além de prevenir possíveis danos ou alterações físicas aos bens culturais que integram o acervo de nossos museus e galerias.

De uma forma geral, pode-se dizer que as resinas/vernizes são classificados como naturais quando são provenientes da natureza, podendo originadas por vegetais e alguns insetos, e são classificadas quimicamente como di ou triterpênicas. As resinas naturais, em sua maioria, são obtidas através da exsudação de um líquido resinoso de baixo peso molecular, possuem melhor brilho/saturação (estética), mas também são mais susceptíveis à alterações cromáticas (SERRATE, 2011).

As resinas sintéticas são produzidas para os mais variados fins, podendo ter diferentes composições químicas. São produtos de síntese orgânica, fabricadas industrialmente através de reações de polimerização. Inicialmente, a síntese era orientada a mimetizar as propriedades das resinas naturais, mas com o tempo foram feitas melhorias a fim de incrementar a capacidade isolante, a estabilidade, a transparência, a reversibilidade, entre outras propriedades (SAMET, 1998).

Esta pesquisa, tem como objetivo principal identificar as resinas mais utilizadas como vernizes por Conservadores/Restauradores em suas intervenções envolvendo

obras com pinturas artísticas, bem como observar os graus de deterioração que a exposição à radiação UV causa nessas resinas.

Para alcançar estes objetivos a pesquisa conta com uma revisão teórica sobre o assunto consultando pesquisadores como João Cura D. de Figueiredo Jr., E. Rene De La Rie, Robert L. Feller, entre outros.

Além disso, foram analisados alguns tipos de resinas, mais comumente utilizadas no campo da conservação/restauração, dando ênfase às três mais utilizadas - Damar, Paraloid B72 e Regalrez 1094 -, de acordo com os resultados mostrados na pesquisa de campo.

Realizou-se também a análise química e uma pesquisa histórica sobre o uso das resinas Damar, Paraloid B72 e Regalrez 1094, que deu suporte para a realização de um experimento prático de envelhecimento acelerado por estresse térmico e fotoquímico, a partir da elaboração de câmaras de envelhecimento artificial acelerado, para aplicação em amostras contendo vernizes utilizando as resinas doadas pelos ateliês consultados. Realizou-se também o monitoramento e a análise por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) (Attenuated Total Reflectance) após cada período de envelhecimento nas câmaras.

Inclui-se na metodologia, a realização de uma pesquisa de campo, em ateliês especializados em restauração de pinturas no Rio de Janeiro e Niterói, para auxiliar na definição das resinas a serem analisadas.

A pesquisa contou também com a descrição da elaboração das câmaras de envelhecimento acelerado, utilizando lâmpadas de uso doméstico e museológico, e também com a produção de amostras com as resinas selecionadas além do acompanhamento do processo de checagem de iluminância e temperatura incidentes nas amostras.

Após o ciclo de envelhecimento, as amostras foram enviadas ao Laboratório do Instituto Federal do Rio de Janeiro, que, em parceria com o LECiC-EBA/UFRJ, realizou a análise através de espectroscopia de infravermelho, utilizando um aparelho de FTIR-ATR.

Ao final apresenta-se uma discussão dos resultados obtidos através dos espectros obtidos com o FTIR-ATR e as conclusões tomadas a partir dos mesmos.

A pesquisa está estruturada em 5 capítulos sendo o primeiro relacionado a revisão da literatura trazendo os aspectos gerais do uso de resinas e vernizes em obras artísticas, suas propriedades, classificação e especificidades, mostra o envelhecimento acelerado dos mesmos e o uso da espectroscopia na região do infravermelho médio na caracterização desses.

No capítulo 2 e no capítulo 3 encontram-se destacados, respectivamente, os objetivos da pesquisa e a metodologia adotada para o desenvolvimento da mesma. O capítulo 4 apresenta os resultados alcançados e as discussões pertinentes e o capítulo 5 conclui esta etapa da pesquisa finalizando os trabalhos.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1. Aspectos gerais do uso de resinas e vernizes.

No âmbito da história da arte, resinas/vernizes são utilizadas para proteção e melhora do aspecto estético de pinturas desde a antiguidade (KIENTZ, L. 1947) relata a existência de sarcófagos egípcios envernizados e que datam de ~2.500 anos. Em linha, também já foram encontrados vestígios de ceras nas superfícies de pinturas murais antigas, o que demonstra uma tentativa rudimentar de cobertura das obras. De fato, as primeiras tentativas da produção de filmes hidrofóbicos na superfície de pinturas resultavam de manipulações artesanais dos artistas, tendo como precursores ovos brancos (SMITHSONIAN, 2018). No caso da França, durante a Idade Média, gomas, óleos e bálsamos começaram a ser comercializados por boticários e farmacêuticos, até que a inauguração da primeira indústria de verniz na Inglaterra em 1790 e até meados do século XX, os vernizes utilizados eram totalmente de origem natural - vegetal ou animal (KIENTZ, L. 1947). Entretanto, a partir de 1918, o desenvolvimento da indústria química permitiu a produção das primeiras resinas sintéticas, que começaram a ser utilizadas em 1930 e que 20 anos mais tarde, já eram amplamente aplicadas como vernizes em pinturas (MOTTA JUNIOR, E. 2004).

Embora erroneamente sejam utilizados em sinonímia, na área da conservação-restauração, vernizes e resinas não possuem exatamente a mesma definição. A União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC – do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*, define resina como um sólido macio (ou de alta viscosidade) que possui pré-polímeros com grupos reativos (IUPAC, 2019). Em contrapartida, FIGUEIREDO JÚNIOR (2012), define vernizes como materiais filmogênicos que, com a função protetiva, podem ser aplicados sobre diferentes substratos. Já de acordo com o *Smithsonian Museum Conservation Institute*, os vernizes são materiais formados a partir de uma dispersão de resina sintética ou natural em solvente orgânico (SMITHSONIAN, 2018). Vernizes também são chamados filmógenos (ou filmogênicos) por formarem filmes finos e transparentes, que podem conferir brilho, durabilidade, flexibilidade e capacidade de proteção em graus de qualidade variados.

No contexto da pintura artística, os vernizes são aplicados, fundamentalmente com função protetiva e estética, *i.e.* para proteger a camada pictórica de agressões

externas (como sujidades, lixiviação), além de homogeneizar o brilho/saturação das cores e neutralizar embaçamentos (NICOSIA, G. 2010). Embora o foco deste trabalho sejam as pinturas artísticas, é comum que vernizes sejam empregados em diversos tipos de materiais, como tintas, cerâmicas, madeira etc., com a função de proteger superfícies. Em função das suas propriedades distintas, há relatos de combinações de vernizes para obtenção de filmes com propriedades específicas. Alguns estudos foram feitos neste sentido ao longo dos anos, buscando um sistema de envernizamento, onde são aplicadas camadas alternadas de vernizes diferentes, visando ter maior controle dos níveis de saturação da pintura, reduzir danos causados por ações mecânicas e luminosas, proteger a obra no caso de restaurações futuras, garantindo reversibilidade e boa qualidade óptica (MOTTA JUNIOR, E. 2012).

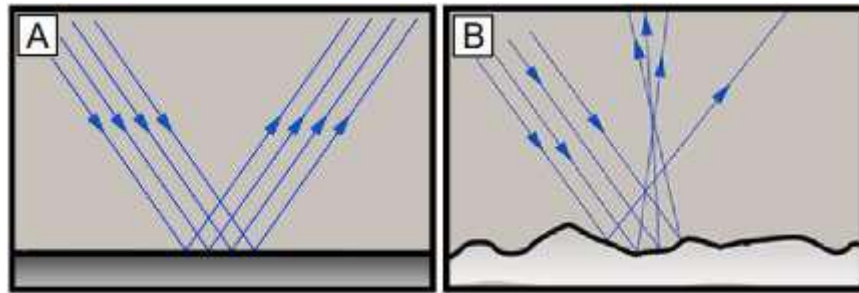
1.2. Propriedades dos vernizes.

A escolha de um verniz, na restauração de obras de arte, é um dos fatores mais importantes a ser levado em conta no momento de uma intervenção. Para tanto, deve-se ter conhecimento das propriedades de cada resina/verniz, a fim de garantir a melhor conservação dos aspectos estéticos e históricos, além de prevenir possíveis danos ou alterações físicas à obra. Algumas das principais propriedades são: Índice de refração (IR), brilho e temperatura de transição vítrea (T_g) (LAWMAN, 2011). As quais serão abordadas abaixo.

1.2.1. *Brilho*

Fisicamente, o brilho de um verniz está associado com irregularidades da superfície pictórica, já que este é determinado pela interação dos feixes luminosos com a última camada da pintura. Em outras palavras, o grau de rugosidade da camada de verniz está diretamente relacionado com a intensidade do brilho. Quando a superfície é totalmente plana, ocorre a reflexão especular da luz, onde todos os raios luminosos refletem na mesma direção/ângulo, expondo uma superfície brilhante. Quando na superfície irregularidades (e.g. valas ou rugas), ocorre a reflexão difusa. Nesse caso, os feixes de luz refletem em várias direções diferentes, gerando uma aparência mais fosca na pintura, como mostrado na Figura 1 (LAWMAN, 2011).

Figura 1. Representação da reflexão especular (A) e difusa (B)



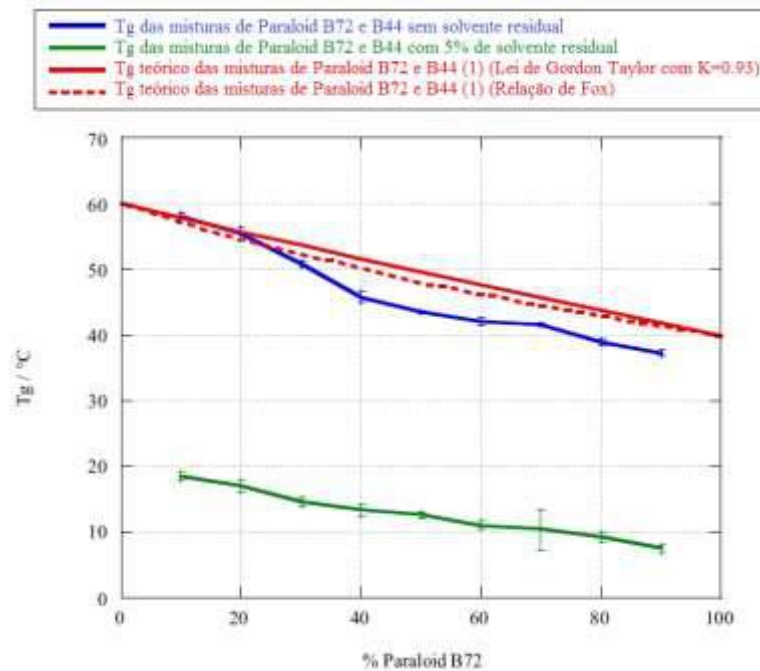
Fonte: SILVA, Domiciano Correa Marques da. "Reflexão especular e difusa"; *Brasil Escola*. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/reflexao-especular-difusa.htm>. Acesso em 14 de maio de 2020.

1.2.2. Ponto/temperatura de transição vítrea

Grosso modo, em termos físicos, o ponto/temperatura de transição vítrea (T_g) de um verniz pode ser definido como a temperatura no qual polímeros começam a amolecer, sem fundir-se. Observa-se, na verdade, do ganho de mobilidade molecular das cadeias poliméricas, sem o colapso do estado sólido. Quando se trata do uso de uma resina na conservação/restauração de pinturas, observa-se que, quando o T_g é muito próximo à temperatura do ambiente, ainda que não haja a fusão completa do material, o amolecimento inicial pode causar agregação de material particulado (poeira, fuligem etc.) na superfície do verniz (LAWMAN, 2011).

