



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

**CENTRO DE LETRAS E ARTES**

**ESCOLA DE BELAS ARTES**

**CURSO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO**

**LUISA MALIZIA ALVES**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA  
CONTROLADA DE REGALREZ 1094 E AVALIAÇÃO DE  
INIBIDORES DE FOTOOXIDAÇÃO**

**Rio de Janeiro**

**2022**

**LUISA MALIZIA ALVES**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA  
CONTROLADA DE REGALREZ 1094 E AVALIAÇÃO DE  
INIBIDORES DE FOTOOXIDAÇÃO**

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**

**2022**

### CIP - Catalogação na Publicação

Ae           Alves, Luisa Malizia  
              ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA CONTROLADA DE  
              REGALREZ 1094 E AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE  
              FOTOOXIDAÇÃO / Luisa Malizia Alves. -- Rio de  
              Janeiro, 2022.  
              45 f.

              Orientador: Daniel Lima Marques de Aguiar.  
              Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
              Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
              Belas Artes, Bacharel em Conservação e Restauração,  
              2022.

              1. Conservação . 2. Restauração . 3.  
              Fotodegradação. 4. Vernizes. I. Aguiar, Daniel Lima  
              Marques de, 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.

LUISA MALIZIA ALVES

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA  
CONTROLADA DE REGALREZ 1094 E AVALIAÇÃO DE  
INIBIDORES DE FOTOOXIDAÇÃO**

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.  
Orientador: Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar

Aprovada por (23/09/2022):



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



Profa. Dra. Priscila Tamiasso-Martinhon – IQ/UFRJ



Profa. Dra. Neuvânia Curty Ghetti – EBA/UFRJ

À minha mãe, Angela.

À minha avó, Luiza.

À minha tia, Virgínia.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar, pela confiança e incentivo durante todos esses anos. Agradeço também pelo curso que lecionou na Semana da Química de 2016, que mudou totalmente a minha vida.

Agradeço principalmente à minha mãe, Angela, por tudo que fez e faz por mim.

À minha avó, Luiza, e aos meus tios, Virgínia e Tutu, por toda a influência positiva durante toda a minha vida e por participarem sempre da minha criação.

À família Malizia como um todo, pelo gênio italiano, cultura e elegância que se fizeram presente em todas as minhas escolhas.

Ao meu pai, Marcelo, pela arte que corre no meu sangue.

Aos colegas e professores, que foram tão importantes durante esses anos.

À professora Milena Barbosa Barreto, pela elaboração da Figura 2 e pelas explicações referentes a ela.

À Prof. Dra. Tuane Vieira e toda a equipe do Ciência Incrível, pela época mais divertida da minha graduação.

Ao Instituto Federal do Rio de Janeiro, por todos os altos e baixos e idas e vindas e pelo FTIR.

À FAPERJ pela bolsa de iniciação tecnológica que permitiu essa pesquisa.

À UFRJ pelos anos de graduação.

## RESUMO

O Regalrez 1094 é uma resina de baixo peso molecular utilizada como verniz de pinturas. Trata-se de uma resina hidrocarbônica sólida e transparente formada por oligômeros de estireno e  $\alpha$ -metil-estireno. Uma característica importante da resina é sua alta estabilidade frente a oxidações induzidas por fótons que podem provocar alterações cromáticas, de solubilidade e de plasticidade. Nesse cenário, uma estratégia interessante para a manutenção da higidez estrutural dos vernizes diz respeito à utilização de substâncias que atuem de duas formas: (i) interagindo preferencialmente com os fótons e (ii) estabilizando radicais eventualmente formados. Esses aditivos são e chamados de inibidores de fotooxidação, embora tenham mecanismos distintos de evitar a degradação dos vernizes. Classicamente, Regalrez 1094 é utilizado em conjunto com Tinuvin 292, uma amina impedida estabilizadora de luz - HALS, do inglês *Hindered Amine Light Stabilizer*. Nesse contexto, a busca por substâncias que pudessem atuar simultaneamente como absorvedores de fótons e estabilizadores de radicais poderia ser uma grande contribuição para a área de conservação e restauração de pinturas. O primeiro passo do trabalho foi realizar uma pesquisa de campo no âmbito do Rio de Janeiro para mapear os tipos de lâmpadas utilizadas em museus cariocas. Simultaneamente, foi feito um estudo prospectivo sobre potenciais inibidores de fotooxidação sintéticos com provável mecanismo *dual*. Os experimentos foram realizados a partir filmes finos de Regalrez 1094 depositados sob lâminas de vidro e o envelhecimento acelerado foi conduzido através da irradiação dos filmes finos por diferentes tipos de lâmpadas e o envelhecimento foi acompanhado através das absorções típicas de carbonilas ( $\nu_{C=O} \sim 1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) na espectroscopia de infravermelho médio (FTIR). Dentre os potenciais inibidores de fotooxidação com mecanismo dual, destacam-se os nitroimidazóis, (e.g. metronizadol) que, diferente do Tinuvin 292, devem atuar simultaneamente como absorvedores de fótons e estabilizadores de radicais. Os espectros evidenciaram uma cinética de envelhecimento bastante lenta do Regalrez 1094, consideradas as diferentes temperaturas e luminâncias. Adicionalmente, também ficou evidente a eficiência do Tinuvin 292 e a ação fotoinibidora do metronidazol, ainda que com baixa eficiência.

**Palavras chaves:** Conservação-Restauração; Fotodegradação; Vernizes.

## ABSTRACT

Regalrez 1094 is a low molecular weight resin, initially developed to be an adhesive, but now used as a paint varnish. Formally, it is a solid and transparent hydrocarbon resin formed by styrene and  $\alpha$ -methyl-styrene oligomers. An important characteristic of this resin is, precisely, its high stability against photon-induced oxidations, which could start chromatic, solubility and plasticity shifts. In this context, an interesting strategy for the maintenance of the structural soundness of varnishes concerns the use of substances that act in two ways: (i) preferentially interacting with photons and (ii) stabilizing eventually formed radicals. These additives are generically called photooxidation inhibitors, although they have different mechanisms to prevent the degradation of varnishes. Classically Regalrez 1094 is used in conjunction with Tinuvin 292, a Hindered Amine Light Stabilizer (HALS). In this context, the search for substances that could act, simultaneously, as photon absorbers and radical stabilizers could be a great contribution to the painting conservation and restoration area. This work deals with the study of the controlled degradation of Regalrez 1094 through the irradiation of different types of lamps and the evaluation of photooxidation inhibitors (Tinuvin 292 and metronidazole). The first step of the work was to carry out field research in Rio de Janeiro (Brazil) to map the types of lamps used in Rio's museums. Simultaneously, a prospective study was carried out on potential synthetic photooxidation inhibitors with a probable dual mechanism. The experiments were carried out using thin films of Regalrez 1094 deposited on microscope glass slides (inert,  $S_{SE} = 0 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Accelerated aging was carried out by irradiating the thin films with different types of lamps and the aging was monitored through the typical carbonyl ( $\nu_{C=O} \sim 1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) in the mid-infrared spectroscopy (FTIR). Field studies showed the type of light irradiation in museums, with a predominance of LED lamps. Among the potential photooxidation inhibitors with dual mechanism, nitroimidazoles (e.g. metronidazole) stand out, which, unlike Tinuvin 292, must act simultaneously as photon absorbers and radical stabilizers. The mid-infrared spectra showed a very slow aging kinetics of Regalrez 1094, considering different temperatures and luminances. Additionally, the efficiency of Tinuvin 292 and the action of metronidazole were also evident, low efficiency.

**Keywords:** Conservation-Restoration; Photodegradation; Varnish.



**Parte dos resultados obtidos nesse trabalho de conclusão de curso foi apresentada nos seguintes congressos e publicações acadêmicas:**

1. 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 Inibição com Mecanismo Dual.” Congresso Online Nacional de Química (2019)
2. Alves, LM, Silva, MRD, Vieira DPP, Aguiar, DLM. “Estudo da Viabilidade do uso de Nitroimidazóis como Agentes de Inibição da Fotooxidação de Resinas de Pinturas.” 10a Semana de Integração Acadêmica da UFRJ (2019)
3. Alves, LM, Silva, MRD, Vieira DPP, Aguiar, DLM. “Estudo da Degradação Fotooxidativa controlada de Regalrez 1094 e Avaliação de Inibidores de Fotooxidação.” V Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro (2019)
4. Alves, LM, Silva, MRD, Vieira DPP, Aguiar, DLM. “Estudo da Degradação Controlada de Resinas Usados como Vernizes em Obras de Arte: a Busca por Inibidores de Fototoxidação com Mecanismo Dual” Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química 3, Editora Atena, 2020. DOI:10.22533/at.ed.0222022063.
5. Alves, LM, Silva, MRD, Vieira DPP, Aguiar, DLM. “Studies on the Controlled Photodegradation of Regalrez 1094 Resin and its Inhibitors” IIC Edinburgh Congress 2020
6. Alves, LM, Silva, Aguiar, DLM. “FTIR e a Conservação de Bens Culturais: os Métodos Mais Utilizados por Conservadores e Restauradores” XLII Jornada Giulio Massarini de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural (JICTAC 2020)
7. Alves, LM, Aguiar, DLM. “Divulgação Científica no Campo das Artes: O Caso da Espectroscopia de Infravermelho Médio.” 11a Semana de Integração Acadêmica da UFRJ (2022)

## Lista de Figuras

Figura 1 -	Estrutura do Regalrez 1094	18
Figura 2 -	Proposta inicial do mecanismo de fotodegradação do monômero de Regalrez 1094	20
Figura 3 -	Estrutura química do (A) Tinuvin 479 e (B) Tinuvin 1130	22
Figura 4 -	Estrutura química da 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (A) e do Tinuvin 292 (B)	22
Figura 5 -	Diagrama ilustrativo do efeito do aumento da conjugação na energia dos orbitais HOMO e LUMO	23
Figura 6 -	Ciclo de Denisov	24
Figura 7 -	Estrutura química do metronidazol	26
Figura 8 -	Conjunto de espectros de FTIR das amostras frescas. Tinuvin 292 (TNV), metronidazol (MET), Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + metronidazol (RGZ+MET). As amostras TNV e MET foram feitas por FTIR/ATR	36
Figura 9 -	Conjunto de espectros de FTIR das amostras degradadas pela radiação incandescente por 820h. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET)	37
Figura 10 -	Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela radiação incandescente. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET)	38
Figura 11 -	Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela radiação LED. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET)	39
Figura 12 -	Conjunto de espectros de FTIR das amostras degradadas pela radiação UV por 820h. Regalrez 10% (RGZ), Regalrez 10% + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 10% + Metronidazol (RGZ+MET)	39
Figura 13 -	Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela radiação UV. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET)	40

