



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE BELAS ARTES
CURSO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO

RAFAELA MALTA TEIXEIRA DA SILVA

ANÁLISE DOS COMPONENTES QUÍMICOS DE TINTAS ACRÍLICAS NACIONAIS A
PARTIR DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE
FOURIER

Rio de Janeiro

2023

RAFAELA MALTA TEIXEIRA DA SILVA

ANÁLISE DOS COMPONENTES QUÍMICOS DE TINTAS ACRÍLICAS NACIONAIS A
PARTIR DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE
FOURIER

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Escola de Belas Artes da
Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do grau de bacharel em Conservação e
Restauração.

Orientadora: Prof. Dra. Márcia de Mathias Rizzo

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar

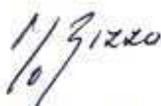
Rio de Janeiro

2023

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Ata dos Trabalhos da Comissão Examinadora da monografia do estudante RAFAELA MALTA TEIXEIRA DA SILVA para obtenção do título de Bacharel em Conservação e Restauração pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Integraram a Comissão os Professores Prof. Dra. Márcia de Mathias Rizzo (orientadora/UFRJ), Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar (coorientador/UFRJ), Prof. Dra. Neuvânia Curty Ghetti (avaliadora interna/UFRJ) e Prof. Me. Milena Barbosa Barreto (avaliadora interna/UFRJ). Aos onze dias do mês de agosto de 2023 às **9:36** horas, realizou-se a apresentação pública da monografia pela estudante. A orientadora abriu a sessão agradecendo a participação dos membros da Comissão Examinadora. Em seguida convidou a estudante para que fizesse a exposição do trabalho intitulado: ANÁLISE DOS COMPONENTES QUÍMICOS DE TINTAS ACRÍLICAS NACIONAIS A PARTIR DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER. Finalizada a apresentação, cada membro da Comissão Examinadora realizou a arguição da estudante. Dando continuidade aos trabalhos, o orientador solicitou a todos que se retirassem do ambiente para que a Comissão Examinadora pudesse deliberar sobre a monografia do candidato. Terminada a deliberação, a orientadora solicitou a presença de todos e leu a ata dos trabalhos declarando **aprovada** com grau 10,0 (dez) a monografia da estudante. A sessão foi encerrada e a presente Ata foi lavrada na forma regulamentar, sendo então assinada pelos membros da Comissão Examinadora e pela graduanda.

Rio de Janeiro, 11 de Agosto de 2023.



Documento assinado digitalmente
MARCIA DE MATHIAS RIZZO
Data: 16/08/2023 19:42:30-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dra. Márcia de Mathias Rizzo



Documento assinado digitalmente
DANIEL LIMA MARQUES DE AGUIAR
Data: 16/08/2023 22:46:58-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar



Documento assinado digitalmente
NEUVANIA CURTY GHETTI
Data: 24/08/2023 21:44:11-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

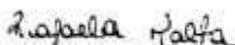
Prof. Dra. Neuvânia Curty Ghetti



Documento assinado digitalmente
MILENA BARBOSA BARRETO
Data: 24/08/2023 23:28:13-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Me. Milena Barbosa Barreto

Rafaela Malta Teixeira da Silva



RESUMO

De modo muito simplificado, tintas são constituídas por um líquido que lhe serve como aglutinante e um material colorido, seja um pigmento ou corante. Entretanto, uma vez que a origem de tais tintas não se vincula diretamente ao fazer artístico, mas sim ao comércio de revestimentos, características como resistência e durabilidade constituíam uma demanda deste mercado, o que expôs a necessidade de tintas cada vez mais tecnológicas. A tinta acrílica, portanto, se apresenta enquanto uma emulsão a base de polímero acrílico, constituída também por material colorido, os pigmentos, assim como aditivos, que lhe conferem suas características óticas e plásticas. Do ponto de vista da conservação e do restauro, o conhecimento do material que compõe um objeto é fundamental ao traçar estratégias de intervenção. Investigar tintas acrílicas artísticas de marcas populares, tais quais Acrilex e Corfix, configura um passo inicial no que diz respeito ao tratamento de obras produzidas a partir destas tintas. Neste sentido, filmes de tintas com as cores primárias, preto e branco das respectivas marcas citadas foram preparados em lâminas de vidro e foram analisados com um espectrômetro de infravermelho BRUKER (Alpha II), com faixa de leitura ajustada entre 4000 e 400 cm^{-1} . As caracterizações foram feitas através do modo de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram analisados e comparados a fim de se caracterizar o polímero base do aglutinante, bem como os potenciais aditivos. As bandas de absorção 1728, 1159 e 697 cm^{-1} , constituíram os principais picos a caracterizarem as tintas de ambas as fabricantes enquanto acrílico-estirenadas, cujo principal polímero trata-se do acrilato de butila. Os espectros também mostraram bandas de absorção que indicam tais quais o sulfato de bário, cargas a base de carbonatos, assim como derivados do silício – o talco e a caulinita. As análises de ambas as fabricantes mostraram alta semelhança em sua composição química no que diz respeito aos seus componentes maiores. Por outro lado, parte das inconclusões observadas neste trabalho poderiam ser resolvidas com a realização de análises elementares de alta sensibilidade - e.g. ICP/MS ou espectroscopia RAMAN, de forma a detectar a presença inequívoca de compostos de origem inorgânica.