Como evidenciado na Figura 2, o Paraloid B72 possui uma T_g de $\sim 40^\circ\text{C}$ e, nas referências consultadas, é categorizado como relativamente alto (ROHM AND HAAS, 2007 apud DAVIDSON; BROWN, 2012), vale a pena observar, entretanto, que para regiões de clima tropical (e.g. Brasil), esse T_g pode não ser suficiente para evitar o amolecimento do verniz (RIZZO, 2015). Em contrapartida, a resina Laropal K80, amplamente utilizada por restauradores desde o início do uso de resinas sintéticas até hoje, possui uma temperatura de transição mais adequada ao clima brasileiro ($T_g=50^\circ\text{C}$), não obstante seja comum a adição de plastificantes (MOTTA JUNIOR, 2004). A Figura 2 evidencia, ainda, que vernizes resultantes de misturas tem suas T_g alteradas, o que significa que a temperatura de transição vítrea pode ser manipulada para a obtenção de filmes mais adequados.

Figura 2. TG de misturas das resinas Paraloid B72 e B44 com e sem solvente residual e comparação aos valores teóricos.



Fonte: VINÇOTTE, A., BEAUVOIT, E., BOYARD, N. *et al.* Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation. *Herit Sci* 7, 42. 2019. (Editada e traduzida pelo autor).

Cada verniz possui uma temperatura de transição vítrea (Tabela I) e em termos práticos a temperatura de transição vítrea de um determinado verniz de pinturas está associada à resistência térmica da resina, e possivelmente com o acúmulo de partículas sólidas provenientes do ambiente de exposição (RIZZO, 2015).

Tabela I – Ponto de transição vítrea das principais resinas utilizadas em pinturas

Resinas	Tg	Referência*
Paraloid B72	41°C	[1]
PVA (Mowilith 20)	17°C	[2]
Laropal K80	50.8°C	[3]
Laropal A81	57°C	[4]
Regalrez 1094	43.8°C	[3]
Damar	38.8°C	[5]

Fonte: Tabela - Elaborado pelo autor; *Dados – [1]. HORIE, 1995 *apud* ARSLANOGLU *et al*, 2001; [2]. PCC/POCOBENE: 1996, 193 *apud* MOTTA JUNIOR, 2004; [3]. DE LA RIE y MCGLINCHEY: 1990, 168 *apud* MOTTA JUNIOR, 2004; [4]. BASF, 1999 *apud* ARSLANOGLU *et al*, 2001; [5]. MORKHADE, 2005.

1.3. Classificação dos vernizes/resinas.

Há diversas classificações possíveis para os vernizes utilizados no âmbito das pinturas artísticas. É possível classificá-los tanto em relação à origem, quanto ao peso

molecular ou, mais usualmente, em função da sua estrutura química. De forma geral, e no âmbito da conservação e da restauração de pinturas, essa classificação é importante pois norteia o profissional conservador-restaurador na tomada de decisão de substituir ou não um determinado verniz, além de dar uma ideia do comportamento desses materiais ao longo do tempo (CALDERÓN, 2009).

1.3.1. Quanto à origem

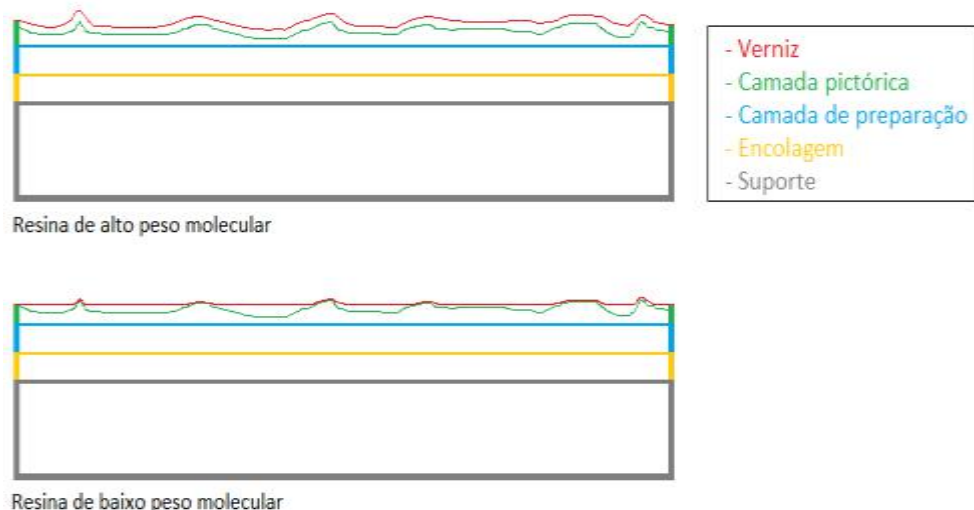
De forma geral, resinas/vernizes são classificadas como naturais quando são obtidos, quase sempre, através de bioprospecção vegetal e sintéticos quando têm origem artificial, *i.e.* produtos de síntese orgânica. No caso das resinas naturais, em sua maioria, são obtidas através da exsudação de um líquido resinoso e que endurece logo em seguida (SERRATE, 2011). Entre as mais utilizadas em pinturas e restauração, estão: Damar, Mastique, Colofônia, Copal e Sandarac (RICARDO, 2015). Uma das poucas exceções de resinas naturais de origem não animal é a goma laca, proveniente de insetos (*Laccifera lacca*), e usada como protetiva de objetos em madeira (COUTO, 2015). Em âmbito geral, os vernizes naturais apresentam baixo peso molecular, melhor brilho/saturação (estética), mas também são mais susceptíveis à alterações cromáticas, provenientes de instabilidades químicas (RICARDO, 2015).

As resinas sintéticas são fabricadas industrialmente através de reações de polimerização, geralmente por reações de condensação. *A priori* a síntese era orientada a mimetizar as propriedades das resinas naturais, mas com o tempo foram feitas melhorias afins de incrementar a capacidade isolante, a estabilidade, a transparência, a reversibilidade etc. Deste modo, a partir do início de 1930 algumas pesquisas giraram em torno da busca de um material que cumprisse todas as funções estéticas e protetivas, contudo, concluiu-se que apesar de possuírem maior durabilidade, a capacidade de saturação das cores e reversibilidade eram limitados (SAMET, 1998). De forma geral, os vernizes sintéticos são produzidos a partir da diluição dessas resinas nos solventes compatíveis, dependendo da especificidade de cada uma. Algumas das resinas sintéticas mais comuns, utilizadas atualmente, no campo da pintura e conservação/restauração são: derivadas do poliacetato de vinila (PVA), Paraloid B72, MS2A, Laropal K80, Laropal A81, Regalrez 1094 e Regalrez 1126 (MOTTA JUNIOR, 2004; SAMET, 1998).

1.3.2. Quanto à massa molecular.

A massa molecular - errônea, mas corriqueiramente, chamada de peso molecular - é definida como a soma das massas atômicas de cada elemento que compõe a estrutura química (BROWN et al, 2005). A massa molecular de um polímero, portanto, está associada a quantidade de repetições de segmentos com o qual aquele é formado e no âmbito dos vernizes de pinturas, a massa molecular influencia no nivelamento da superfície. Em outras palavras, dependendo da massa molecular do polímero haverá maior ou menor fluidez e acomodação do verniz sobre a camada pictórica, conseqüentemente promovendo maior ou menor uniformidade (BERNS *et al*, 2003). Desta forma, os vernizes de “baixo peso molecular”, são capazes de se espalhar de forma mais uniforme e lisa, ao não se adequar às irregularidades da superfície, o que favorece as reflexões especulares, Figura 3. Em contrapartida, os vernizes mais pesados (“alto peso molecular”) tendem a favorecer a formação de reflexões difusas (MOTTA JUNIOR, 2004; BERNS *et al*, 2003). A Tabela II resume as massas molares dos principais polímeros usados em conservação e restauro.

Figura 3 - Ilustração de uma estratigrafia de pintura com envernizado de resina de alto e baixo peso molecular



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela II – Peso molecular médio das principais resinas utilizadas em pinturas.

Resinas	Peso molecular médio (Mw)	Referência*
Paraloid B72	65128	[6]
PVA (Polyvinyl acetate 20)	65000	[7]
Laropal K80	734	[3]
Laropal A81	2880-3640	[8]
Regalrez 1094	900	[3]
Damar	180	[5]

Fonte: Tabela - Elaborado pelo autor; *Dados – [3]. DE LA RIE y MCGLINCHEY: 1990, 168 *apud* MOTTA JUNIOR, 2004; [5]. MORKHADE, 2005; [6]. DE LA RIE: 1987, 3 *apud* MOTTA JUNIOR, 2004; [7]. KREMER PIGMENTE; [8]. CREMONESI & BORGIOLI, 2014;

Neste contexto, estudos recentes voltados à prática da conservação e da restauração, reforçam a importância do conhecimento destes parâmetros. Bailão e Fonseca (2019) escolheram a resina Laropal A81 na restauração da pintura sobre madeira do teto da Igreja de Nossa Senhora da Conceição da Ulgueira, em Sintra, Portugal, por ser uma resina de baixo peso molecular, conferir alto brilho à obra, além de outros fatores. Assim como, em um processo de intervenção de alguns artefatos arqueológicos metálicos, o Paraloid B72, resina de alto peso molecular, foi utilizado como camada protetiva, principalmente por sua capacidade isolante e estabilidade. Neste caso, TORINO, (2017) acrescentou, ao Paraloid, uma pequena quantidade de cera microcristalina para reduzir ainda mais o brilho da resina.

1.3.3. Quanto à composição química

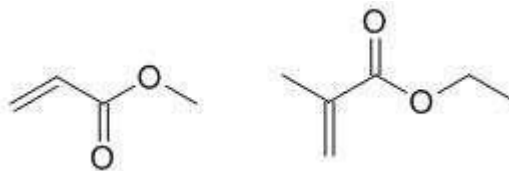
Quimicamente, as resinas são polímeros orgânicos - sintéticos ou naturais - e podem ter diversas aplicações, como, adesivos, consolidantes, isolantes, *etc.* (MAYER, R. 1969; GIGANTE, B. 2005). No escopo das pinturas, o mais comum é que as resinas sejam utilizadas como vernizes, com função estética e protetiva ou como aglutinantes de tintas (*e.g.* resina acrílica). Vale a pena salientar que a manufatura de bons vernizes a partir das resinas correspondentes depende, sobretudo, de uma diluição adequada, *i.e.* da escolha de um solvente apropriado e de uma concentração correta (MAYER, R. 1969). Outra propriedade importante levada em conta para o uso de resinas como camada de proteção são as características filmogênicas, ou seja, formam finas películas transparentes, capazes de proteger a camada pictórica, conferir brilho e saturação às cores, melhorar o aspecto estético, neutralizar

embaçamentos, etc (MARCONDES, L. 1998). Os mais utilizadas como na área de conservação e restauração são: acrílicos, vinílicos, ciclohexanonas, aldeídicos, hidrocarbônicos e terpênicos.

A. Acrílicos

As resinas acrílicas desenvolvidas para o uso como vernizes estão disponíveis no mercado desde 1936 (ALLYN, 1971 apud SAMET, 1998). Estes são, em sua maioria metacrilatos originados do ácido metacrílico, acrilatos derivados do ácido acrílico ou copolímeros de cada grupo, Figura 4 (HORIE, 1987 apud SAMET, 1998). Os vernizes acrílicos são, na verdade, muito utilizados devido à sua alta resistência mecânica, qualidade óptica e estabilidade química. Por serem polímeros lineares, são consequentemente flexíveis, além de serem resistentes às irradiações na região do visível (NADJI, 2014). É importante levar em conta, que dentre os diversos tipos de vernizes acrílicos, há variedade de graus de estabilidade, sendo um dos mais utilizados em conservação e restauração de pinturas, o Paraloid B72 (DE WITTE *et al*, 2013).