Figura 14 - Conjunto de espectros de FTIR das amostras degradadas pela 41  
radiação UV (C2-1460h e C3-2260h). Regalrez 1094 + Tinuvin  
292 (RGZ + TNV)

## Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Luminância (Lux) x Tempo (min)	34
Gráfico 2 – Temperatura (°C) x Tempo (min).	35

## Lista de Abreviaturas

UVLS	Ultraviolet Light stabilizer
HALS	Hindered Amine Light Stabilizer
Cy	Ciclohexil
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
TEMPO	2,2,6,6-(Tetrametilpiperidina-1-yl)oxil
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
RGZ	Regalrez 1094
TNV	Tinuvin
MET	Metronidazol
MDF	Medium Density Fiberboard
MNBA	Museu Nacional de Belas Artes
CCJF	Centro Cultural da Justiça Federal
CCC	Centro Cultural dos Correios
FTIR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>A Família Regalrez</b>	<b>18</b>
2.1.1	Regalrez 1094	19
2.1.2	Mecanismo de degradação radicalar	19
<b>2.2</b>	<b>Os inibidores de fotooxidação</b>	<b>21</b>
2.2.1	Fotoprotetores UVLS	22
2.2.2	Fotoprotetores HALS	24
2.2.3	Mecanismo Dual	24
<b>2.3</b>	<b>Degradação controlada</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>28</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>28</b>
<b>3.3</b>	<b>Objetivos colaterais</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Pesquisa de campo</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Escolha do nitroimidazol</b>	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Preparação das amostras</b>	<b>29</b>
<b>4.4</b>	<b>Construção das câmaras de envelhecimento acelerado</b>	<b>29</b>
<b>4.5</b>	<b>Experimentos de degradação controlada</b>	<b>30</b>
<b>4.6</b>	<b>Monitoramento dos experimentos de degradação controlada</b>	<b>30</b>
4.6.1	Luminância	30
4.6.2	Temperatura	30
4.6.3	Espectro de infravermelho médio	31
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
<b>5.1</b>	<b>Sondagem da iluminação dos museus</b>	<b>32</b>
<b>5.2</b>	<b>Determinação do nitroimidazol</b>	<b>32</b>
<b>5.3</b>	<b>Testes de solubilidade</b>	<b>32</b>
<b>5.4</b>	<b>Monitoramento de condições</b>	<b>33</b>
5.4.1	Luminância	33
5.4.2	Temperatura	34

5.4.3	Amostras frescas	35
5.4.4	Irradiação incandescente	36
5.4.5	Irradiação LED	38
5.4.6	Irradiação UV	39
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Embora nem todas as pinturas sejam envernizadas, os vernizes, quando aplicados, têm a intenção de proteger a camada pictórica, principalmente, além de possuírem uma função ótica muito bem definida e associada, prioritariamente, ao brilho e à saturação das cores (DE LA RIE, 1987). Quimicamente, os vernizes são definidos como polímeros (ou oligômeros) de alta ou de baixa massa molecular, de forma que essa característica impacta diretamente em uma série de propriedades que afetam diretamente a sua performance ótica. Por outro lado, a natureza química das ligações encontradas nos vernizes viabiliza que essas moléculas sofram algumas agressões do ambiente, sobretudo em relação à fotooxidação. A degradação dos vernizes é, portanto, resultado de uma combinação entre suas características intrínsecas e as condições ambientais extrínsecas.

Em amplo aspecto, os vernizes podem ser classificados através de seus parâmetros óticos e/ou químicos. Dessa forma, vernizes feitos de resinas naturais, como o Dammar, são conhecidos por sua maior qualidade estética, porém oxidam-se rapidamente. Por sua vez, um verniz sintético, como o Regalrez 1094, oferece uma maior resistência às degradações oxidativas, embora não forneça um desempenho visual similar ao de resinas naturais. Logo, a troca por um verniz de alto desempenho protetivo é feita, quase sempre, às custas de seu desempenho ótico (DE LA RIE; MCGLINCHEY, 1990).

Ciente de que vernizes naturais e sintéticos não são perfeitamente intercambiáveis, a compreensão e o controle dos processos oxidativos emergem como um aspecto central da conservação de pinturas e deste trabalho. Em linhas gerais, quando um filme fino de verniz é atingido por fótons de energia superior à região do visível, são gerados radicais que, por sua vez, iniciam reações de difícil controle, que propõem, em último caso, a remoção do verniz (NIKAFSHAR et al., 2017).

O campo da conservação e da restauração de bens patrimoniais faz uso de algumas estratégias para evitar ou desacelerar o envelhecimento desses vernizes. A primeira trata do controle do ambiente e da conservação preventiva em si – aspectos relacionados à iluminação (incidência de fótons) das obras. A segunda faz uso de aditivos químicos (inibidores de fotooxidação) que são capazes de mitigar as alterações químicas induzidas pela radiação eletromagnética de maior energia. Em



amplo aspecto, os mecanismos envolvidos na inibição da fotooxidação de vernizes acontecem de duas formas: no primeiro caso, o inibidor de fotooxidação se degrada preferencialmente durante a irradiação, salvaguardando a estrutura do verniz. Esse tipo de inibidor é chamado de UVLS – do inglês *Ultraviolet Light Stabilizer*. Em uma segunda hipótese, o inibidor estabiliza o radical já formado na superfície pictórica, de forma que esse mecanismo de ação é representado por um grupo de substâncias aminadas e conhecidas como HALS – do inglês *Hindered Amine Light Stabilizers* (STEP et al., 1994). De fato, por conta da sua natureza química, os UVLS mais eficientes são substâncias levemente amareladas que não são utilizadas no campo da conservação/restauração, ao passo que HALS são amplamente utilizados – e.g. Tinuvin 292. Encontrar uma substância com mecanismo dual – degradando-se preferencialmente e simultaneamente estabilizando o radical – surge como ponto central deste trabalho, e a partir de uma pesquisa extensa da literatura, a família de fármacos chamada nitroimidazóis mostrou provável atividade dual e foi incluída nesta pesquisa.

Nesse contexto, a utilização de metodologias de investigação da estrutura interna da matéria emerge como uma forma de caracterizar a fotooxidação desses polímeros – e.g. a espectroscopia de infravermelho médio, popularmente conhecida como FTIR – do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Essa técnica explora as absorções típicas de grupos funcionais nessa região do espectro eletromagnético, permitindo que se observe modificações/lesões moleculares. Além disso, o equipamento é portátil, o que diminui a necessidade de se transportar obras de alto valor e/ou grandes formatos, bem como o gasto com custeio de seguro e transporte, além de ser uma técnica não-invasiva e, em alguns módulos, de não-contato.

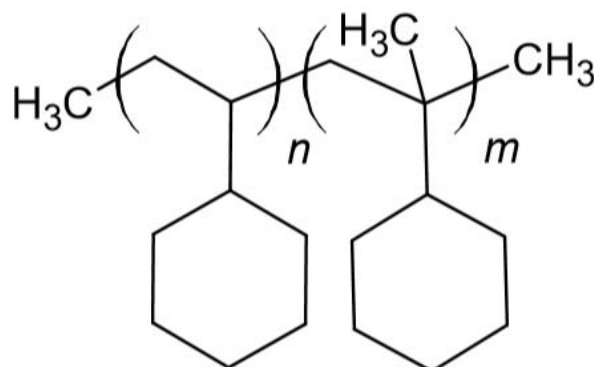
A compreensão e o controle dos processos oxidativos das resinas são parte de uma estratégia central da conservação de pinturas. A proposta desse trabalho, portanto, é avaliar o comportamento da resina sintética Regalrez 1094 frente à degradação e realizar uma primeira abordagem acerca da utilização de derivados de nitroimidazóis como um potencial inibidor de fotooxidação com mecanismo dual.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 A família Regalrez

O nome Regalrez<sup>TM</sup> refere-se a uma família de resinas sintéticas hidrocarbônicas feitas a partir da hidrogenação de resinas aromáticas. Os aspectos estruturais da família, como baixo índice ou ausência de insaturações (elétrons  $\pi$ ) e de grupos oxigenados/nitrogenados (elétrons  $n$ ), fazem com que elas sejam incolores e estáveis. Em termos da sua utilização, as resinas da família Regalrez<sup>TM</sup> são extremamente versáteis, com aplicações diversas, inclusive no campo das artes plásticas/visuais. A nomenclatura das resinas é formada por um número de quatro algarismos (e.g. Regalrez 1094), no qual o primeiro denota o grau de hidrogenação e os outros três a temperatura de amolecimento. As resinas com numeração iniciadas por 1 são totalmente hidrogenadas (alcanos) enquanto as iniciadas por 3 e 6 são parcialmente hidrogenadas, aromáticas. Desta forma, Regalrez 1094 (Figura 1) é uma resina totalmente hidrogenada, na qual a temperatura de amolecimento é 94°C (STONER; RUSHFIELD, 2012). No âmbito da conservação e da restauração, o uso das resinas da família Regalrez<sup>TM</sup> foi inicialmente proposto de René de la Rie e Christopher McGlinchey (DE LA RIE; MCGLINCHEY, 1990), sendo o Regalrez 1094 e o Regalrez 1126 as mais utilizadas por conservadores e restauradores (PIENA, 2001).

Figura 1 – Estrutura do Regalrez 1094.



Fonte: elaborada pela autora, 2019.

### 2.1.1 Regalrez 1094

O Regalrez 1094 possui relativo baixo peso molecular (<1kDa), e seu alto grau de hidrogenação faz com que essa resina tenha seu uso principal para processos de conservação/restauração de pinturas. Outros membros da família Regalrez™ foram avaliados, mas em função das suas TA/TG, foram considerados inadequados à aplicação como vernizes de pinturas (STONER; RUSHFIELD, 2012).