Palavras-chave: Tinta acrílica; conservação-restauração; FT-IR.

ABSTRACT

In a simplified way, paints consists of a liquid that works as a binder and a colored material, which can be a pigment or a dye. However, since the origin of such paints is not directly related to the making of art, but rather to the commerce of coatings, characteristics such as resistance and durability constituted a demand of this market, which exposed the need for increasingly technological paints. Acrylic paint, therefore, presents as an emulsion based on acrylic polymer, also consisting of colored material: pigments and fillers, as well as additives, which give it its optical and plastic characteristics. From the point of view of conservation and restoration, the knowledge of the material that composes an object is fundamental for developing intervention strategies. Investigating artistic acrylic paints of popular brands, such as Acrilex and Corfix, sets up an initial step with regard to the treatment of works produced from these paints. Therefore, ink films with the primary colors, black and white of the respective brands cited were prepared on glass sheets and were analyzed with a BRUKER infrared spectrometer (Alpha II), with an adjusted reading range between 4000 and 400 cm^{-1} . The characterizations were made through the mode of attenuated total reflectance (ATR). The spectra were analyzed and compared in order to characterize the base polymer of the binder, as well as the potential additives. The absorption bands 1728, 1159 and 697 cm^{-1} , constituted the main peaks to characterize the paints of both manufacturers as acrylic-drawn, whose main polymer is butyl acrylate. The spectra also showed absorption bands indicating such as barium sulfate, carbonate-based fillers, as well as silicon derivatives - talc and kaolinite. The analyses of both manufacturers showed high similarity in their chemical composition with respect to their larger components. On the other hand, some of the inconclusions observed in this work could be solved by performing high sensitivity elementary analyses - e.g. ICP/MS or RAMAN spectroscopy, in order to detect the unequivocal presence of inorganic compounds.

Keywords: Acrylic Paint; Conservation- Restoration; FT-IR.

Lista de figura

Figura 1	Sem título (1992), Tomie Ohtake, acrílica sobre tela, 170,5 x 169,2 cm – Acervo Banco Itaú..	8
Figura 2	Auto-retrato (1973), Carlos Zilio, acrílica sobre tela, 135 x 85 cm. Coleção Gilberto Chateaubriand – MAM/RJ.	9
Figura 3	Etapas da polimerização em emulsão	14
Figura 4	Esquema representativo da reação de iniciação.	14
Figura 5	Rompimento da dupla ligação entre carbonos no metacrilato de metila.	15
Figura 6	Esquema representativo da reação de propagação.	15
Figura 7	Esquema representativo da reação de terminação por acoplamento direto ou combinação.	15
Figura 8	Esquema representativo da reação de terminação por desproporcionamento	16
Figura 9	Etapas do processo de coalescência	17
Figura 10	Migração do surfactante para a superfície da tinta acrílica	18
Figura 11	Fórmula estrutural do estireno	19
Figura 12	Modos vibracionais para o grupo funcional metileno ($-\text{CH}_2$)	22
Figura 13	Filme de tinta passando por análise em módulo ATR	23
Figura 14	Fórmula estrutural da quinacridona	26
Figura 15	Fórmula estrutural da ftalocianina	27
Figura 16	Filmes de tinta em duplicatas da fabricante Corfix	27

Figura 17	Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados da fabricante Acrilex. Preto N/i (linha preta); Azul cobalto (linha azul); vermelho de cádmio (linha vermelha); amarelo de cádmio (linha amarela); branco de titânio (linha cinza).	30
Figura 18	Fórmula estrutural do acrilato de butila	31
Figura 19	Reação de polimerização para a formação de uma resina acrílico-estirenada.	31
Figura 20	Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados da fabricante Corfix. Preto N/i (linha preta); Azul ftalo (linha azul); magenta (linha vermelha); amarelo de cádmio (linha amarela); branco de titânio (linha cinza).	35
Figura 21	Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados (CdS – Amarelo de cádmio) das fabricantes Acrilex (linha vermelha) e Corfix (linha azul).	38
Figura 22	Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados (TiO_2 – branco de titânio) das fabricantes Acrilex (linha vermelha) e Corfix (linha azul).	39
Figura 23	Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados (N/i - Preto) das fabricantes Acrilex (linha vermelha) e Corfix (linha azul).	40