Figura 4 – Estruturas químicas dos componentes formadores do Paraloid B72, acrilato de metila e metacrilato de etila, respectivamente.



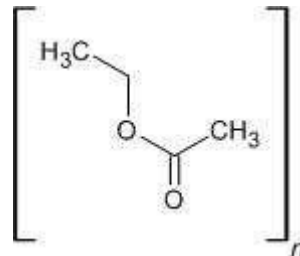
Fonte: elaborada pelo autor

B. Vinílicos

As resinas vinílicas são homopolímeros de adição (compostos pela junção de monômeros iguais) formadas por monômeros do tipo vinílico (SILVA *et al*, 2000), a partir da ligação de um grupo vinila (grupo formado por dois carbonos ligados por ligação dupla $H_2C = CH_2$) à uma função orgânica do grupo acetato, o que dá origem ao acetato de vinila. As resinas vinílicas são, em regra, termoplásticas e resistentes à irradiação na região do visível (400-800 nm), quando aplicadas em superfícies não alcalinas (NADJI, 2014). Como exemplo, temos as resinas PVA (acetato de polivinila,

Figura 5), largamente utilizada na restauração como consolidante e aglutinante (ALMADA, 2015).

Figura 5 - Estrutura química da unidade de repetição de acetato de polivinila.

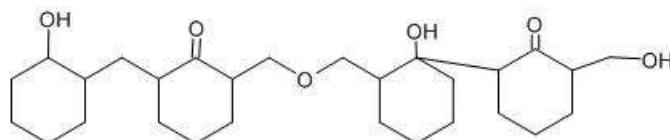


Fonte: Elaborada pelo autor.

C. Cicloexanonas

Desde a década de 1940, resinas sintéticas de ciclohexanona policondensada (Figura 6) têm sido utilizadas como vernizes na conservação e restauração de pinturas (SAMET, 1998). As resinas de cicloexanonas são utilizadas como vernizes e possuem propriedades ópticas semelhantes ao Damar, são solúveis em solventes hidrofóbicos (e.g. aguarrás) e isopropanol e formam uma película brilhante e incolor. São resinas sintéticas e rígidas, logo, tendem a tornarem-se quebradiças e insolúveis com o passar do tempo (CAMEO, 2016). De acordo com (DE LA RIE and SHEDRINSKY, 1989 apud SAMET, 1998) desde a invenção da resina AW-2[®], uma policiclohexanona (1930) o processo de fabricação das resinas cetônicas foi alterado e até descontinuado algumas vezes ao longo dos anos, até a atual retomada da produção da resina MS2A[®] (1993) (SAMET, 1998). Exemplo: Laropal K80 e MS2A.

Figura 6 – Proposta de estrutura química da ciclohexanona policondensada.



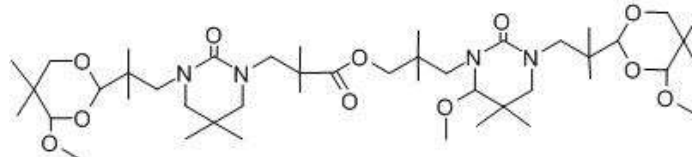
Fonte: Elaborada pelo autor baseada no modelo de Mills & White (1994) (MOTTA JUNIOR, 2004).

D. Aldeídos

No campo da conservação/restauração, a resina Laropal A81 (Figura 7) também pode ser utilizada como verniz. É uma resina de fabricação industrial, aldeídica, com boa compatibilidade e estabilidade a temperaturas mais altas (PROSPECTOR, 2017).

Possui baixo peso molecular, alto teor de brilho e pode ser facilmente redissolvida em comparação a outros polímeros, o que consiste em uma vantagem do ponto de vista da reversibilidade dos processos (DE LA RIE, 1990 apud ARSLANOGLU; LEARNER, 2001).

Figura 7 - Estrutura proposta de condensação de uréia-formaldeído para o Laropal A81.

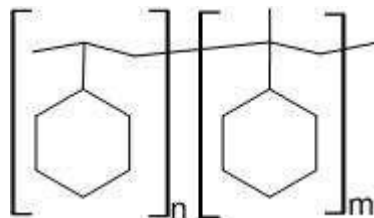


Fonte: Elaborada pelo autor baseada na estrutura proposta por (STOYE & FREITAG, 1996 apud ARSLANOGLU; LEARNER, 2001).

E. Hidrocarbônicos

São resinas sintéticas que podem ser aromáticas, alifáticas ou hidrogenadas (SILVA, S. 2008). No âmbito da restauração de pinturas, são utilizadas as resinas hidrocarbônicas hidrogenadas, *i.e* sem insaturações. Em amplo aspecto, essas resinas possuem baixo “peso molecular”, boa resistência térmica e além de notável resistência à irradiação na faixa do ultravioleta. Em adição, também apresentam coloração transparente e a capacidade de ainda ser dissolvido com o passar do tempo. Em outras palavras, as resinas alquídicas são quimicamente muito estáveis (SAMET, 1998). Na família das resinas hidrocarbônicas, um dos membros mais utilizados no envernizamento de pinturas é o Regalrez 1094 (Figura 8).

Figura 8 – Estrutura química da unidade de repetição do Regalrez 1094.



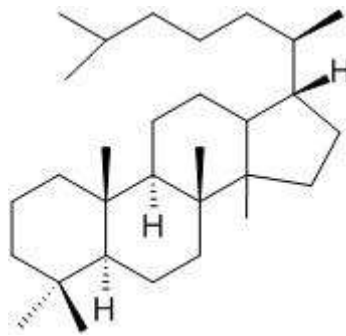
Fonte: Elaborada pelo autor baseada na estrutura proposta por (SMITH, G. D.; JOHNSON, R., 2008).

F. Terpênicos

Os vernizes terpênicos são formados a partir de resinas naturais de origem vegetal, provenientes das árvores coníferas, angiospermas e leguminosas (MUÑOZ, M. 2016); e animal, originadas por alguns insetos, como o *Laccifera lacca* (COUTO,

2015). Em pinturas, são geralmente utilizadas as resinas diterpênicas e triterpênicas, solubilizadas em terebintina, compostos apolares ou hidrocarbonetos aromáticos, entre outros. Possuem baixo peso molecular, logo, tendem a ser mais brilhosas, contudo, o processo de oxidação com o passar dos anos torna-as mais rígidas e amareladas (JEVENOIS, A. 2005). Diferente dos vernizes sintéticos, a identidade molecular das resinas naturais nem sempre é conhecida, ou seja, há possibilidade de haver diferentes moléculas, sempre muito assemelhadas. No caso da resina Damar, por exemplo, um componente majoritário são triterpenos, uma classe de produtos naturais (Figura 9).

Figura 9 - Estrutura química de um triterpeno genérico (um dos principais componentes da resina damar)



Fonte: Elaborada pelo autor.

1.4. Especificidades das resinas utilizadas neste estudo

1.4.1. Damar

Damar é uma resina natural, rígida, obtida de árvores coníferas características do sudeste e leste da Ásia (CORSI, 2013). É proveniente da exudação do líquido resinoso, que escorre de incisões na casca da planta e sua rápida cristalização. Os gêneros de coníferas *Agathis* (família *Araucariaceae*), *S. wiesneri*, algumas espécies da família *Burseraceae* e outros gêneros da família *Dipterocarpaceae*, estão entre as espécies que dão origem à tal resina (MAYER and MYERS, 2013; FISCHER & HARTWICH, 1900). Quimicamente, a resina damar é classificada com triterpenóide e contém principalmente ácido dammarólico ($C_{54}H_{77}O_3(COOH)_2$) (FISCHER & HARTWICH, 1900). Seu uso como verniz é priorizado devido ao seu baixo peso

molecular, viscosidade e alto índice de refração, o que torna as cores subjacentes altamente saturadas (EPLEY, 1999). O ponto de fusão de damar é de cerca de 84°C (VALADARES, 2013), e é classificado como polímero amorfo e filmogênico (CALDERÓN, 2009). Os filmes de damar possuem alto índice de refração, cerca de 1,5 (CORSI, 2013). Por este motivo, é conhecido, na Alemanha, como resina de olho de gato (FISCHER & HARTWICH, 1900). É solúvel em solventes orgânicos, como álcoois, ésteres, óleos etc. e insolúvel em água (CALDERÓN, 2009). Na restauração e na pintura, para utilização como verniz, é geralmente dissolvido em óleo de terebintina (MONTEIRO, 2018; RICARDO, 2015). A resina pode ser utilizada em misturas de gessos, vernizes e lacas, assim como revestimento hidrofóbico nas indústrias odontológicas e farmacêuticas, sendo encontrado também nas indústrias alimentícias e cosméticas (MORKHADE, 2005; MAYER and MYERS, 2013).

1.4.2. Paraloid B72

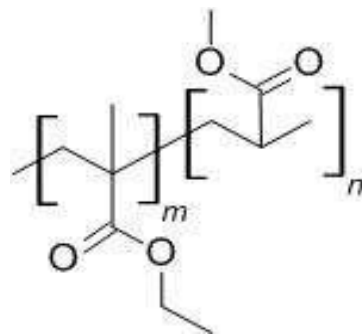
Na restauração pode ser utilizado como camada protetiva, aglutinante de pigmentos, consolidante, adesivo e fixador. Foi desenvolvido pela empresa Rohm & Haas e começou a ser utilizado como verniz no final dos anos 1930, podendo ser aplicado com pincel ou por pulverização. Possui temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 41°C de acordo com (HORIE, 1995 *apud* ARSLANOGLU; LEARNER, 2001).

Por tudo isso, a resina é considerada um dos materiais mais versáteis utilizados em conservação e restauração, a resina Paraloid B72 é utilizado desde a consolidação de madeira (CRISCI et al, 2010) até pedras (PINTO & RODRIGUES, 2007). Paraloid B72 é uma resina acrílica muito estável e termoplástica, além disso, possui como principais características sua durabilidade e reversibilidade, as quais são importantíssimas quando se trata de conservação e restauração de bens culturais (FIGUEIREDO JUNIOR, J. 2012). A resina em forma de conta transparente, como é formada primeiramente possui validade indeterminada, e após diluída e aplicada pode durar mais de 200 anos em condições ambientais estáveis, permanecendo clara, solúvel nos mesmos solventes e removível apesar da passagem do tempo.

De acordo com Feller, R. L. et al. (1981 p.194 *Apud* DAVIDSON & BROWN, 2012), o filme de Paraloid B-72 (Figura 10) se forma com a evaporação do solvente e poderia

ser solubilizado novamente quantas vezes forem necessárias. O Paraloid B72, quando usado para verniz, pode ser formulado em diferentes concentrações, ou seja, dependendo da porcentagem de resina/solvente, irá fornecer um efeito mais fosco ou brilhante. Também pode ser utilizado com solvente menos volátil, quando em pinturas de superfícies menos regulares, pois assim a dispersão será mais lenta, proporcionando mais uniformidade à resina aplicada (SMITHSONIAN, 2018). É um copolímero de metacrilato de etila e acrilato de metila, de estrutura linear e cadeia longa, possui alto peso molecular, e índice de refração elevado (DAVIDSON & BROWN, 2012).