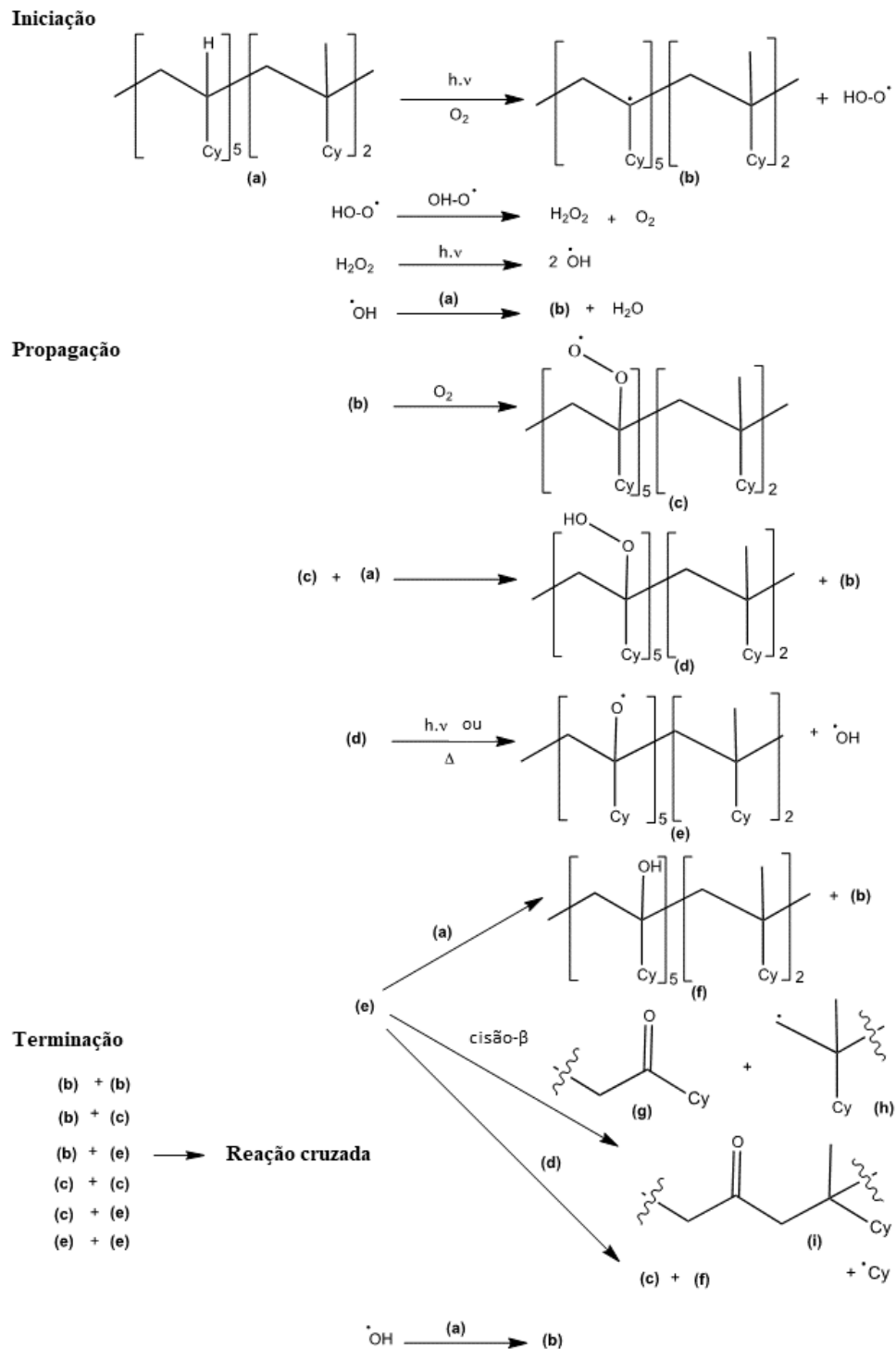
De forma geral, resinas naturais (e.g. Damar e Mastic) possuem baixo peso molecular, o que implica diretamente o seu desempenho ótico: índice de refração, saturação cor, brilho e capacidade de nivelamento (BERNS; DE LA RIE, 2003). Dessa forma, o peso molecular comparável de Regalrez 1094 e das resinas naturais as fazem possuir características similares, mesmo sendo quimicamente distintas (DE LA RIE, 1987). Porém, diferente das resinas naturais, a cinética de degradação de Regalrez 1094 é mais lenta por conta da sua estrutura alifática. Exemplo disso é que a resina tem dificuldade para sofrer oxidações, o que implica menor alterações cromáticas e de solubilidade (LAWMAN, 2011). No campo da conservação e da restauração, a utilização de Regalrez 1094 é, quase sempre, feita com a combinação de dois aditivos: um elastômero termoplástico e um inibidor de fotooxidação (Tinuvin 292). *Per se*, o uso dos aditivos promove incremento em duas propriedades dos vernizes: (i) o coeficiente de dilatação superficial, que resulta em um menor craquelamento da pintura e (ii) a fotoproteção do verniz, que diminui a variação dos parâmetros de solubilidade de Hansen,  $\Delta\delta_d$ ,  $\Delta\delta_h$  e  $\Delta\delta_p$  (PIENA, 2001). Análogo ao que acontece com a família de resinas Regalrez™, a família de fotoprotetores Tinuvin™ também compreende uma série de substâncias, com aplicações, estruturas químicas e mecanismos de ação diferentes.

### 2.1.2 Mecanismo de degradação

Como Regalrez 1094 é um alcano, as primeiras transições típicas que podem ocorrer são direcionadas às suas ligações simples ( $\sigma$ ) - homólise de ligações C-C e C-H (NIKAFSHAR et al, 2017). No entanto, levando em consideração uma atmosfera oxidativa e um ambiente iluminado, a degradação do polímero não ocorre sem a participação de oxigênio ( $O_2$ ) e de fótons ( $\gamma$ ). Logo, a degradação do Regalrez 1094 pode ser descrita como uma fotooxidação. Assim, após a reação com o oxigênio, o

Regalrez 1094 pode apresentar diferentes transições eletrônicas devido aos elétrons, principalmente dos orbitais ' $n$ ' e ' $\pi/\pi^*$ '. Uma breve proposta da fotooxidação do Regalrez 1094 está representada na Figura 2.

Figura 2 – Proposta inicial do mecanismo de fotodegradação do monômero de Regalrez 1094.



O mecanismo proposto é amplamente sustentado por outros descritos na literatura e prevê três momentos distintos: iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação, dentro de uma atmosfera oxidativa, impurezas intermoleculares absorventes de luz podem produzir radicais sob irradiação UV/VIS (RABEK, 1995) e gerar o radical alquila 2b e o radical hidroperoxil (HO-O•) (Figura 2). O radical hidroperoxil pode reagir consigo mesmo para produzir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que sofre fotólise, gerando o radical hidroxila (•OH). *Per se*, o radical hidroxila também poderia reagir com Regalrez 1094 (2a) para formar o radical 2b novamente, criando uma reação em cadeia envolvendo espécies reativas de oxigênio (ERO). (RABEK, 1995).

A segunda etapa é a propagação, e essa ocorre entre os radicais alquila do Regalrez 1094 e o oxigênio para produzir os radicais oxil e peroxila. *Stricto sensu*, o oxigênio reage com o radical alquila 2b para formar o radical alquilperoxila 2c, que poderia reagir com uma molécula de Regalrez 1094 (2a) para gerar o hidroperóxido de Regalrez (2d) e o radical alquila (2b). Yousif & Haddad (2013) relatam que os radicais alquilperoxila (2c) são espécies eletrofílicas seletivas, abstraindo o 3° hidrogênio em preferência ao 2° ou 1°. Da mesma forma que ocorre com o hidroperóxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na etapa de iniciação, o hidroperóxido de Regalrez (2d) sofre fotólise para gerar o radical oxiradical (2e) e o radical hidroxila (•OH). Existem várias vias de reação para o oxiradical 2e, alguns exemplos foram descritos na Figura 2.

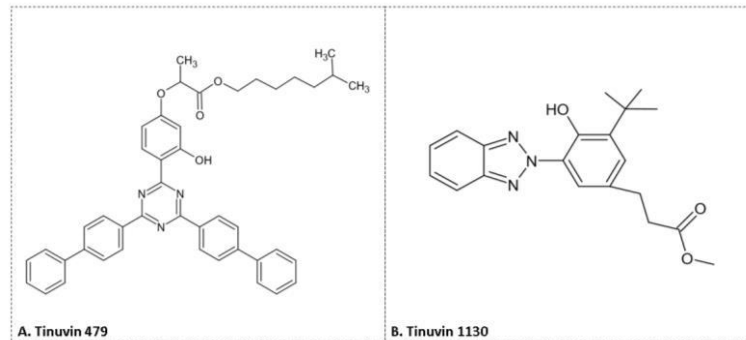
Por fim, a última etapa do processo de fotodegradação pode ser descrita pela recombinação molecular dos radicais alquila para gerar produtos inativos, o que leva a alterações mecânicas e de solubilidade no filme de Regalrez 1094. Esses produtos são dependentes da pressão do oxigênio. Assim, quando essa está alta, a terminação segue a reação entre 2a e 2c quase totalmente. Em baixa pressão de oxigênio, outras reações de terminação ocorrem em certo grau e formam ligações cruzadas com radicais peroxila (YOUSIF; HADDAD, 2013).

## 2.2 Os inibidores de fotooxidação

Em termos do seus mecanismos de ação, a família fotoprotetores Tinuvin™ atua de duas maneiras fundamentais: A primeira, ocorre através de derivados aromáticos, benzotriazólicos (e.g. Tinuvin1130) e triazínicos (e.g. Tinuvin 479), que

absorvem fótons em preferência à própria resina. Esse tipo de inibidor de fotooxidação é chamado de *Ultraviolet Light Stabilizer* (UVLS) (Kucuk et al, 2018)

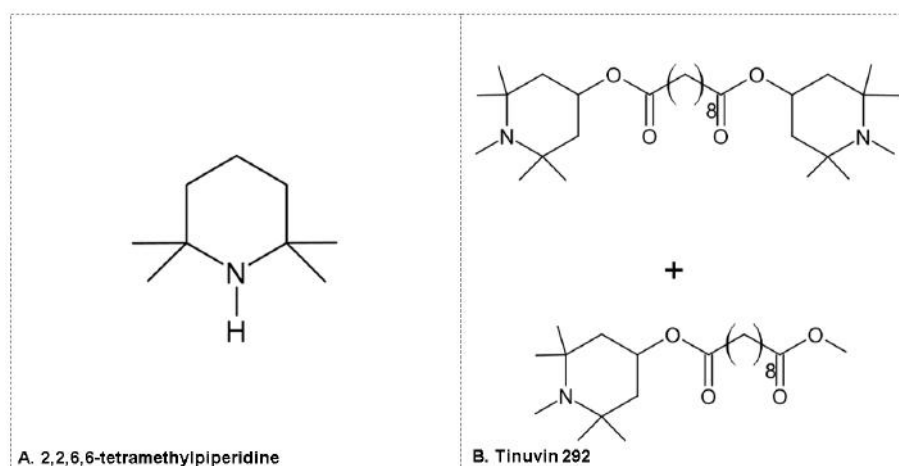
Figura 3 – Estrutura química do (A) Tinuvin 479 e (B) Tinuvin 1130.



Fonte: elaborada pela autora, 2019.

O segundo mecanismo está relacionado à estabilização do radical eventualmente formado na superfície pictórica, através um grupo de substâncias aminadas e derivadas da 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Figura 4a). Esse tipo de inibidor de fotooxidação é chamado de *Hindered Amine Light Stabilizers* (HALS) (Step et al, 1994). Comercialmente, são disponíveis fotoprotetores HALS (e.g. Tinuvin 292, Figura 4b), UVLS (e.g. Tinuvin 1130, Figura 3b) e também uma mistura de ambos, em proporções não especificadas.

Figura 4 – Estrutura química da 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (A) e do Tinuvin 292 (B).

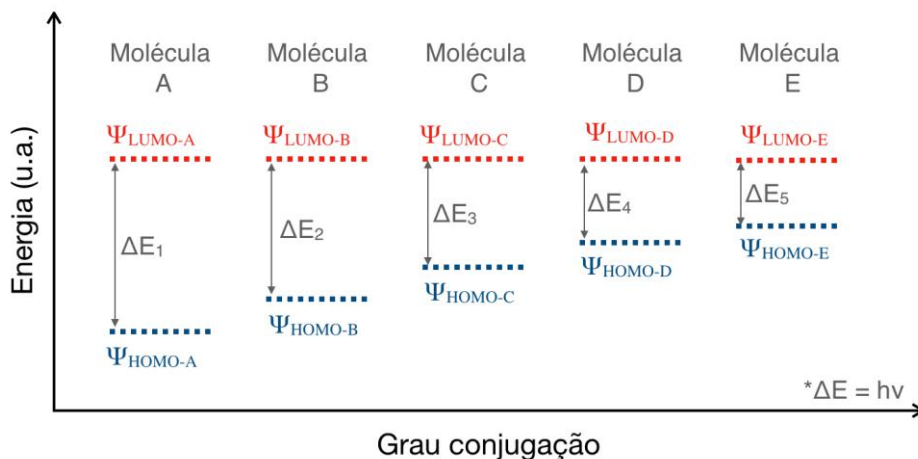


Fonte: elaborada pela autora, 2019.

### 2.2.1 Fotoprotetores UVLS

Embora fotoprotetores do tipo UVLS sejam amplamente empregados na indústria - e.g. automóveis (NIKAFSHAR et al, 2017) a literatura não relata o uso destas substâncias no campo da conservação e restauração. Os inibidores de fotooxidação que atuam pelo mecanismo UVLS possuem estruturas químicas com sistemas  $\pi$  estendidos. Isso significa que a diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre os orbitais moleculares HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é relativamente pequena (ABBAZ et al, 2018). Conforme ilustrado na Figura 5, uma consequência direta e necessária do aumento da conjugação diz respeito ao aumento de energia HOMO e à diminuição da energia necessária para transição eletrônica  $\Psi_{HOMO} \rightarrow \Psi_{LUMO}$ .

Figura 5 – Diagrama ilustrativo do efeito do aumento da conjugação na energia dos orbitais HOMO e LUMO.



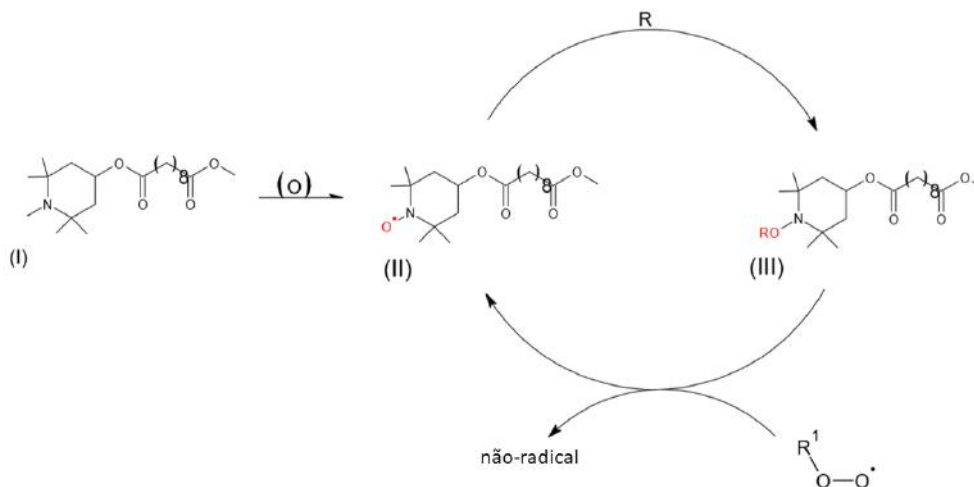
Fonte: elaborada por Daniel Lima Marques de Aguiar, 2019.

Em outras palavras, moléculas com maior nível de conjugação movem suas absorções para frequências mais baixas ( $\nu$ )/comprimentos de onda maiores ( $\lambda$ ). Por exemplo, enquanto o etileno ( $H_2C=CH_2$ ) absorve a 180nm, a molécula de  $\beta$ -caroteno, com suas 11 ligações duplas conjugadas, absorve a 450nm, ou seja, o etileno é incolor, mas o  $\beta$ -caroteno não. *Per se*, isso significa que as moléculas UVLS mais potentes tendem a ter cor amarelo pálido, segundo a ficha técnica da Hunan Chemical BV, portanto, inadequadas para uso como aditivos de vernizes de pinturas. Além disso, UVLS degradam-se, preferencialmente, com o aparecimento de novas insaturações, funções oxigenadas e, conseqüentemente, alterações cromáticas (ABBAZ, 2018) (KRAUKLIS, 2018).

### 2.2.2 Fotoprotetores HALS

Dentre compostos HALS da família Tinuvin™, o 292 (Figura 4B) é amplamente empregado em processos de conservação e restauração de pinturas (LAWMAN, 2011) e, conseqüentemente, o de maior interesse para essa monografia. *Stricto sensu*, o mecanismo de ação dos fotoprotetores deste tipo estão relacionados à estabilização de radicais via formação de um nitróxido estável e derivados do 2,2,6,6-(Tetrametilpiperidina-1-yl)oxil *a.k.a.* TEMPO (Figura 6) (GIJSMAN, 1993). Esse nitróxido é responsável por “sequestrar” o radical alquila, gerado a partir da fotodegradação, formando uma alquiloxiâmina que, por sua vez, “sequestra” um radical peroxila, regenerando o nitróxido e formando um produto sem elétrons desemparelhados. O mecanismo de caráter cíclico é conhecido como ciclo de Denisov (HODGSON, 2010).

Figura 6 – Ciclo de Denisov



Fonte: elaborada pela autora, 2019.

É mais comum que fotoprotetores da categoria HALS sejam utilizados por conservadores-restauradores, por serem uma estratégia viável, de baixo custo e de alta eficiência no campo da conservação e da restauração de pinturas. O HALS mais amplamente utilizado nesse campo é o Tinuvin 292.

### 2.2.3 Mecanismo Dual



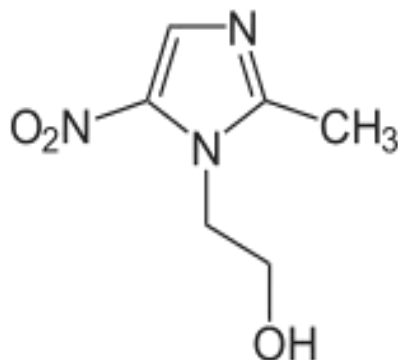
Em uma análise fria, fotoprotetores do tipo UVLS e HALS atuam em diferentes etapas da degradação dos vernizes. Enquanto as HALS, através do ciclo de Denisov, inibem a etapa de propagação de radicais, o UVLS age na supressão da etapa de iniciação das espécies radicalares. Desse modo, ambos podem, por definição, ter ação sinérgica na fotoproteção de vernizes. De fato, a indústria possui preparações comerciais que são, na verdade, a mistura de fotoprotetores UVLS e HALS, entretanto, em função do potencial cromóforo dos UVLS, essa não é uma solução viável para a conservação e restauração de pinturas. De fato, tanto a eficiência dos UVLS quanto o seu potencial cromóforo estão intrinsecamente relacionados à conjugação das olefinas em sistemas  $\pi$  estendidos. Em consequência, o desenvolvimento de UVLS completamente incolores implicaria em fotoprotetores menos eficientes. A solução para o âmbito da conservação-restauração de pinturas, deste modo, parece estar ligado à existência de uma única molécula que tenha capacidade de inibir, simultaneamente, a etapa de iniciação (UVLS) e propagação (HALS) da fotodegradação dos vernizes – Fotoprotetores de ação *dual*.

Idealmente, um novo inibidor dual deveria ser incolor – para que pudesse ser usado como fotoprotetor de verniz de pinturas, mas capaz de absorver na região do ultravioleta, de modo que impedisse a deflagração da etapa de iniciação na degradação dos vernizes. Em adição, o inibidor deveria ser capaz de sequestrar radicais.

A classe dos nitroimidazóis foi descoberta em 1955, após cientistas franceses do grupo Rhône-Poulenc descreverem sua atividade antibactericida contra *Trichomonas vaginalis* (MORET et al, 2010). Desde então, vários nitroimidazóis foram sintetizados e avaliados pela indústria farmacêutica.

Derivados nitroimidazóis são substâncias aromáticas com comprovada atividade antioxidante no ensaio de DPPH - 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (OLENDER, 2009) e com alguns membros, como o metronidazol (Figura 7), que apresentam absorções na faixa de 200-400nm (DAS; DHUA, 2014). Em outras palavras, a classe de substâncias apresenta viabilidade no “manejo” de radicais e também é capaz de absorver fótons mais energéticos ( $\lambda < 380$  nm). Dessa forma, derivados nitroimidazóis, especialmente o metronidazol, são potencialmente interessantes pois atuariam a partir de um mecanismo dual.

Figura 7 – Estrutura química do metronidazol.



Fonte: elaborada pela autora, 2019.

### 2.3 Degradação controlada

Em linhas gerais, o envelhecimento fotoinduzido de vernizes pode ser compreendido como o aparecimento de insaturações, funções oxigenadas e, por fim, de ligações cruzadas entre as cadeias de polímeros, alterando as características físicas e químicas destes (NIKAFSHAR et al., 2017). Dessa forma, a caracterização de insaturações e das espécies oxigenadas na superfície das pinturas é uma questão-chave na compreensão dos danos acumulados ao longo do tempo.

No âmbito da caracterização de substâncias orgânicas, a espectroscopia na região do infravermelho médio apresenta-se como uma técnica analítica ideal, uma vez que é capaz de analisar as variações de grupos funcionais da superfície das pinturas e, dessa forma, avaliar o estado de conservação dessas obras.

Nesta monografia, a espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) foi utilizada para monitorar as fotooxidações induzidas por três diferentes fontes luminosas (lâmpadas de LED, incandescente e de ultravioleta) e para comparar a eficiência de inibição do metronidazol ao Tinuvin 292, uma HALS clássica usada na conservação e na restauração de pinturas.