Figura 10 - Estrutura química das unidades de repetição do Paraloid B72, uma resina acrílica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

1.4.3. Regalrez 1094

O Regalrez 1094 é uma resina alifática, hidrocarbônica, sintética, que possui qualidades ópticas semelhantes às resinas naturais, e.g. resina damar (CTS, 2014). É uma macromolécula formado por 100% de oligômeros hidrogenados de estireno e alfa-metil estireno (SAMET, 1998). Seu alto índice de refração (1.519) e baixa viscosidade, são os fatores que mais contribuem para tal comparação com a aparência final de vernizes à base de resina natural (CTS, 2011). O uso do Regalrez 1094 na conservação/restauração, teria sido sugerido por De La Rie and McGlinchey (1990b), e começou a ser utilizado em 1991 como camada protetiva e de acabamento para pinturas. Do ponto de vista das características físicas a resina é: sólida, em forma de contas e incolor, podendo também ser apresentada na forma de um pó branco. O verniz produzido a partir da resina Regalrez 1094 é bem fluido e possui alta capacidade de espalhamento, ou seja, se comporta de forma a deixar a superfície

bem nivelada. Este aspecto contribui para que as reflexões especulares (CTS, 2011). Contudo, o Regalrez 1094 demora a tornar-se viscoso (o que acontece no processo de secagem, com a evaporação do solvente), fazendo com que este tenha maior penetração na estrutura da tinta, logo, quando existem áreas mais e menos porosas em uma mesma superfície, a tendência é que o verniz se acomode à tal estrutura, o que resulta em um acabamento de reflexão difusa (MOTTA JUNIOR, 2012).

1.5. O envelhecimento acelerado de vernizes

No âmbito da investigação científica, o envelhecimento acelerado de vernizes é realizado com a intenção observar o comportamento do material frente a uma agressão controlada e, desse modo, munir conservadores-restauradores de informações primordiais (CHIANTORE & LAZZARI, 1999; AZÉMARD *et al*, 2013). O procedimento, conta atualmente, com a avançada tecnologia das câmaras de envelhecimento com simulação de luz natural, controle de temperatura e umidade relativa (AZÉMARD *et al*, 2013). Entretanto, de acordo com alguns autores, o procedimento pode ser realizado de forma mais simples, quando respeitados alguns parâmetros. É possível simular, por exemplo, a passagem de um longo período de tempo, submetendo verniz com algumas situações extremas de luminância e/ou temperatura (CIOFINI *et al*, 2015).

AZÉMARD e colaboradores (2013) realizaram um estudo de fotoenvelhecimento acelerado e análise por FT-IR (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) de vernizes de resinas naturais, entre elas, damar. O procedimento foi realizado com um equipamento fotorreator Suntest CPS + (Atlas), mantendo a temperatura de 35°C e analisando periodicamente as amostras por FT-IR durante 800h, a fim de acompanhar o processo de degradação. DIETEMANN *et al*. (2009) analisaram o envelhecimento de resinas naturais triterpenóides, expostos à luz solar e no escuro por períodos de 7 a 31 semanas (dependendo do local exposto), por técnicas de espectrometria de infravermelho (FT-IR), espectroscopia ultravioleta/visível (UV/VIS) e GC-MS (Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa).

Em outro estudo, VAN DER DOELEN *et al* (2000), realizaram o envelhecimento acelerado através de lâmpadas de tubo fluorescentes, para avaliar o processo fotooxidativo das resinas triterpenóides mastic e damar. Neste caso, foi utilizado a

espectrometria de massas com resolução direta de temperatura (DTMS), com o objetivo de identificar o exato mecanismo de fotooxidação que acontece nessas resinas.

Por definição, o processo fotooxidativo pode ser definido como uma reação química que acontece a partir da absorção de radiação eletromagnética, na presença de O₂. Em tese, até pequenas impurezas podem ser suficientes para desencadear uma reação fotooxidativa. (DE PAOLI, 2008). Fundamentalmente, uma molécula só absorve radiação a partir de uma quantidade mínima de energia (fótons) e o processo de rompimento de uma ligação causado pela absorção de fótons é chamado de fotólise. Em geral, reações fotolíticas acontecem ~254nm e são exploradas em experimentos de fotooxidação acelerados. Este tipo de quebra de ligação é ligeiramente diferente do que ocorre no foto-envelhecimento natural, considerada uma quebra fotoquímica (FELLER, 1994).

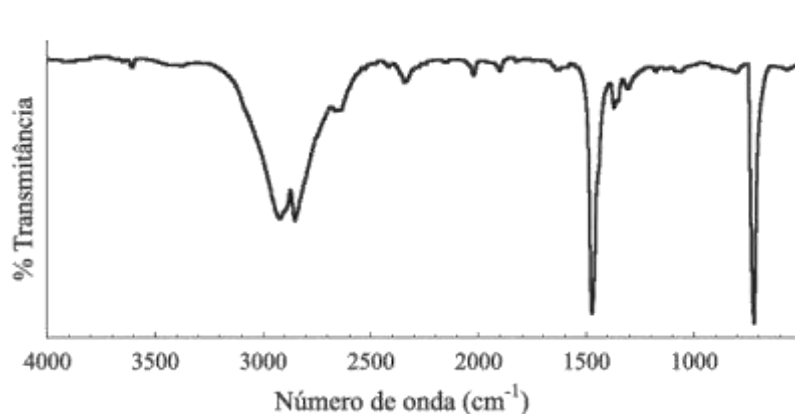
Semelhante à fotooxidação, a termooxidação dos vernizes acontece quando a degradação do material é induzida pela temperatura. Fundamentalmente, os polímeros orgânicos sofrem a termo degradação por serem formados por ligações covalentes entre seus átomos, possuindo energia de dissociação entre 300 – 850 KJ/mol⁻¹. Além disso, outro fator importante, é a condutividade térmica e as interações entre as moléculas, que também influenciam à indução deste tipo de degradação. Assim como o entrelaçamento das moléculas, ou seja seus níveis de cristalinidade, irão afetar o grau de mobilidade entre as mesmas, gerando maior ou menor dissipação de energia (DE PAOLI, 2008).

Segundo Kamal (1970) apud (FELLER, 1994), a degradação térmica, também conhecida como termólise ou degradação termolítica, não ocorrem naturalmente em polímeros expostos à temperatura ambiente. Pois, tal temperatura, ainda que fosse superior à 76°C, não forneceria energia térmica suficiente para causar rompimentos de ligações, logo, o fator temperatura não deve ser considerado isoladamente para o processo de degradação. De acordo com Feller (1994) e De Paoli (2008), existem três tipos de termo degradação: a pirolítica (puramente térmica), a termo-oxidativa e a termo-hidrolítica. Contudo, a concentração da água, na maioria dos estudos, não é monitorado. Os estudos analisados por Feller (1994) demonstram que, cada tipo de degradação pode ocorrer isoladamente, dependendo das condições expostas, ou em conjunto, também considerando o meio em que é submetido o teste.

1.6. O uso da espectroscopia na região do infravermelho médio na caracterização de vernizes de pinturas.

Fisicamente, a radiação infravermelha é definida com a porção do espectro eletromagnético compreendida em comprimentos de onda entre 730-1000 nm. Do ponto de vista da análise de bens culturais, esse tipo de radiação é usada para a realização de reflectografias e para experimentos de espectroscopia. No âmbito das espectroscopias de infravermelho, a ferramenta analítica mais comum está associada ao infravermelho médio, *i.e.* em números de onda ($\bar{\nu}$) entre 4000-400 cm^{-1} (EVORA *et al.*, 2002). Sumariamente, a espectroscopia na região do infravermelho médio é capaz de provocar alterações no estado vibracional em moléculas orgânicas e, a partir da detecção dessas transições vibracionais construir um espectro de absorção, semelhante ao da Figura 11 (DERRICK *et al.*, 1999). Em modo geral, essas absorções registradas no espectro de IV estão relacionadas com os grupos funcionais específicos e alterações desses sinais podem ser associados a modificações moleculares. Dessa forma, a espectroscopia de infravermelho médio é considerada um excelente método de monitoramento da estrutura interna dos materiais.

Figura 11 – Exemplo de um espectro de absorção na região do infravermelho médio.



Fonte: MENEGHETTI, S. M. P; LUTZ, P; KRESS, J. Emprego de um Catalisador de Cromo (III) Contendo o Ligante N,N'-di-*t*-Bu-2,11-diaza [3.3] (2,6)-piridinofano na Polimerização de Etileno e de Propileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 2, p. 115-118, 2003.

No caso dos bens culturais, o sucesso do uso da espectroscopia de infravermelho médio pode ser atribuído ao desempenho analítico da técnica (precisão, exatidão e sensibilidade), mas também à soluções de engenharia que permitiram a construção de espectrômetros que permitem análises *in situ* através da técnica de refletância total

atenuada (ATR) ou refletância externa (BACSIK *et al*, 2004; AZÉMARD *et al*, 2013). No escopo da conservação e restauração de pinturas, essas análises estão relacionadas à polímeros (sobretudo vernizes e aglutinantes) e alguns até alguns pigmentos. (BRUKER, 2021; METTLER TOLEDO, 2021).

Uma série de trabalhos têm explorado as potencialidades da espectroscopia de infravermelho médio (FTIR) no âmbito dos bens patrimoniais. NASCIMENTO e seus colaboradores (2019) utilizaram diversas técnicas de análise de materiais, dentre elas o FTIR, para a caracterização de pigmentos utilizados em pinturas policromadas barrocas. Os resultados apontaram, claramente, a contribuição do uso da espectroscopia de infravermelho para os procedimentos de conservação e restauração de bens culturais, assim como algumas carências em relação da análise de pigmentos. Em outro estudo, ARAÚJO *et al* (2020), utilizaram a técnica de FTIR/ATR para distinguir dois tipos de tintas muito semelhantes (acrílicas e vinílicas), que teriam sido utilizadas em pinturas contemporâneas. Os autores observaram que a espectroscopia de FTIR/ATR permitiu a distinção inequívoca das amostras de tintas.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo geral*

Analisar, em amplo aspecto, a degradação controlada de diferentes vernizes, induzidas por irradiações de diferentes tipos de lâmpadas.

2.2. *Objetivos específicos*

- Identificar as resinas mais utilizadas como vernizes por Conservadores/Restauradores em pinturas.
- Criar câmaras de envelhecimento acelerado de baixo custo utilizando lâmpadas de uso doméstico/museológico.
- Confeccionar amostras com as resinas escolhidas e submetê-las à ciclos de envelhecimento acelerado.
- Analisar as amostras através de espectroscopia de infravermelho médio, utilizando um aparelho de FTIR-ATR.
- Discutir os resultados obtidos através do FTIR.

2.3. *Objetivos colaterais*

- Implementar a pesquisa com fotooxidação de vernizes no âmbito do Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação (LECiC-EBA/UFRJ).
- Conseguir resultados capazes de atrair fomento para de melhorar a infraestrutura analítica da Escola de Belas Artes (UFRJ).

3. METODOLOGIA

3.1. *Pesquisa de campo sobre os vernizes mais usados em ateliês profissionais de restauro de pinturas*

Foi elaborado um questionário (ANEXO I) que foi encaminhado para 8 ateliês de referência na área de conservação e restauro na área de pintura. O sigilo da identificação foi garantido a todos os participantes da pesquisa.

3.2. *Construção de câmaras de envelhecimento acelerado*

As câmaras de degradação controlada foram construídas a partir de placas de fibra de média densidade (MDF) de 6mm com dimensões de 30x30x30 cm, tampadas e pintadas com tinta acrílica preta. Foram feitas instalações elétricas e instaladas três tipos de lâmpadas:

- 1 Lâmpada incandescente 150W. Marca: GE; Potência: 150W; Tensão: 127V; Fluxo Luminoso: 2.505 lumens; Vida hora: 750; Bulbo: A21; Base: A27/27; D.M. (mm): 68; M.C.T. (mm): 123;
- 1 lâmpada halógena 105W – equivalente à 150W. Marca: Taschriba; Potência: 105W; Tensão: 127V; Fluxo luminoso: 1690 Lumens;
- 1 Lâmpada de LED 17W - equivalente à 120W. Marca: Orolux; Modelo: Alta Potência; Potência: 17W; Tensão: Bivolt; Temperatura de cor: 6500k; Bulbo: A75; FP>: 0,92; Fluxo Luminoso: 1800 Lumens; Base: E27; Eficiência: 105Lm/W; Facho: 150°; Equivalência: CFL 31W; IRC: 80; FP: 92; Vida mediana: 25.000 Hs;

A construção das câmaras de envelhecimento foi inspirada nos trabalhos de JÚNIOR e colaboradores (2004) e de CIOFINI e colaboradores (2015).