Em termos gerais, os ensaios de degradação controlada direcionam-se para a agressão de filmes de Regalrez 1094 a partir de fontes diferentes de radiação e/ou do aumento da temperatura do sistema. As fontes luminosas mais comumente utilizadas são as lâmpadas incandescentes, fluorescentes e LED. Já para a degradação controlada, a lâmpada mais utilizada é a UV.

As lâmpadas incandescentes com filamento de tungstênio produzem altas temperaturas ( $\sim 51^{\circ}\text{C}$ ) além da energia luminosa, e sua utilização e venda foi proibida em julho de 2016, por sua baixa eficiência e grande gasto de energia. Em contrapartida, lâmpadas fluorescentes, que funcionam a partir da ionização de gases, são mais eficientes pois emitem mais energia em forma de luz, já que não emitem calor. Contemporaneamente, as lâmpadas fluorescentes têm sido substituídas por lâmpadas LED, que são ainda mais eficientes e econômicas, evidenciado também no trabalho de conclusão de curso “Avaliação da Degradação Foto-oxidativa de Vernizes Induzida por Diferentes Tipos de Lâmpada” da discente Mariana Diniz Ribeiro da Silva (2021) .

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo principal**

Sondar a natureza química das reações de termo e fotooxidações que acontecem na resina Regalrez 1094 e investigar o uso do metronidazol como um potencial inibidor de fotooxidação dual a partir da comparação de espectros de FTIR.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Investigar o uso do metronidazol como um potencial inibidor de fotooxidação dual;
- Investigar a fotooxidação do Regalrez 1094 a partir do envelhecimento controlado;
- Coletar espectros de FTIR de diversas amostras envelhecidas em diferentes condições;
- Comparar os espectros de FTIR.

#### **3.3 *Objetivos colaterais***

- Fomentar a pesquisa de novos inibidores de fotooxidação no estado do Rio de Janeiro.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Pesquisa de Campo**

Foi realizada uma pesquisa de campo para determinar qual o tipo de iluminação mais comum em museus cariocas. A pesquisa ocorreu em junho/2019, nas instituições listadas abaixo:

- Museu Nacional de Belas Artes (MNBA)
- Centro Cultural da Justiça Federal (CCJF)
- Centro Cultural dos Correios (CCC)

### **4.2 Escolha do nitroimidazol**

Foi feita uma pesquisa bibliográfica exaustiva em artigos científicos da área de química e no mercado brasileiro de química fina para determinar o nitroimidazol com maior potencial de atividade fotoprotetora e que fosse incolor, quimicamente puro e de baixo custo.

### **4.3 Preparação das amostras.**

As amostras foram preparadas a partir de dispersões 10% de Regalrez 1094 e 6mM de inibidor de fotooxidação (Tinuvín 292 e o nitroimidazol de interesse). Em linha, foram feitos testes de solubilidade em diferentes temperaturas (ambiente, 40°C, 50°C e 60°C) para que todas as substâncias estivessem corretamente dispersas/solubilizadas. As dispersões adequadas foram aplicadas sobre lâminas de vidro (7,5x2,5cm) e a polimerização aconteceu em temperatura e iluminação ambiente. Todos os insumos sólidos foram pesados em balança analítica. Volumes menores que 1mL foram transferidos com o auxílio de um pipetador automático.

### **4.4 Construção das câmaras de envelhecimento acelerado**

Foram construídas 3 câmaras utilizando MDF (Caixa – 6 mm e tampa – 3 mm de espessura), possuindo 30cm x 30cm x 30cm cada uma. Nas caixas foram feitas

instalações elétricas para ligamento das lâmpadas, com fio, tomada e bocal de cerâmica para lâmpadas comuns. Para cada câmara foi utilizado um tipo de lâmpada diferente. Estas foram:

- 1 Lâmpada incandescente 150W. Marca: GE; Potência: 150W; Tensão: 127V; Fluxo Luminoso: 2.505 lumens;
- 1 Lâmpada de LED 17W - equivalente à 120W. Marca: Ourolux; Modelo: Alta Potência; Potência: 17W; Tensão: Bivolt; Temperatura de cor: 6500k; Fluxo Luminoso: 1800 Lumens;
- 1 Lâmpada de UV 13W. Marca: GMY; Modelo: 13W pl Eletrônica; Potência: 13W; Tensão: Bivolt; Radiação: 253.7 nm.

#### **4.5 Experimentos de degradação controlada**

As lâminas de vidro foram irradiadas livremente em suas respectivas câmaras de envelhecimento na seguinte configuração:

- Regalrez 1094 puro 10%
- Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292 6mM
- Regalrez 1094 10% + Nitroimidazol 6mM

Foram realizados/monitorados três ciclos de envelhecimento para todos os experimentos

- Ciclo 1: 820h
- Ciclo 2: 1640h
- Ciclo 3: 2460h

#### **4.6 Monitoramento dos experimentos de degradação controlada**

##### **4.6.1 Luminância**

A luminância das lâmpadas foi monitorada através de um luxímetro TLUX100, da marca Incoterm, por 65 minutos, em medições com intervalos de 5 minutos.

##### **4.6.2 Temperatura**

A temperatura foi monitorada por 65 minutos através de um termômetro digital laser com faixa de leitura entre  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $380^{\circ}\text{C}$ . As aferições foram feitas em intervalos de 5 minutos e em três pontos da caixa: (i) tampa, (ii) lateral, (iii) fundo, até que a diferença de temperatura fosse menor que  $1^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta t < 1^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.6.3 Espectro de infravermelho médio

Os espectros de infravermelho médio foram adquiridos através de um espectrômetro Bruker Alpha em modo de reflectância total atenuada (para a amostra dos inibidores puros) e reflectância externa, no caso das amostras de vernizes (com e sem inibidor de fotooxidação). Todos os espectros foram coletados de  $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$  em modo de absorbância. O pós-processamento dos dados espectrais foi feito com o software OPUS (nativo do equipamento) e Qtiplot.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Sondagem da iluminação dos museus

Foi observado, a partir da pesquisa de campo, que os museus cariocas consultados utilizam apenas lâmpadas de LED de diferentes marcas para a iluminação de seus acervos.

A utilização maioritária de lâmpadas LED para iluminação destes ambientes não é uma surpresa. Segundo a revista *Lightning for Museums and Galleries (2017)*, a grande questão acerca da iluminação desses espaços permeia a qualidade da iluminação e o gasto de energia. As Lâmpadas LED permitem uma economia de energia significativa, não emitem radiações IR e UV, sendo consideradas ideais para ambientes sensíveis, como galerias e museus, possuem uma alta eficiência, longa vida e representam uma economia de recursos para as instituições, além de emitirem menos calor do que as lâmpadas alternativas, como as halógenas.

### 5.2 Determinação do nitroimidazol

A partir da pesquisa bibliográfica extensa, estabeleceu-se que o derivado de nitroimidazol adquirido para o desenvolvimento da pesquisa seria o metronidazol. A escolha deste se deu a partir dos 7 nitroimidazóis disponíveis no mercado brasileiro: metronidazol, secnidazol, tinidazol, nimorazol, dimetridazol, ronidazol e benznidazol.

O metronidazol é um fármaco antibiótico amplamente comercializado com o nome de *Flagyl*, configurando-o como um medicamento de baixo custo e de alta acessibilidade. É um sólido branco, inodoro, atóxico e disponível com pureza 99,9% na Farmácia Universitária (FF/UFRJ).

Além de possuir as características já citadas, essenciais para sua configuração como o composto líder da pesquisa, sua absorção na faixa de 200-400nm foi estudada por Wearley e Anthony, em 1976, e Das e Dhua, em 2014, enfatizando a possibilidade de uma ação dual como inibidor de fotooxidação.

### 5.3 Testes de solubilidade



Os testes de solubilidade e a pesquisa bibliográfica realizada indicaram a utilização de xileno para as dispersões contendo Regalrez 1094 e Regalrez 1094 + Tinuvin 292. Para a dispersão de Regalrez 1094 + metronidazol, foi utilizado uma mistura de solventes (xileno + butanona). Para as concentrações utilizadas (Regalrez 1094 10%, Tinuvin 292 6mM e metronidazol 6mM), não houve necessidade de aquecimento do sistema, apenas vigorosa agitação.

O Regalrez 1094 é uma resina solúvel em solventes alifáticos, alicíclicos e aromáticos (SMITH; JOHNSON, 2008). Sua utilização como verniz na conservação e restauração usualmente vem combinada com solventes como aguarrás ou mineral spirits, porém o xileno é um solvente aromático de composição conhecida e inalterável, mais indicada em questões analíticas, ao contrário da aguarrás, que por definição é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos.

A incorporação do Tinuvin 292 ao Regalrez 1094 se dá de forma simples, uma vez que o Tinuvin já é comercializado em forma líquida, sendo adicionado na concentração de 0,5-2,0% do peso do verniz antes da adição do solvente (DE LA RIE; MCGLINCHEY, 1990).

Para a dispersão do Regalrez 1094 juntamente ao metronidazol, foi necessário considerar uma mistura de solventes miscíveis que permitisse a solubilização/dispersão dos componentes. Solventes aromáticos como o xileno são miscíveis em butanona, solvente já disponível no laboratório. Como visto na sua estrutura da figura 7, o metronidazol é composto de um álcool, um grupo nitro e um anel aromático heterocíclico. Nota-se que é necessário um solvente que faça ligações de hidrogênio, como a butanona, para possibilitar a interação com o álcool, e um solvente aromático para interação dipolo-dipolo, para a estrutura do imidazol.

## **5.4 Monitoramento de condições**

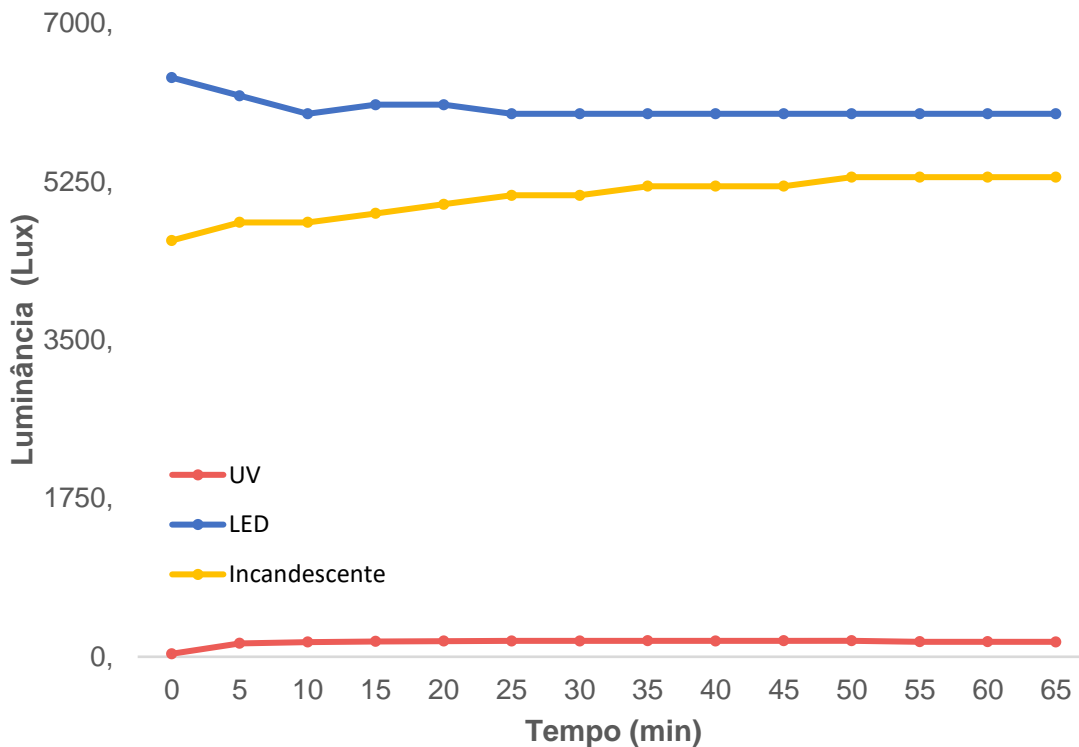
### **5.4.1 Luminância**

O resultado do monitoramento da luminância está representado pelo gráfico 1. Esse gráfico demonstra que não houve grande oscilação de valores entre as medições, indicando uma rápida estabilização da luminância para as fontes luminosas.

Em contrapartida à rápida estabilização destas lâmpadas, nota-se uma disparidade entre a luminância aferida e a luminância nominal das lâmpadas LED e incandescente. A luminância média registrada para a Lâmpada LED foi de 6057lux, valor superior a luminância nominal (LN= 1800Lm). O mesmo ocorre para a lâmpada incandescente, que teve luminância registrada de 5078, enquanto sua luminância nominal foi de LN= 2000Lm.

Quanto à luminância medida para a lâmpada UV, observa-se um valor inferior em relação as outras lâmpadas. Isso acontece pois a lâmpada UV não emite quase nenhuma luz visível, tendo assim uma baixa luminância.

Gráfico 1 – Luminância (Lux) x Tempo (min).



Fonte: elaborado pela autora, 2019.

#### 5.4.2 Temperatura

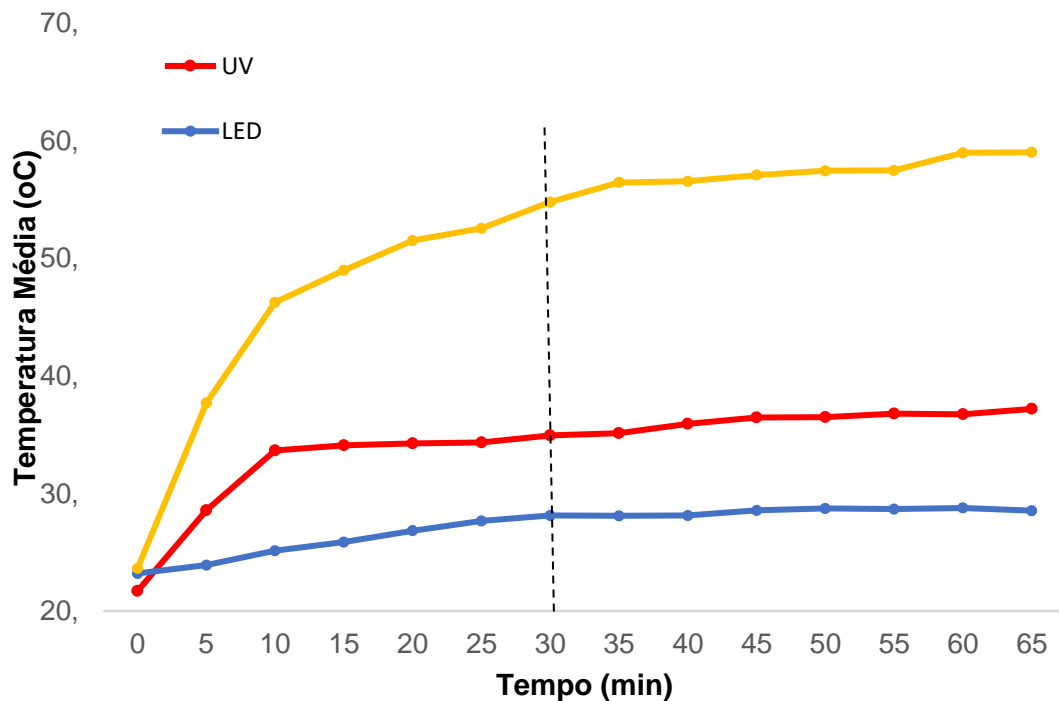
O resultado do monitoramento da temperatura está representado pelo gráfico 2. O gráfico demonstra que a estabilização da temperatura só ocorreu a partir dos 30 minutos, quando as oscilações tornaram-se menos frequentes.

Como esperado, a lâmpada incandescente possuiu uma maior temperatura ( $T_{\text{média}} = 51^{\circ}\text{C}$ ), devido à radiação infravermelha que causa a vibração das moléculas, produzindo calor.

Assim como para lâmpada incandescente, a baixa temperatura da lâmpada LED ( $T_{\text{média}} = 27^{\circ}\text{C}$ ) também está de acordo com o esperado. Essa fonte luminosa não emite radiação infravermelha, e a energia consumida é transformada inteiramente em energia luminosa, e não em calor.

Ao analisar os resultados da lâmpada UV, nota-se uma incongruência com o que se era esperado. Sua curva de temperatura apresentou-se como intermediária ( $T_{\text{média}} = 34^{\circ}\text{C}$ ), porém, a lâmpada UV não deveria emitir outra radiação além da ultravioleta, radiação ionizante que não produz calor. A razão para sua temperatura elevada pode ser a eficiência da lâmpada adquirida ou o superaquecimento de seu reator.

Gráfico 2 – Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) x Tempo (min).



Fonte: elaborado pela autora, 2019.

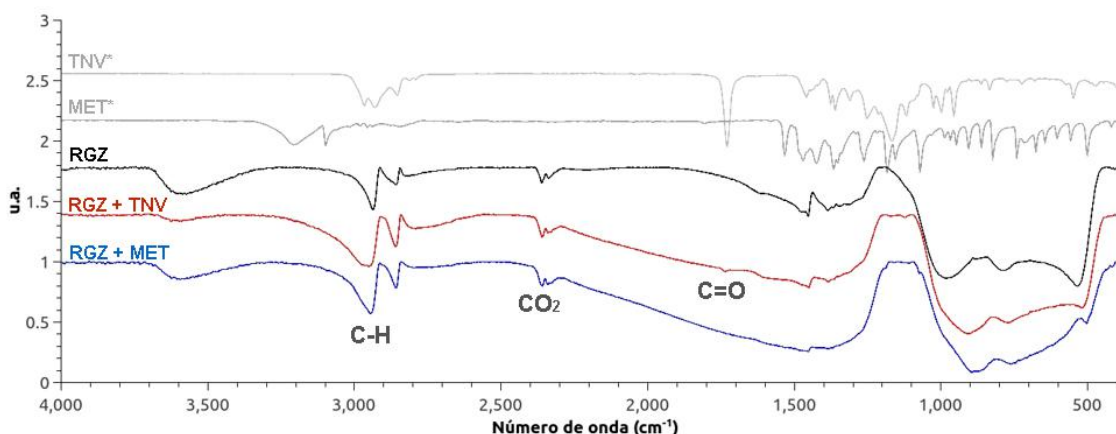
#### 5.4.3 Amostras frescas

O conjunto de espectros das amostras frescas está representado na Figura 8.

A partir deste conjunto, nota-se que não há quase nenhum sinal referente aos aditivos nas amostras de Regalrez 1094 + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 1094 + metronidazol (RGZ + MET). É possível constatar isso observando os espectros de FTIR/ATR dos aditivos puros (TNV e MET) e comparando-os com os espectros das amostras. Assim, observa-se a repetição do espectro do Regalrez 1094 para as 3 amostras analisadas, com exceção da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$   $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ ) presente no espectro do Regalrez 1094 + Tinuvin 292 (RGZ+TNV), vinda do Tinuvin 292 (TNV) como é possível observar também na sua estrutura (Figura 4B). A ausência dos sinais dos aditivos demonstra a baixa sensibilidade intrínseca da técnica escolhida.

Além do sinal da carbonila, destaca-se: os sinais de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$   $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ ), que indicam a influência da atmosfera no procedimento. Foi escolhido utilizar o FTIR de reflectância externa como um meio de simular a medição em um ambiente de salvaguarda patrimonial. Nas análises de bens culturais, não é possível a retirada de amostras. Dessa forma, é necessária uma análise não-invasiva e não-destrutiva como o FTIR/ER, que apenas se aproxima da amostra sem ter a necessidade de interferir na integridade da obra. Porém, essa técnica é menos sensível e não possui sensibilidade para analisar substâncias em baixas concentrações.; Os sinais de C-H ( $\text{C-H}$   $\sim 2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ), característicos de hidrocarbonetos como o Regalrez 1094.

Figura 8 – Conjunto de espectros de FTIR das amostras frescas. Tinuvin 292 (TNV), metronidazol (MET), Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + metronidazol (RGZ+MET). As amostras TNV e MET foram feitas por FTIR/ATR.

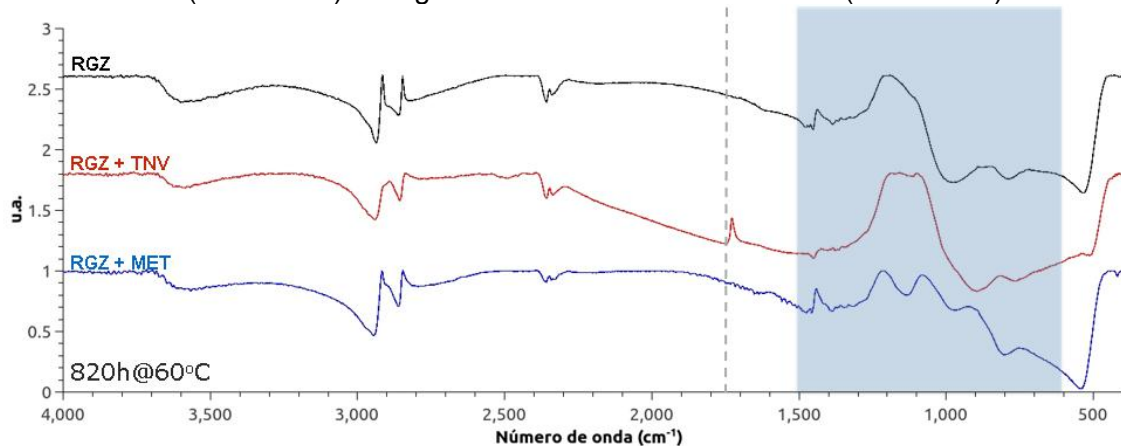


Fonte: elaborada pela autora, 2019.