Figura 12 - Caixa de MDF 30x30x30cm e caixa com a pintura na cor preta e instalação de bocal para lâmpadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3. Monitoramento da temperatura/luminância das câmaras de envelhecimento acelerado / Aferição do comportamento térmico das câmaras de envelhecimento acelerado

A temperatura foi monitorada em três pontos distintos de cada câmara: (i) No centro da tampa externa; (ii) no centro da face lateral externa, (iii) na face interna oposta a tampa. Um termômetro de infravermelho (Incoterm) foi utilizado para aferir as temperaturas (90 minutos com aferições de 5 em 5 min). A estabilidade da temperatura foi considerada com $\Delta t < 1^\circ\text{C}$ em três aferições subsequentes. A aferição da parte interna foi feita com um afastamento de 1cm da tampa. Semelhante a temperatura, a luminância também foi aferida durante o mesmo tempo e frequência de leituras. A estabilidade da iluminância foi considerada com $\Delta \text{lux} < 5\%$ em três aferições subsequentes

3.4. Preparação das amostras

À princípio, foram preparadas três triplicatas de cada resina, totalizando 36 amostras. Os vernizes foram preparados em dispersão de 10% resina/solvente. O Paraloid B72 foi diluído em Xilol, o Damar, em Terebintina e o Regalrez 1094 foi diluído em aguarrás. Este último, no entanto, também foi preparado com adição do estabilizante Tinuvin 292 (1%), visto que esta é a forma de utilização nos ateliês de restauração. Os vernizes foram aplicados, duas camadas de cada, em placas de vidro de 7,5 cm x 2,5 cm. Cada amostra foi identificada com etiqueta colada no verso da

placa, contendo nome do verniz, número de identificação e data do preparo. Para comparação com o segundo ciclo de envelhecimento, foram preparadas mais uma amostra de cada resina, seguindo os mesmos parâmetros de produção.

Figura 13 – Uma triplicata de amostra. Duas camadas de resina aplicada em cada plaquinha de vidro 7,5 x 2,5 cm. Atrás de cada placa havia uma identificação por número e tipo de resina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5. Envelhecimento controlado das amostras

O envelhecimento em um único ciclo de envelhecimento de 720 horas.

3.6. Caracterização

A caracterização dos filmes frescos e degradados foi feita com um espectrômetro de infravermelho médio BRUKER (Alpha II), que registrou as absorções entre 4000-400 cm^{-1} através do módulo de refletância total atenuada (ATR). Os espectros utilizados nesse trabalho foram obtidos na central analítica do Instituto Federal do Rio de Janeiro, Campus Maracanã.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. *Pesquisa de campo sobre os vernizes mais usados em ateliês profissionais de restauro de pinturas.*

Dos 8 ateliês inquiridos com o questionário, apenas 50% responderam às perguntas. A partir disto, foi possível observar que todos os ateliês utilizam aproximadamente os mesmos vernizes, sendo o mais frequente, o Paraloid B72. Também é frequente o uso do Damar, Laropal A81 e Regalrez 1094. Além desses, foram mencionados, Acrylharz P550, Maimeri e Resina acrílica da marca Acrilex. De acordo com os questionários, os vernizes são preparados da seguinte forma: as resinas são diluídas nos solventes (exceto Maimeri e Resina acrílica-Acrilex, que já são adquiridas preparadas), podendo a concentração soluto/solvente variar de acordo com o grau de saturação e viscosidades desejados. No caso do Regalrez 1094, geralmente, é adicionado o estabilizante Tinuvin 292.

É possível refletir que há uma preferência quanto à escolha da resina pelos profissionais conservadores/restauradores, por resinas que tenham maior estabilidade, compatibilidade (material e estética) e reversibilidade, sendo assim, baseando-se no estudo das resinas no capítulo 2, e na pesquisa feita com os profissionais da área, tais vernizes são os que melhor cumprem estas funções. Outro fator capaz de gerar um questionamento é o fato do Tinuvin 292 (um estabilizante de absorção UV) ser utilizado apenas para o verniz Regalrez 1094. Isto ocorreu, pois o objetivo deste trabalho foi simular o envelhecimento dos vernizes, assim como são utilizados no dia a dia dos ateliês pesquisados. Desta forma, o uso do Tinuvin 292, apenas foi mencionado para adição ao Regalrez. Entretanto, é sabido que tal estabilizante pode ser adicionado à outras resinas.

4.2. *Construção de câmaras de envelhecimento acelerado*

As câmaras foram construídas a partir de caixas de MDF e lâmpadas de uso cotidiano, buscando reproduzir ambientes similares aos de exposição de pinturas em museus. Além dos trabalhos de MOTTA JUNIOR, 2004 e CIOFINI, D. et al., 2015 que foram utilizados como referência para a definição dos principais parâmetros adotados para um experimento de envelhecimento, o artigo de PAIVA *et al* (2010), que mostrava como construir uma câmara de envelhecimento, foi utilizado como exemplo de construção de câmara ideal. Contudo, sem recursos para reproduzir todas as

condições ideais de umidade, temperatura e monitoramento, buscou-se uma forma de criar o máximo de estresse nas amostras com materiais baratos e disponíveis no mercado. Além disso, por querer reproduzir uma situação real de envelhecimento, foram escolhidas lâmpadas de uso doméstico e museológico como fonte de radiação UV, e para potencializar o efeito da incidência de luz sobre a matéria, utilizou-se um espaço pequeno ($0,09\text{m}^2$), já que o grau de iluminância é inversamente proporcional à área do ambiente. As caixas utilizadas como câmaras foram pintadas de preto para garantir a não-reflexão da luz. Tendo em vista que as câmaras funcionariam por muitas horas consecutivas, e as lâmpadas poderiam produzir altas temperaturas, foi necessário manter alguns cuidados, como: monitorar a estabilidade da temperatura com frequência; utilizar um estabilizador de energia; trocar as lâmpadas em caso de desgaste da mesma (PAIVA *et al*, 2010). Uma questão não investigada nesse trabalho foi a produção de compostos orgânicos voláteis a partir do aquecimento/irradiação da própria câmara.

4.3. Monitoramento da temperatura/luminância das câmaras de envelhecimento acelerado

Os dados dos resultados de monitoramento de temperatura/luminância das câmaras estão colocados na tabela III.

Tabela III – Dados de monitoramento de temperatura/iluminância

	Tipos de lâmpadas		
	Incandescente ¹	Halógena ²	LED ³
Estabilidade (min)	35	30	30
	Tampa (externa)	77	58
Temperatura média (°C)	Lateral (externa)	55	45
	Fundo (interno)	68	48
	Ambiente	27	27
Iluminância Média (lux)	5.955	1.898	8.382

Luminância declarada 2505lm¹, 1609 lm², 1800lm³

Deve-se levar em conta que a luminância declarada, nas embalagens das lâmpadas é proporcional ao m² (metro quadrado). A iluminância foi aferida pelo luxímetro dentro das câmaras, ou seja, em uma área de $0,09\text{m}^2$.

Ainda assim, tendo em vista que tais lâmpadas foram escolhidas por emitirem fluxos luminosos de intensidades parecidas, de acordo com a informação do fabricante de cada uma, é possível perceber, neste estudo, que os produtos não cumprem com o prometido. De acordo com a informação das embalagens, a lâmpada incandescente deveria fornecer 2505 lúmens, a lâmpada de LED, 1800 lúmens e a Halógena 1690 lúmens. Os dados fornecidos demonstram uma variação de aproximadamente -28% entre as lâmpadas incandescente e LED, e de aproximadamente -6% entre a luminância das lâmpadas de LED e halógena. Na prática, os resultados obtidos demonstraram uma variação de aproximadamente +45% entre o fluxo luminoso das lâmpadas incandescente e LED e de aproximadamente -77% entre LED e halógena, respectivamente. Os cálculos acima foram feitos de acordo com o cálculo de medição de Lux.

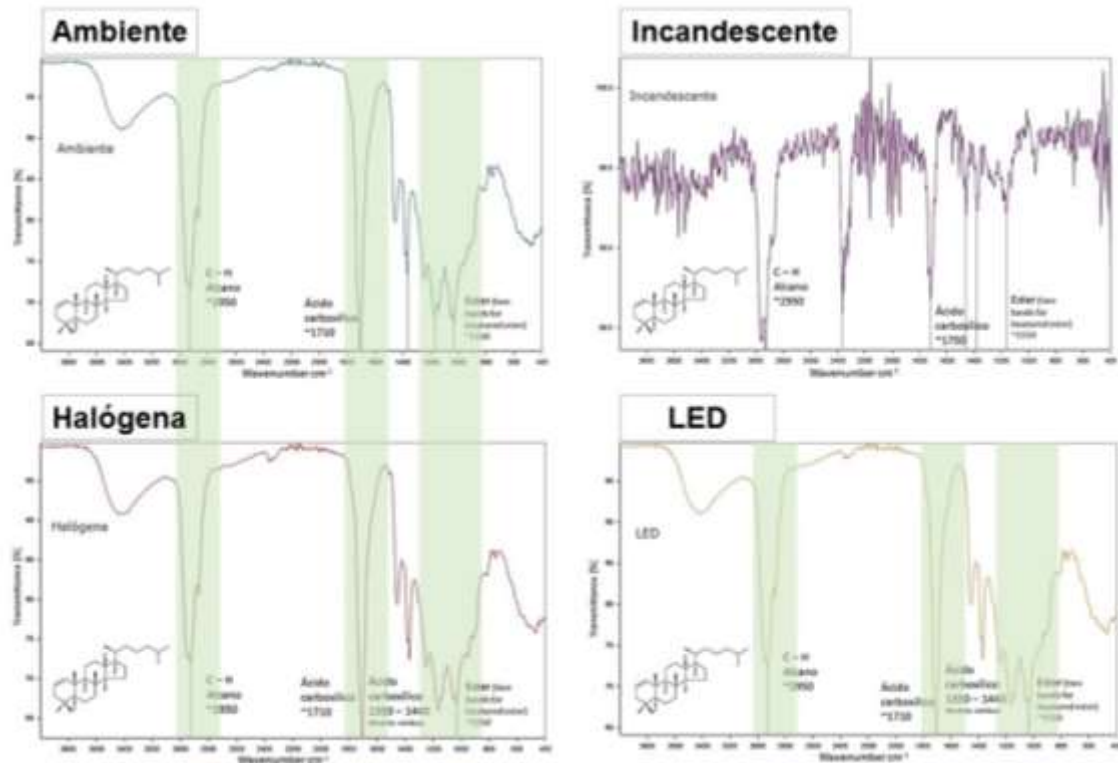
4.4. A espectroscopia de infravermelho e análise dos vernizes

De acordo com as amostras analisadas após o primeiro ciclo de envelhecimento, é possível observar que, através da espectroscopia de infravermelho pode-se distinguir todos os vernizes selecionados inequivocamente.

4.4.1. Envelhecimento controlado da resina damar

Os espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de damar após os ciclos de envelhecimento (incandescente, halógena, LED, ambiente) estão mostrados na Figura 12. As amostras com identificação “Ambiente” permaneceram, no período de envelhecimento, fora das câmaras, expostas somente à luz ambiente do laboratório. Isto se repete para todas as resinas analisadas.