#### 5.4.4 Irradiação incandescente

A Figura 9 mostra o conjunto de espectros do primeiro ciclo de degradação controlada. Observa-se que houve uma alteração no espectro de Regalrez 1094 + metronidazol (RGZ+MET), quando comparado aos espectros das amostras frescas (Figura 8), mas não houve nenhuma alteração no espectro do Regalrez 1094 puro (RGZ). Isso demonstra uma alteração no aditivo metronidazol frente à irradiação incandescente, mas não no Regalrez 1094, devido à sua cinética de degradação lenta. As alterações ocorreram, principalmente, na região de  $\sim 600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , colorida em azul. Essa região apresenta diversos tipos de vibrações, como OH ( $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ ), CH<sub>2</sub> ( $\sim 1420\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O ( $\sim 1050\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ ). A linha pontilhada demarca a carbonila (C=O  $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ ) do Tinuvin 292, não presente nas demais amostras.

Figura 9 – Conjunto de espectros de FTIR das amostras degradadas pela radiação incandescente por 820h. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET).

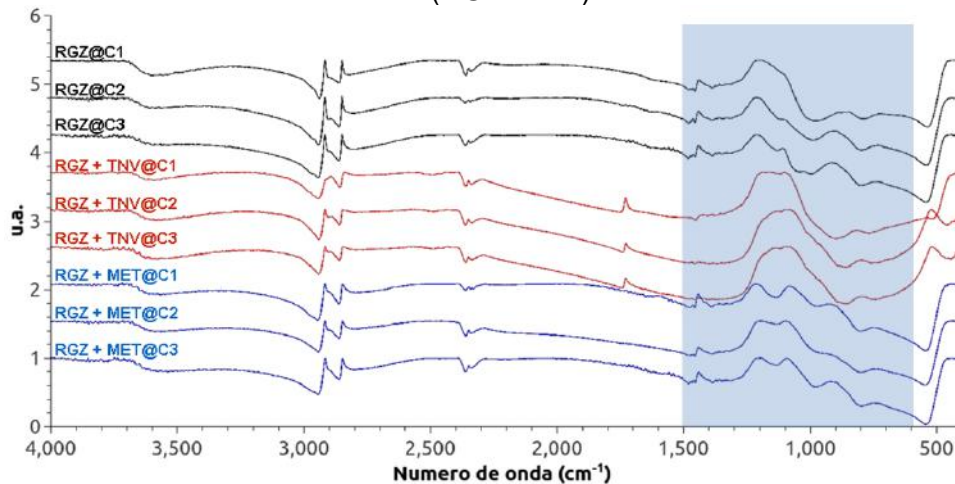


Fonte: elaborada pela autora, 2019.

Utilizando um conjunto de espectros para comparação entre os ciclos (Figura 10), é observado que no segundo e terceiro ciclo há uma intensificação dos processos iniciados no primeiro ciclo, além de uma alteração nos sinais do espectro Regalrez 1094 + Tinuvin 292 (RGZ + TNV) também na faixa de  $\sim 600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , indicando a ação deste aditivo frente à irradiação incandescente.

É possível notar que o Tinuvin 292 (TNV) e o metronidazol (MET) têm ações distintas frente à radiação incandescente, ou seja, degradações conduzidas na presença do calor. Não é possível determinar ainda qual dessas ações é a mais efetiva, sendo necessário um estudo mais aprofundado e análises mais constantes.

Figura 10 – Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela radiação incandescente. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET).



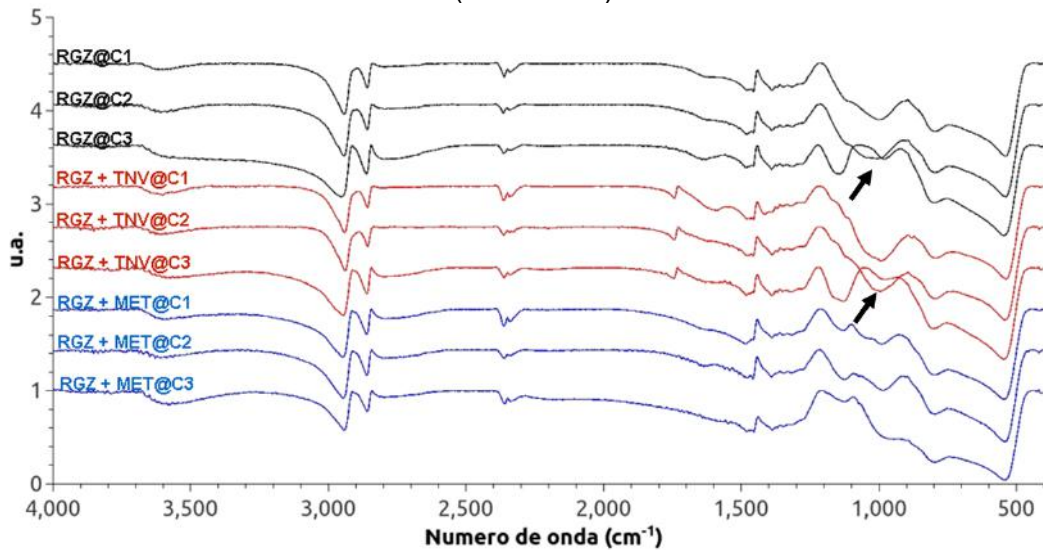
Fonte: elaborada pela autora, 2019.

#### 5.4.5 Irradiação LED

A Figura 11 contém o conjunto de espectros dos três ciclos de degradação controlada pela irradiação LED. Analisando os dois primeiros ciclos, nota-se que não houve nenhuma alteração entre os ciclos de 820h e de 1460h, e pode-se observar a alteração na faixa de  $\sim 600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  dos espectros de Regalrez 1094 + metronidazol (RGZ+MET@C1 e RGZ+MET@C2), evidenciando novamente a ação do metronidazol frente à irradiação.

No terceiro ciclo, houve uma alteração significativa na região de hidroxila (oh  $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ ) tanto no espectro do Regalrez 1094 (RGZ@C3) como no Regalrez 1094 + Tinuvin 292 (RGZ+TNV@C3), indicadas pelas setas em preto, que demonstra uma oxidação do verniz diante dessa radiação, que não foi impedida pelo Tinuvin 292. É possível observar, no entanto, que o espectro de Regalrez 1094 + metronidazol (RGZ+MET@C3) permaneceu inalterado nesta mesma faixa, indicando uma ação superior do metronidazol em comparação ao Tinuvin 292.

Figura 11 – Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela radiação LED. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET).

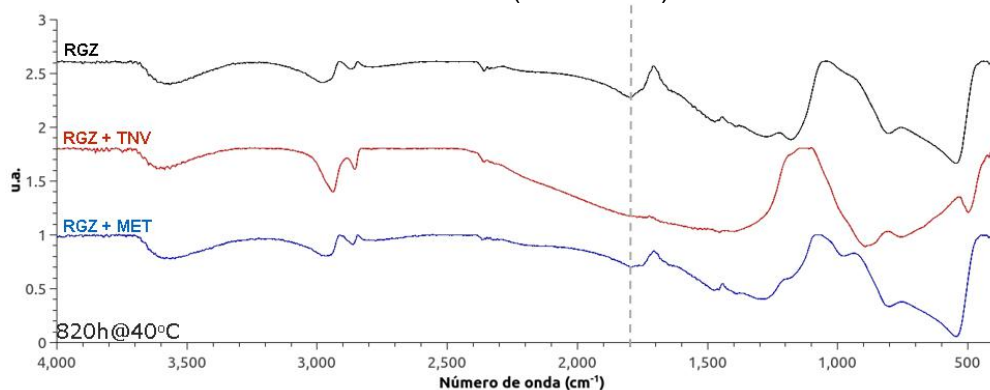


Fonte: elaborada pela autora, 2019.

#### 5.4.6 Irradiação UV

Na Figura 12 é possível observar o conjunto de espectros do primeiro ciclo de degradação por irradiação UV. Nesse é possível observar o colapso estrutural do verniz Regalrez 1094 (RGZ), caracterizado pelo sinal da carbonila ( $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ ), devido à degradação agressiva permitida pela lâmpada UV, oxidando o verniz. Observa-se também a superioridade da ação inibidora do Tinuvin 292 (RGZ+TNV) em relação ao metronidazol (RGZ+MET), que também apresenta uma carbonila ( $\text{c}=\text{o}$   $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a degradação do Regalrez 1094, frente ao metronidazol como inibidor.

Figura 12 – Conjunto de espectros de FTIR das amostras degradadas pela radiação UV por 820h. Regalrez 10% (RGZ), Regalrez 10% + Tinuvin 292 (RGZ+TNV) e Regalrez 10% + Metronidazol (RGZ+MET).

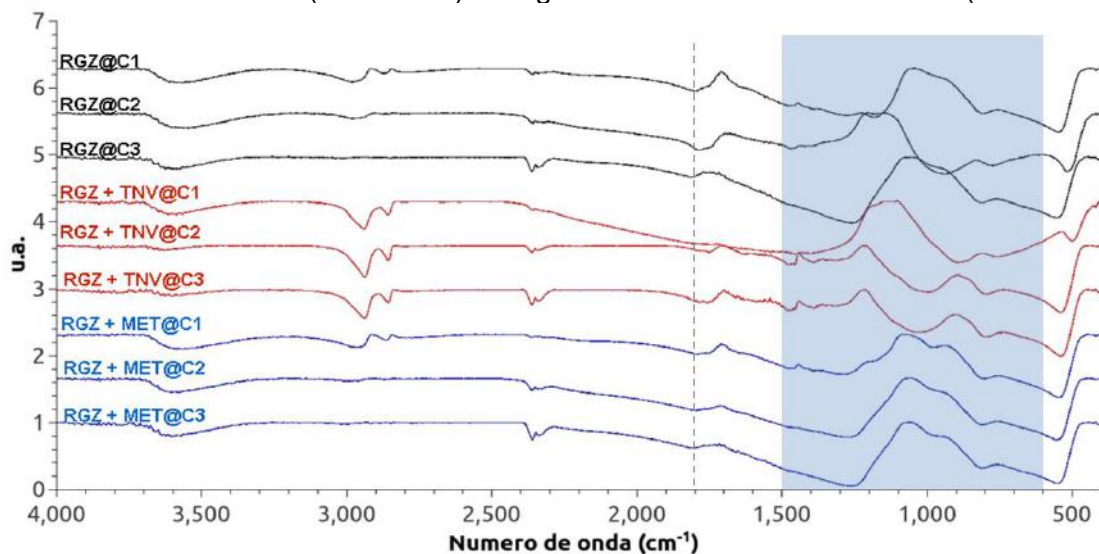


Fonte: elaborada pela autora, 2019.