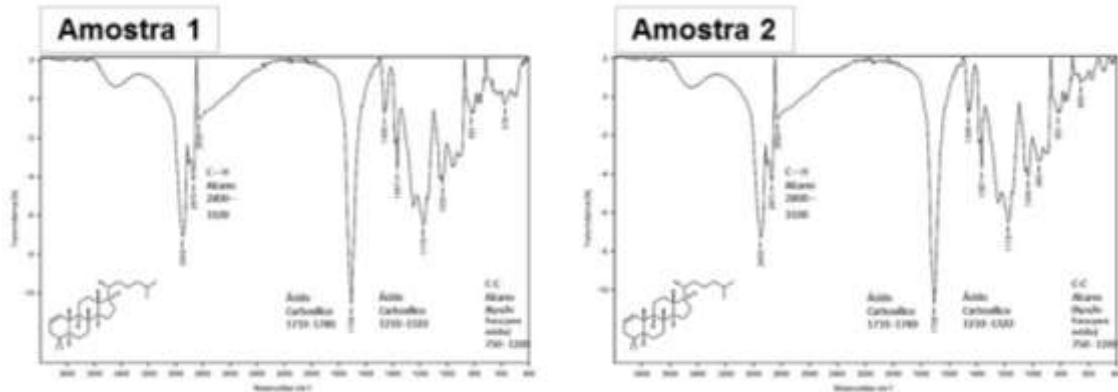
Figura 14 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de damar após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quimicamente, a resina damar é formada por triterpenos naturais e que podem ser oxidados ou polimerizados, devido à incidência de luz e demais alterações ambientais (GIGANTE, B. 2005). Os resultados dos experimentos não evidenciaram diferenças significativas na absorção das bandas de diagnóstico, o que demonstra que a resina damar é facilmente oxidada, mesmo em condições brandas de *stress* fotoquímico. DIETEMANN e colaboradores (2009) realizaram o envelhecimento natural de resinas triterpênicas e obtiveram resultados semelhantes à esta pesquisa, já que é possível observar acentuada taxa de oxidação, mesmo em situações de pouco estresse das amostras. As bandas de diagnóstico para a resina damar foram $\sim 1035\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1350\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1710\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1800\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Como pode ser observado nos espectros acima, o grau de deterioração de todas as amostras de damar foram elevados, inclusive a que ficou exposta à luz e temperatura ambiente, por isso, foi realizado mais uma análise de FTIR/ATR, com novas amostras de damar não estressadas, mostradas na figura 13.

Figura 15 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de damar não estressados. A amostra 1 é referente à mesma resina que foi utilizada para o experimento de envelhecimento acelerado, e a amostra 2, é uma resina damar que havia sido doada por outro ateliê.

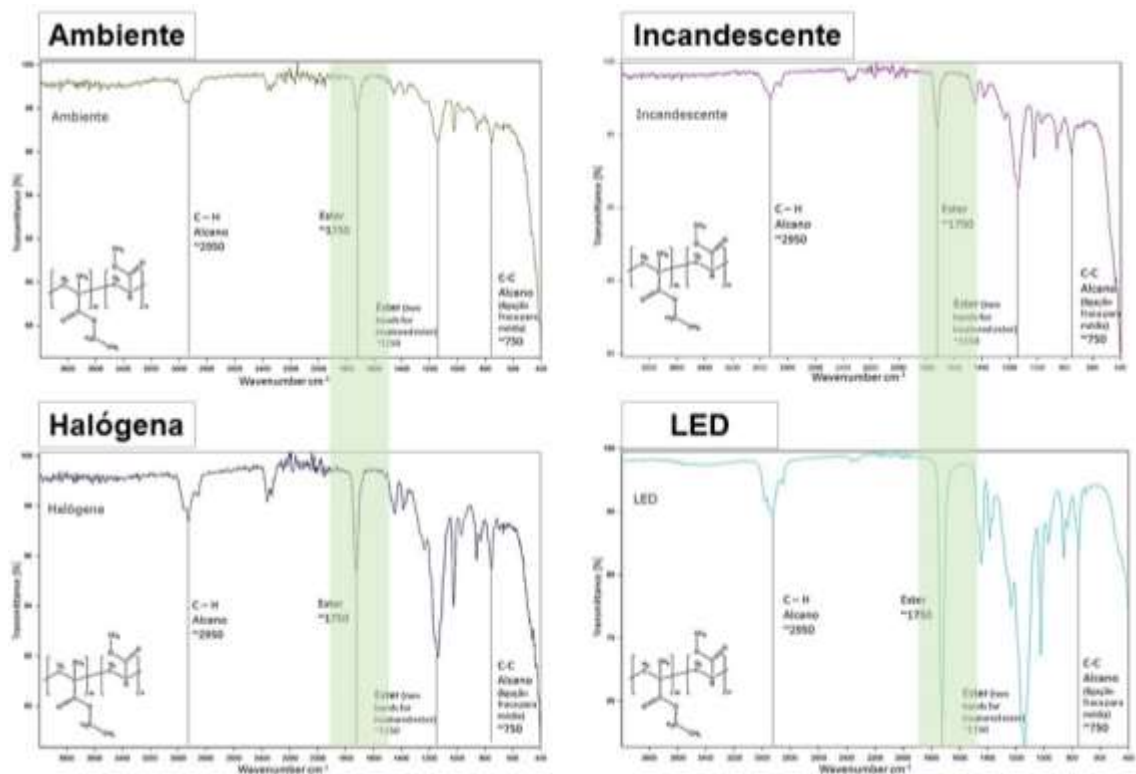


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2. Envelhecimento controlado do Paraloid B72

Os espectros de infravermelho (ATR) médio dos filmes de Paraloid B72, antes e após os ciclos de envelhecimento (incandescente, halógena, LED, ambiente) estão mostrados na Figura 14.

Figura 16 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Paraloid B72, após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.



Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com as amostras analisadas após as 720h de envelhecimento acelerado, é possível identificar os componentes e o grau de deterioração de cada verniz através das bandas de absorção de cada grupo funcional. Nas amostras de Paraloid B72, foi possível identificar os grupos: C – H de alcano, na faixa espectral de 2800 à 3100 cm^{-1} ; o grupo éster, na faixa espectral de 1710 – 1780 cm^{-1} ; o grupo éster com duas bandas de absorção de éster insaturado em 1035 – 1300 cm^{-1} e C – C de alcano, com ligação fraca para média na faixa de 750 – 1200 cm^{-1} . A partir daí pode-se observar uma pronunciada oxidação da carbonila (C = O) do éster, principalmente na amostra exposta à lâmpada de LED, evidenciado pela absorção em 1750 cm^{-1} , seguida por uma oxidação um pouco mais leve na amostra exposta à lâmpada halógena e bem mais branda na amostra exposta à lâmpada incandescente, a qual teve resultados muito próximos à amostra que ficou exposta à luz e temperatura ambiente.

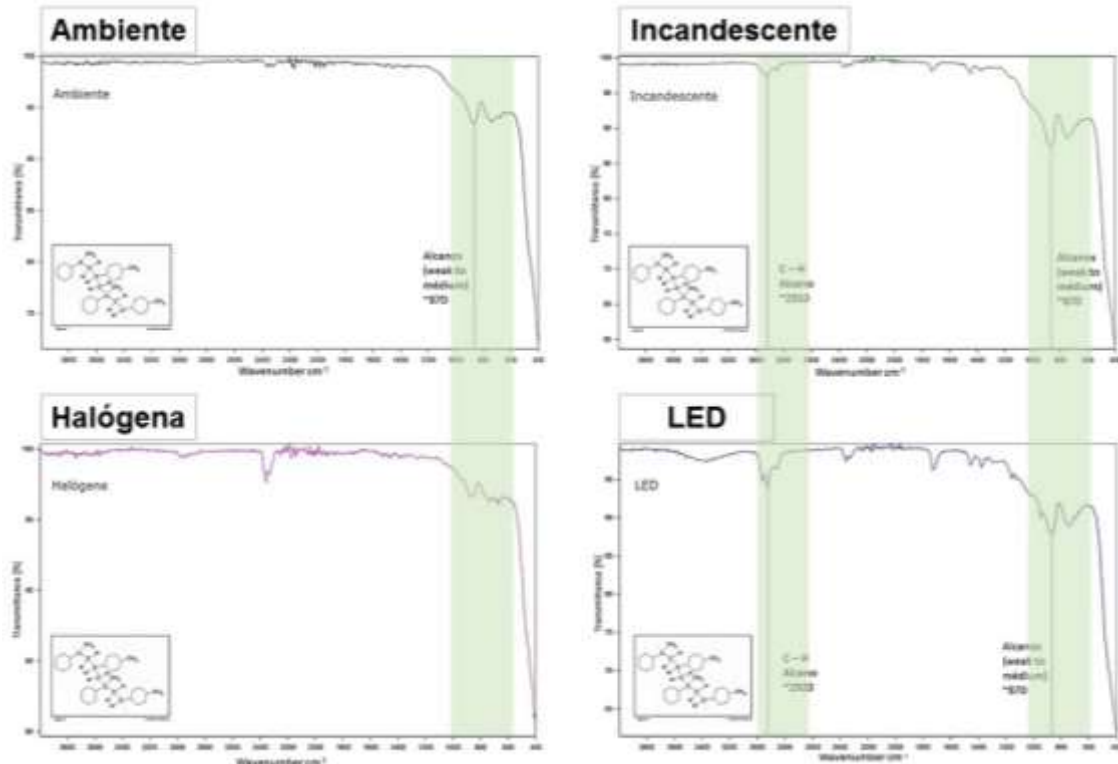
Farmakilis e colaboradores (2016) realizaram experimentos de degradação controlada de quatro resinas, comumente utilizadas como consolidantes ou vernizes em pinturas, dentre elas, o Paraloid B72. Nesta pesquisa, foi realizado o termo envelhecimento (100°C) e após o período por eles proposto, foram analisados por FTIR e espectroscopia UV-Vis. Os resultados encontrados pelos autores demonstraram alta resistência do filme de Paraloid B72 à temperatura muito superior ao seu Tg, já que este se mostrou estável e com pouquíssima alteração de cor (houve um pequeno amarelecimento).

Tal estudo de Farmakilis e colaboradores (2016) reforçam os resultados apresentados acima nesta pesquisa, onde a câmara cuja lâmpada que emitia mais calor, não foi a causadora de maior deterioração do filme de Paraloid B72, e assim, demonstrando que este, é mais fotossensível do que termossensível.

4.4.3. Envelhecimento controlado do Regalrez 1094

Os espectros de infravermelho (ATR) médio dos filmes de Regalrez 1094, após os ciclos de envelhecimento (incandescente, halógena, LED, ambiente) estão mostrados na Figura 15.

Figura 17 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Regalrez 1094, após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.



Fonte: Elaborada pelo autor.

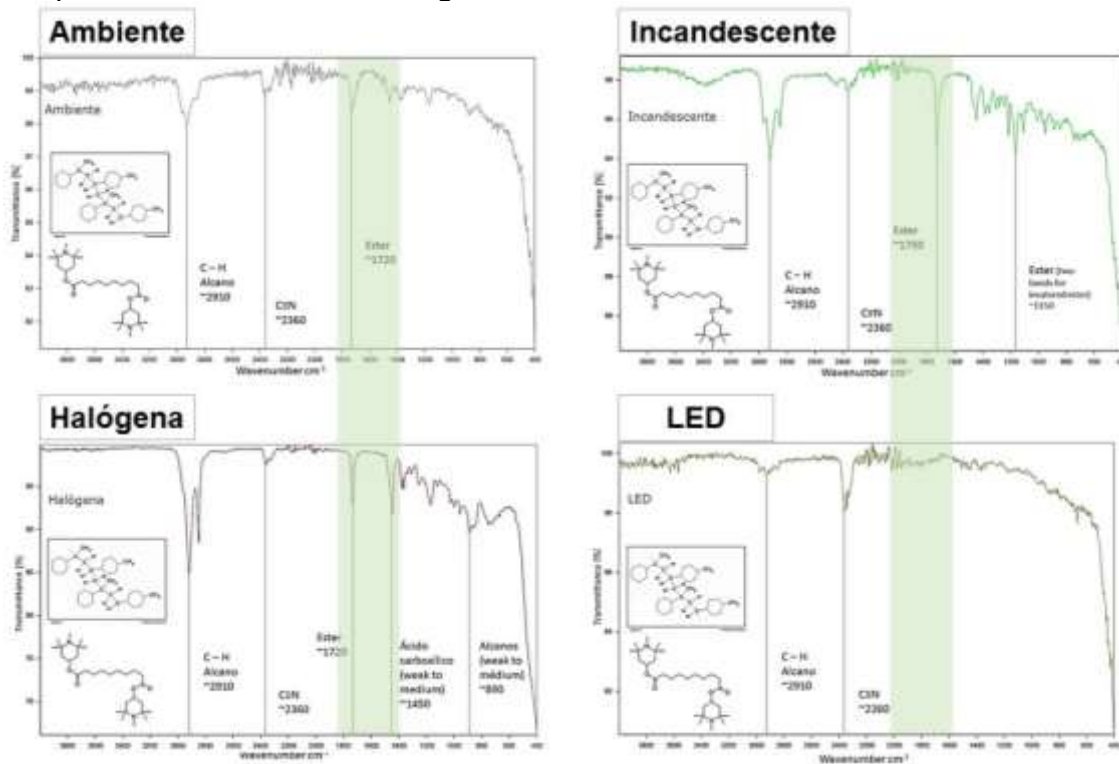
Nas amostras de Regalrez 1094, observa-se os componentes do material, com poucas alterações durante o primeiro ciclo. As amostras mais afetadas são as das câmaras Incandescente e LED, onde apresentam, alteração nas ligações C – C de alcorno, observadas na faixa de $750 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ e apenas na amostra do LED são observados resultados de carbonila (C = O) na faixa de $1710 - 1780 \text{ cm}^{-1}$.

Alves e colaboradores (2020), realizaram o envelhecimento controlado de Regalrez 1094 utilizando radiação UV ($\lambda=273\text{nm}$). Embora a condição mais exaustiva, concluiu-se que houve a desestabilização da resina por fotooxidação, já que esta apresentou sinais de oxidação na região entre 600 e 1500cm^{-1} .

4.4.4. Envelhecimento controlado do Regalrez 1094 + Tinuvin 292

Os espectros de infravermelho (ATR) médio dos filmes de Regalrez 1094 + Tinuvin 292, após os ciclos de envelhecimento (incandescente, halógena, LED, ambiente) estão mostrados na Figura 16.

Figura 18 - Espectros de infravermelho médio (ATR) dos filmes de Regalrez 1094 + Tinuvin 292 após os ciclos de envelhecimento acelerado (720h), sob irradiação de lâmpadas incandescente, halógena, LED e no ambiente do laboratório.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas amostras em que o Tinuvin 292 foi adicionado ao Regalrez 1094, pode-se observar que os componentes mais evidentes no espectro são os da amina, já que este produto tem a função de absorver a radiação UV, impedindo a degradação da resina utilizada. Nota-se, então, maiores alterações nas amostras expostas às lâmpadas incandescente observadas nas ligações C – H de alcano, observadas na faixa de 2800 – 3100 cm⁻¹ e nas bandas de éster, na faixa de 1710 – 1780 cm⁻¹ e na faixa de 1035 – 1330 cm⁻¹ de ésteres insaturados. Nos espectros submetidos à luz de LED são observados resultados mais intensos de (N ≡ C) na faixa de 2200 – 2400 cm⁻¹, observando que esta lâmpada foi a que emitiu maior iluminância e consequentemente a maior radiação UV.

Alves e colaboradores (2020) fizeram o envelhecimento controlado de Regalrez 1094, também com adição do inibidor Tinuvin 292, utilizando lâmpada radiação UV ($\lambda=273\text{nm}$), incandescente e LED. Contudo, nos resultados de Alves *et al* (2020), este inibidor não cumpriu sua função protetiva, quando estressado pela lâmpada de LED.

5. CONCLUSÃO

Embora o espaço de pesquisa tenha sido restrito (4 ateliês), a realização da pesquisa de campo permitiu concluir que a utilização de vernizes tende a ser aproximadamente a mesma dentro da comunidade de conservadores-restauradores de pintura. Em adição, observa-se que as publicações que relacionam a degradação de vernizes quase sempre intentam simular condições exaustivas, a partir da irradiação de luz ultravioleta. A abordagem adotada neste trabalho, entretanto, propõe que condições mais brandas (e.g. irradiação na região do visível), são capazes de induzir alterações moleculares em filmes de vernizes, não obstante, a natureza química dessas resinas seja prioritariamente importante. Em linha, observou-se uma discrepância entre os valores nominais e os obtidos experimentalmente para os valores de fluxo luminoso, o que põe em alerta a comunidade de conservadores-restauradores de pinturas.

A espectroscopia de infravermelho médio (ATR) foi capaz de mostrar-se uma técnica analítica acurada e eficiente para a análise das alterações moleculares induzidas pela luz. Em mesmo sentido, as alterações moleculares evidenciadas pela técnica permitem um diagnóstico precoce, inalcançável mesmo a olhos treinados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMADA, A. N. Metodologia e materiais para intervenção em peças cerâmicas: Apresentação do caso de restauração de uma peça arqueológica do estado de Jalisco, México. **Cadernos do Leoparq**, v.12, n. 26, ISSN 2316-8412, 2015. Disponível em: <<https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/lepaarq/article/view/4968/4091>>. Acesso em: 20 jun 2020.

ALVES, L. M.; VIEIRA, D. P. P.; AGUIAR, D. L. M.; Estudo da degradação controlada de resinas usadas como vernizes em obras de arte: a busca por inibidores de fotooxidação com mecanismo dual. **Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química** 3. Atena Editora. P. 33-44, 2020. Disponível em: <<https://www.atenaeditora.com.br/post-artigo/34840>>. Acesso em: 18 ago 2021.

ARAÚJO, M. E.; PAVLYSHYN, O.; ALVES, A. N. Identificação do tipo de tinta, acrílica ou vinílica, em obras de dois pintores contemporâneos, Manuel Vilarinho e Pedro Cabrita Reis, por ATR-FTIR. **CONSERVAR PATRIMÔNIO**, vol. 34, p. 109-115, ISSN 2182-9942, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.14568/cp2018062>>. Acesso em: 19 ago 2020.

ARSLANOGLU, J.; LEARNER, T. **The evaluation of Iaropal A81: Paraloid B-72 polymer blend varnishes for painted and decorative surfaces: physical properties and stability**. In: Twenty-Ninth Annual Meeting of The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. 2001. Dallas, Texas. AIC paintings specialty group postprints, Dallas, Texas, Painting specialty group, 2001. p.1-18. Disponível em: <<https://www.culturalheritage.org/docs/default-source/periodicals/paintings-specialty-group-postprints-vol-14-2001.pdf?sfvrsn=9>> Acesso em 12 mar. 2019.

AZÉMARD, C.; VIEILLESCHAZES, C.; MÉNAGER, M. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 137 – 149, jan 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.09.020>>. Acesso em: 18 nov 2018.

BACSIK, Z.; MINK, J.; KERESZTURY, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere. I. Principles and Methods. **Applied Spectroscopy Reviews**. 39. p. 327-390. 2004.

BAILÃO, A.; FONSECA, M. M. G. Conservação e restauro da pintura sobre madeira do teto da Igreja da Ulgueira. **Ge-conservación**, ISSN-e 1989-8568, n. 15, p. 149 – 160, 2019. Disponível em: <<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7018993>>. Acesso em: 12 abr 2020.

BERNS, R. S.; DE LA RIE, E. R. The Effect of the Refractive Index of a Varnish on the Appearance of Oil Paintings. **Studies in conservation**. v.48, p.251-262, 2003

BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química: A ciência central**. 9. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRUKER. **Guia para Espectroscopia Infravermelha**. Noções básicas de espectroscopia ft-IR. Copyright Bruker, 2021. Disponível em:

<<https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>>. Acesso em: 22 jun 2021.

CAMEO. **Laropal K-80**. 17 maio 2016. Disponível em: <http://cameo.mfa.org/wiki/Laropal_K-80>. Acesso em 18 jan. 2019.

CALDERÓN, M. L. S.; Los barnices, capa de protección. Significado y composición: resinas, oleorresinas y bálsamos. **Revista de Claseshistoria**. n.41. Publicación digital de historia e ciencias sociales. ISSN 1989-4988. 2009. Disponível em: <<http://www.claseshistoria.com/revista/2009/articulos/saborido-barniz-tipos.pdf>>. Acesso em: 12 mar 2020.

CHIANTORE, O.; LAZZARI, M. Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers. **Polymer**, v. 41, n.17, p. 6447 – 6455, ago 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00877-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00877-0)>. Acesso em: 20 nov 2018.

CIOFINI, D.; STRIOVA, J.; CAMAITI, M.; SIANO, S. Photo-oxidative kinetics of solvent and oil based terpenoid varnishes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 123, p. 47 – 61, jan 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.002>>. Acesso em: 18 nov 2018.

CORSI, I. **Il ruolo degli inquinanti atmosferici in ambienti museali: studio dell'effetto dell'acido acetico sulla degradazione della resina dammar mediante tecniche di spettrometria di massa**. 2013. P.154. Tesi di Laurea Magistrale in Chimica. Università Degli Studi Di Pisa, Pisa, 2013. Disponível em: <<https://etd.adm.unipi.it/t/etd-11122013-090947/>>. Acesso em: 13 fev 2020.

COUTO, P. **Estudo das propriedades mecânicas de compósitos de goma-laca termoformados**. 2015. 62 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade do Porto. Porto, 2015. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/89728/2/36102.pdf>>. Acesso em 20 out. 2019

CREMONESI, P.; BORGIOLO, L. **Las resinas sintéticas usadas para el tratamiento de obras policromas**. Il Prato Publishing House SRL. Padova, 2014.

CRISCI, G. M.; LA RUSSA, M. F.; MALAGODI, M.; RUFFOLO, A. S. Consolidating properties of Regalrez 1126 and Paraloid B72 applied to wood. **Journal of Cultural Heritage**, 11(3). p.304-308. Jul, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.culher.2009.12.001>>. Acesso em: 22 nov 2019.

CTS. **Regalrez 1094: Product description**. Vicenza, 2014? Disponível em: <<https://www.ctseurope.com/en/scheda-prodotto.php?id=143>>. Acesso em: 12 mar. 2019.

CTS. **26.1 Química e investigación**. Vicenza, 2011. Disponível em: <<https://www.ctseurope.com/es/dettaglio-news.php?id=247>>. Acesso em 12 mar. 2019.

DAVIDSON, A.; BROWN, G. W.; Paraloid™ b-72: practical tips for the vertebrate fossil preparator. **Collection Forum**. V.26, n.1-2, p. 99-119 ISSN 0831-4985, ICCROM, 2012. Disponível em: <<https://www.bcin.ca/bcin/detail.app?id=446977&>>. Acesso em:

12 mar 2019.

DE PAOLI, M. **Degradação e estabilização de polímeros**. Edição: João Carlos Andrade. 2 ed. rev. [S.l.], 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2020.