No conjunto de espectros dos três ciclos de degradação (Figura 13), é possível observar que nos ciclos 2 e 3 houve a intensificação dos processos iniciados no primeiro ciclo, evidenciados pela carbonila ( $\text{C}=\text{O}$   $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ ) dos espectros de Regalrez 1094 (RGZ) e Regalrez 1094 + metronidazol (RGZ + MET) e pelas alterações nos sinais na faixa de  $\sim 600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 13 – Conjunto de espectros de FTIR de todos os ciclos (C1-820h, C2-1460h e C3-2260h) das amostras degradadas pela radiação UV. Regalrez 1094 10% (RGZ), Regalrez 1094 10% + Tinuvin 292(RGZ+TNV) e Regalrez 1094 10% + Metronidazol (RGZ+MET).

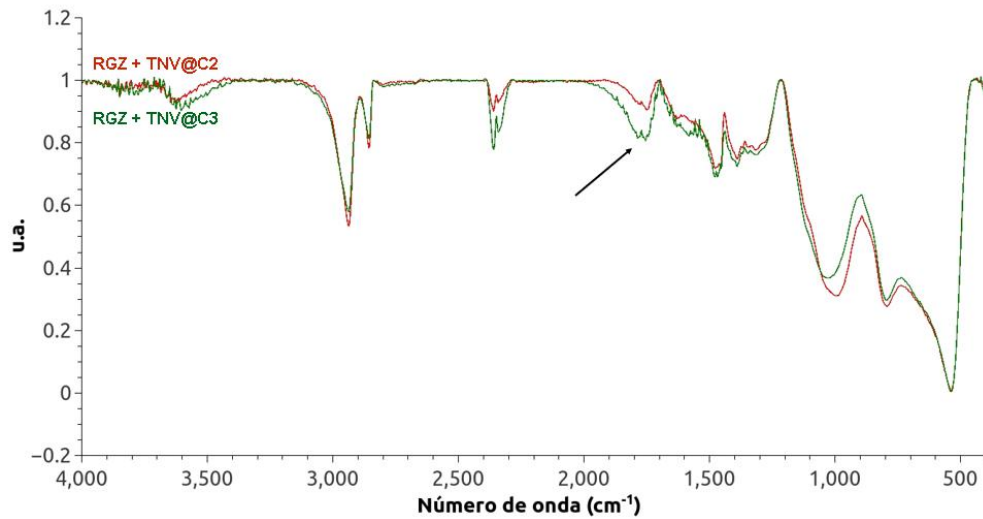


Fonte: elaborada pela autora, 2019.

Observa-se, no entanto, o aumento do sinal da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$   $\sim 1780\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro do Regalrez 1094 + Tinuvin 292 (RGZ + TNV@C3) em relação ao ciclo 2 (Figura 14, seta em preto), podendo indicar a degradação do Regalrez 1094 protegido pelo aditivo Tinuvin 292.



Figura 14 – Conjunto de espectros de FTIR das amostras degradadas pela radiação UV (C2-1460h e C3-2260h). Regalrez 1094 + Tinuvin 292 (RGZ + TNV).



Fonte: elaborada pela autora, 2019.

Nota-se que o metronidazol tem uma ação frente a radiação UV, porém essa é consideravelmente inferior à ação do Tinuvin 292, uma amina impedida que estabiliza os radicais formados pela fotooxidação (Step et al., 1994). Para a radiação UV, não há dúvidas da superioridade do Tinuvin 292, porém nota-se um fraco desempenho do metronidazol.

## 6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho permitiu a avaliação e a conclusão de várias questões importantes no âmbito da conservação e restauração de pinturas, dentre elas:

- O módulo de FTIR-ER, apesar de não invasivo, não possui sensibilidade suficiente para analisar substâncias em concentrações menores.
- O metronidazol parece agir de forma diferente que o Tinuvin 292 frente a fotooxidações conduzidas em temperaturas mais altas.
- Foi possível observar o colapso estrutural da resina com irradiação UV. Observamos também uma superioridade da ação Tinuvin 292 frente essa radiação.
- Resultados sugerem uma ação dual do metronidazol, o que o define como o composto líder da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

DE LA RIE, ER. Influence of varnishes on the appearance of paintings. **Studies in Conservation**, v. 32, n. 1, p. 1-13, 1987. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/1506186>. Acesso em 19 ago 2022.

DE LA RIE, E.R; MCGLINCHEY, C. W.. New synthetic resins for picture varnishes. In *Cleaning, retouching and coatings: Technology and practice for easel paintings and polychrome sculpture*. Preprints of the contributions to the Brussels Congress, J.S. Mills and P. Smith, eds. London: **International Institute for Conservation of Historic and Artistic Work**. pp. 168–73, 3–7 Setembro 1990. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1990.35.s1.036>. Acesso em 19 ago 2022.

OLENDER, D; ZWAWIAK, J; LUKIANCHUK, V; et al. Synthesis of some N-substituted nitroimidazole derivatives as potential antioxidante and antifungal agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 645-652, 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18590938/>. Acesso em 19 ago 2022.

DAS, J; DHUA, M. UV-spectrophotometric assay method development and validation of metronidazole in bulk and tablete formulation. **Journal of PharmaSciTech**, v. 3, n. 2, p. 106-109, 2014. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/285071182\\_UV-Spectrophotometric\\_Assay\\_Method\\_Development\\_and\\_Validation\\_of\\_Metronidazole\\_in\\_Bulk\\_and\\_Tablet\\_Formulation](https://www.researchgate.net/publication/285071182_UV-Spectrophotometric_Assay_Method_Development_and_Validation_of_Metronidazole_in_Bulk_and_Tablet_Formulation). Acesso em 19 ago 2022.

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, p. 11-19. Janeiro 2008. Disponível em: <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn30/wn30-1/wn30-105.pdf>. Acesso em 19 ago 2022.

BERNS, R.S.; DE LA RIE, E.R. The Effect of the Refractive Index of a Varnish on the Appearance of Oil Paintings In studies in conservation. **Jour**, v. 48, n, 4, p. 251, 2003. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/272252901\\_The\\_Effect\\_of\\_the\\_Refractive\\_Index\\_of\\_a\\_Varnish\\_on\\_the\\_Appearance\\_of\\_Oil\\_Paintings/citation/download](https://www.researchgate.net/publication/272252901_The_Effect_of_the_Refractive_Index_of_a_Varnish_on_the_Appearance_of_Oil_Paintings/citation/download). Acesso em 19 ago 2022.

GIJSMAN, P; HENNEKENS, J; TUMMERS, D. The mechanism of action of hindered amine light stabilizer. **Polymer Degradation and Stability**. p: 225-233, 1993.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391093900995>. Acesso em 19 ago 2022.

NIKAFSHAR, S; ZABINI, O; AHMADI, M; et. al. The effects of UV light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic UV absorber. **Materials**. v. 10, n. 2, 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28772538/>. Acesso em 19 ago 2022.

STEP, E.N; TURRO, N.J; GANDE, M.E. Mechanism of polymer stabilization by hindered-amine light stabilizers (HALS). Model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers. **Macromolecules**, v. 27, n. 9, p. 2529 – 2539, 1994. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma00087a022>. Acesso em 19 ago 2022.

WEARLEY, L. L; ANTHONY, G.D. **Metronidazol**. Analytical profiles of drug substances. The Squibb institute of medical research. V. 5. New York: Academic Press. 1976.

Hunan Chemical BV. Ficha Técnica: UV-1130. TDS Hunan Chemical BV. Disponível em: <https://hunan-chem.com/wp-content/uploads/2016/06/UV-Absorber-1130.pdf> Acesso em 19 ago 2022.

STONER, JH; RUSHFIELD , R.. **Conservation of Easel Paintings**. Londres e Nova Iorque: Routledge, 2012.

LAWMAN, SJ. **Optical and material properties of varnishes for paintings**. 2011, Nottingham. 392 f. Tese de Doutorado em Filosofia, Nottingham Trent University, Nottingham, 2011. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/30624382.pdf>. Acesso em 19 ago 2022.

PIENA, H. Regalrez in Furniture Conservation. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 40, n. 1, p. 59-68, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/019713601806113111>. Acesso em 19 ago 2022.

KUCUK, S.D; GERENGI , H; GUNER , Y. The effect of Tinuvin derivatives as an ultraviolet (UV) stabilizer on EPDM rubber. **Periódicos de Engenharia e Ciências Naturais** v. 6, n. 1, p. 52–62, 2012. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.21533/pen.v6i1.157>. Acesso em 19 ago 2022.

HODGSON, J.L; COOTE , ML, Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative

Degradation?. **Macromolecules Article**, n. 43, v. 10, p. 4573-4583, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma100453d>. Acesso em 19 ago 2022.

ALVES, L.M; VIEIRA, DP P; AGUIAR, DL M. **Estudos de degradação usados como vernizes controlados em obras de arte: inibidores por inibidores de fotooxidação com mecanismo duplo**. Atividades de Ensino e de Pesquisa em Química 3. Rio de Janeiro: Editora Atena, 2020.

RABEK JF, Photochemical aspects of degradation of polymers. In: RABEK JF. **Polymer Polidegradation**. Springer, Dordrecht (1995). Pp. 24 -26. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1_2). Acesso em 19 ago 2022.

YOUSIF, E.; HADDAD, R., Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **SpringerPlus** 2, v. 1, n 398, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>. Acesso em 19 ago 2022.

Krauklis, A.E ;. Echtermeyer , AT. Mechanism of Yellowing: Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy. **Polymers**, v. 19, n. 9 , 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/10/9/1017>. Acesso em 19 ago 2022.

ABBAZ, T; BENDJEDDOU , A; VILLEMIN , D. Molecular structure, HOMO, LUMO, MEP, natural bond orbital analysis of benzo and anthraquinodimethane derivatives. **Pharmaceutical and Biological Evaluations**, v. p. 27-39, 5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.26510/2394-0859.pbe.2018.04>. Acesso em 19 ago 2022-