DE WITTE, E.; TERFVE, A. The use of a PY-GC-MS technique for the analysis of synthetic resins. **Studies in conservation**. 2013. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1982.27.Supplement-1.16>>. Acesso em: 18 jun 2020.

DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M. **Infrared Spectroscopy in Conservation Science**. J. Paul Getty Trust, Los Angeles. 1999.

DIETEMANN, P.; HIGGITT, C.; KÄLIN, M.; EDELMANN, M.J.; KNOCHENMUSS, R.; ZENOBI, R.; Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes – Influence of aging conditions and resin composition. **Journal of Cultural Heritage** 10, 30 – 40. 2009. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.04.007>>. Acesso em: 8 set 2019.

EVORA, M. et al. **Comparação de técnicas FTIR de transmissão, reflexão e fotoacústica na análise de poliamida-6, reciclada e irradiada**. *Polímeros* 12 (1). 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282002000100013>>. Acesso em: 3 maio 2021.

EPLEY, A. B. **Treatment of blanching in an italian landscape by Jan Both**. In: The Twenty-Seventh Annual Meeting Of The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. AIC paintings specialty group postprints, St. Louis, Missouri, 1999. p.73-77. Disponível em: <https://www.culturalheritage.org/docs/default-source/periodicals/paintings-specialty-group-postprints-vol-12-1999.pdf?sfvrsn=4fd37dea_8>. Acesso em: 6 jun 2020.

FARMAKALIDIS, H. V.; DOUVAS, A. M.; KARATASIOS, I.; SOTIROPOULOU, S.; BOYATZIS, S.; ARGITIS, P.; CHRYSOULAKIS, Y.; KILIKOGLU, V. **Accelerated thermal ageing of acrylic copolymers, cyclohexanone-based and urea-aldehyde resins used in paintings conservation**. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, v. 16, n. 3, p. 213-228, 2016. Disponível em: https://www.academia.edu/download/60132674/ACCELERATED_THERMAL_AGEING_OF_ACRYLIC_COPOLYMERS_CYCLOHEXANONE-BASED_AND_UREA-ALDEHYDE_RESINS20190727-72665-31ucme.pdf. Acesso em: 18 ago 2021.

FELLER, R. L. **Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects**. The Getty Conservation Institute, USA, 1994.

FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D. **Química aplicada a conservação e restauração de bens culturais: Uma introdução**. Belo Horizonte: São Jerônimo, 2012.

FISCHER, B.; HARTWICH, C. Dammar. **Hagers Handbuch der Pharmaceutischen Praxis**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1900. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-47350-0_351>. Acesso em: 7 mar 2020.

GIGANTE, B. **Resinas Naturais**. Conservar Património, num. 1, 2005, pp. 33-46 Associação Profissional de Conservadores Restauradores de Portugal, Lisboa, 2005.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Versão Online, 2019. Criado por Chalk. S. J. ISBN 0-9678550-9-8. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook>>. Acesso em: 13 abr 2020.

JEVENOIS, A. **La pintura sobre tela II: Alteraciones, materiales y tratamientos de restauración**. San Bartolomé: Editorial Nerea, 2005.

KIENTZ, Louis. **Notions fondamentales sur les vernis et peinture**. Paris: Gauthier-Villars, Imprimeur-Éditeur, 1947.

KREMER PIGMENTE. **67000 - 67040 Polyvinyl Acetates 20, 30, 50**. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG. Aichstetten. Disponível em: <<https://shop.kremerpigments.com/media/pdf/67000-67040e.pdf>>. Acesso em 13 Maio 2020.

MARCONDES, L. **Dicionário de termos artísticos**. Rio de Janeiro: Edições PINAKOTHEKE, 1998.

MAYER, L.; MYERS, G. **American painters and technique 1860 – 1945**. Getty Publications, Los Angeles, CA, 2013.

MAYER, R. **A Dictionary of ART TERMS and TECHNIQUES**. New York: Thomas Y. Crowell Company, 1969.

MENEGHETTI, S. M. P.; LUTZ, P.; KRESS, J. Emprego de um Catalisador de Cromo (III) Contendo o Ligante N,N'-di-*t*-Bu-2,11-diaza [3.3] (2,6)-piridinofano na Polimerização de Etileno e de Propileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 2, p. 115-118, 2003.

METTLER TOLEDO. **Reflectância total atenuada (ATR): Tecnologia de amostragem ATR para aplicações FTIR**. Disponível em: <https://www.mt.com/br/pt/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/attenuated-total-reflectance-atr.html>. Acesso em: 22 jun 2021.

MONTEIRO, T. C. Alfredo Volpi. **ARS (São Paulo)**, v. 16, n. 34, p. 143 - 163, 23 dez. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/issn.2178-0447.ars.2018.151655>>. Acesso em: 09 fev 2020.

MORKHADE, D. M.; FULZELE, S. V.; SATTURWAR, P. M.; JOSHI, S. B. Gum copal and gum damar: Novel matrix forming materials for sustained drug delivery. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**. Department of Pharmaceutical Sciences, Nagpur, USA, 2005. Disponível em: <<https://www.ijpsonline.com/articles/gum-copal-and-gum-damar-novel-matrix-forming-materials-for-sustained-drug-delivery.html?view=mobile#13>>. Acesso em: 24 abr 2020.

MOTTA JUNIOR, E. **La utilización del sistema colorimétrico CIEL*a*b en la evaluación de los barnices y sistemas de barnizado empleados en la**

restauración de pinturas: com referencia adicional al brillo, solubilidad y apariencia. Valencia, 2004.

MOTTA JUNIOR, E. **Vernizes intercalados: usos e virtudes.** Ge-conservação n° 3, 2012.

MUÑOZ, M. **Las resinas naturales y su léxico.** Universitat Politècnica de València. València, 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10251/68311>>. Acesso em 23 mar. 2019.

NADJI, A. R. **Peintures et vernis.** Faculte des sciences et de la technologie: Departement de genie des procedes, République Algérienne Démocratique et Populaire, 2014. Disponível em: <<http://dspace.univ-guelma.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/592/Final.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 jun 2020.

NASCIMENTO, H. **ANÁLISE DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE PINTURAS POLICROMADAS BARROCAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.** 2019. 41 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/33442>>. Acesso em: 18 ago. 2020.

NICOSIA, G. **Le vernis des apparence.** *CeROArt* [Online], 5/2010, Online desde 14 Abril 2010, Disponível em: <<http://journals.openedition.org/ceroart/1483>>. Acesso em: 19 nov. 2018.

PAIVA, R. Et al. Câmaras climáticas para o envelhecimento acelerado: ação de microambientes sobre bens culturais. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 189-194, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000100032&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 23 dez 2020.

PINTO, A. P. F; RODRIGUES, J. D. Stone consolidation: The role of treatment procedures. **Journal of Cultural Heritage**, 9(1). p.38-53. Mar 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>>. Acesso em: 22 nov 2019.

PROSPECTOR. **Laropal A 81.** 2017. Disponível em: <<https://www.ulprospector.com/pt/na/Coatings/Detail/479/23442/Laropal-A-81>>. Acesso em 20 jan.2019.

RICARDO, A. **São Jerónimo.** Porto, 2015. Disponível em:<<http://hdl.handle.net/10400.14/19507>>. Acesso em: 26 set. 2019.

RIZZO, M. M. **Obtenção de filme adsorvente de celulose/SBA-15 pra limpeza de superfícies policromadas em obras de arte.** 2015. 231 p. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-23092015-081250/publico/TeseCorrigidaMarciaMathiasRizzo.pdf>>. Acesso em: 3 jun 2020.

SAMET, Wendy (Comp.). **Painting Conservation Catalog:** Volume 1: Varnishes and surface coatings. The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Washington, D.C., 1998.

SERRATE, J. W. **Caracterização química de materiais pictóricos usados em escultura policromada – estudo de caso de uma escultura capixaba**. 2011. 119 f. Dissertação (Pós-graduação em Química)–Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

SILVA, A. R.; VERONEZI, A. M.; MANTOVANI, R. A.; ZOREL JUNIOR, H. E.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. **Identificação e quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tintas latex branca**. Ecl. Quím, São Paulo, v.25, p., 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100010>>. Acesso em: 14 mar 2020.

SILVA, S. **Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas**. 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/17555/000719678.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em 18 nov. 2019.

SMITH, G. D.; JOHNSON, R. **Strip ‘Teas’ - Solubility Data for the Removal (and Application) of Low Molecular Weight Synthetic Resins Used as Inpainting Media and Picture Varnishes**. WAAC Newsletter, v. 30, n. 1, 2008. Disponível em: <<http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn30/wn30-1/wn30-105.pdf>>. Acesso em: 17 jul 2020.

SMITHSONIAN MUSEUM CONSERVATION INSTITUTE. **Painting Varnishes**. Washington c2018. Disponível em: <https://www.si.edu/mci/english/learn_more/taking_care/painting_varnish.html>. Acesso em 20 nov. 2018.

TORINO, I. H. C. Relatório da intervenção em quatro peças arqueológicas em suporte de metal, provenientes da Vila Elza, Viamão-RS. **Cadernos do Leoparq**, v.14, n. 28, ISSN 2316-8412, 2017. Disponível em: <<https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/leparq/article/view/11510/7941>>. Acesso em: 12 abr 2020.

VALADARES, F. **A técnica de pintura encáustica ou sobre o processo de estar no presente**. In: Encontro Nacional Ecossistemas Estéticos. 22., 2013, Belém. Anais eletrônicos anpap, Belém, 2013. Disponível em: <<http://www.anpap.org.br/anais/2013/ANAIS/comites/pa/Fernanda%20Valadares%20anpap.pdf>>. Acesso em: 12 fev 2020.

VAN DER DOELEN, G. A.; BOON, J.J. Artificial ageing of varnish triterpenoids in solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 134. p. 45 – 57. 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00245-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00245-8)>. Acesso em: 12 jun 2020.

VINÇOTTE, A.; BEAUVOIT, E.; BOYARD, N. et al. Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation. **Herit Sci** 7, 42. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s40494-019-0283-9>>. Acesso em: 6 jun 2020.

ANEXO I



Mariana Diniz Ribeiro da Silva – Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar

QUESTIONÁRIO

IDENTIFICAÇÃO

Nome do Ateliê:
 Endereço do Ateliê:
 E-mail de contato do Ateliê:
 Data da fundação do Ateliê:
 Nome/Idade do Responsável pelo Ateliê:
 Nome/Idade do entrevistado:
 Data da entrevista:

PESQUISA

1. O responsável pelo ateliê tem formação na área de Conservação e Restauo em que nível?
 Graduação Pós-Graduação Outros cursos
2. O entrevistado tem formação na área de Conservação e Restauo em que nível?
 Graduação Pós-Graduação Outros cursos
3. Quais os suportes que são trabalhados pelo ateliê?
 Pinturas Esculturas Arte Contemporânea Documentos/Livros
4. Dentre as pinturas mais trabalhadas, estão:
 Pinturas a óleo Aquarelas Pastéis Têmperas Outros:
5. Quais os vernizes (antigos) mais encontrados nas obras trabalhadas pelo ateliê?
6. No caso do restauro de Pinturas, qual a intervenção mais executada?
 Remoção de vernizes Reentelamento Higienização Reintegração Cromática Desacidificação
 Outros:
7. No caso da remoção do verniz, quais são os critérios utilizados?
 amarelecimento Craquelês É um procedimento-padrão Outros:
8. Quais os vernizes mais utilizados pelo Ateliê no re-vernizamento da obra?
9. Quais as marcas mais utilizadas no re-vernizamento da obra?
10. Como os vernizes são preparados? Quais solventes são utilizados?
11. O Ateliê concorda em ceder ~20g de amostra dos vernizes mais utilizados para fins acadêmicos?
 Sim Não

AMOSTRA