Lista de tabelas

Tabela 1	Lista de tintas classificadas por fabricante, lote e cor	26
Tabela 2	Massa das tintas em cada amostra organizada por lâmina, cor e fabricante.	29
Tabela 3	Caracterização das principais bandas de absorção das cargas minerais de carbonato nas amostras da Acrilex	34
Tabela 4	Caracterização das principais bandas de absorção das cargas minerais de carbonato nas amostras da Corfix.	37

Lista de abreviaturas

ATR	Attenuated total reflectance
CMC	Carboximetilcelulose
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ICP/MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
UV	Ultravioleta
Tg	Glass transition temperature

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	7
1. REVISÃO DA LITERATURA	11
1.1 Considerações gerais acerca da literatura revisada sobre tintas acrílicas	11
1.2 Composição química da tinta acrílica: Introdução	12
1.2.1 Aglutinante	13
1.2.1.1 Emulsão acrílica	13
1.2.1.2 Formação do filme	16
1.2.2 Aditivos	17
1.2.3 Material colorido	19
1.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	21
.....	24
2. OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Geral.....	25
2.2 Objetivos específicos	25
3. METODOLOGIA	26
3.1 Preparo dos filmes de tinta	26
3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Preparo dos filmes de tinta	29
4.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	29
4.2.1 Comparação entre cores diferentes da mesma fabricante	30
A) Análise dos espectros dos filmes de tinta da Acrilex.....	30
B) Análise dos espectros dos filmes de tinta da Corfix	35
4.2.2 Comparação das mesmas cores entre fabricantes distintas	37
A) Amarelo de cádmio (CdS)	37
B) Branco de titânio (TiO ₂).....	38
C) Preto (Não identificado).....	39
CONCLUSÃO.....	42

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
---	-----------

INTRODUÇÃO

De modo geral, tintas são constituídas por dois componentes majoritários: o pigmento e o aglutinante. Enquanto o pigmento confere a cor, o aglutinante forma o filme responsável pela adesão da tinta no suporte desejado, além de ser o componente responsável pela maioria dos efeitos ópticos tão procurados pelos artistas. Tintas acrílicas não são diferentes, entretanto, desde que a sua produção original é um fator ligado diretamente à indústria, muitos outros componentes passaram a integrar a sua fórmula com o objetivo de suprir as demandas do mercado ao qual foi destinada; este fato somado à novidade tecnológica, i.e., o desenvolvimento dos polímeros, resultou em uma tinta cada vez mais complexa.

A tinta acrílica tem suas primeiras ocorrências na indústria brasileira em 1966 com a empresa Acrinorte plásticos Ltda. (BARBOSA, 2017). Este lançamento em nada se relaciona com materiais artísticos, situando-se no mercado de revestimentos de fachadas e móveis. Entretanto em um contexto cultural em que a experimentação artística é uma praxe, este tipo de material é gradualmente absorvido por artistas dos mais variados movimentos.

Por outro lado, uma vez que a produção de tais tintas procurava, primeiramente, suprir necessidades do ramo imobiliário e industrial, a resistência do produto se tornou fator extremamente importante; isto somado à adoção de materiais novos como os polímeros, levou a incorporação dos chamados aditivos. Entre outras funções, estes são responsáveis pela estabilidade e durabilidade da tinta – a tendência, portanto, é a crescente modernização da tecnologia de produção de tais produtos, o que se estendeu até os primeiros materiais artísticos a base de polímeros lançados. A exemplo, em 1964 é fundada em São Paulo a Acrilex, uma das fabricantes alvo de investigação do presente trabalho. No entanto, é só a partir de 1967 que a empresa passa a produzir tintas acrílicas voltadas para “manualidades” como apresentado pelo site da mesma; a Corfix, por outro lado, embora mais tradicional no ramo de tintas, fundada em 1943, não possui informações acerca da produção de suas respectivas linhas, o que dificulta a localização de trabalhos artísticos que se utilizaram desta marca.

Cabe ressaltar que, se por um lado a tinta acrílica em emulsão, atualmente, constitui uma técnica mais do que difundida, alguns fatores tais quais a qualidade da produção nacional destes produtos, bem como a popularidade e consolidação de outras técnicas, como as tintas de nitrocelulose, alquídicas e PVA, dificultou a apropriação da tinta acrílica. Enquanto os exemplos citados encontravam-se no mercado, respectivamente, desde a década de 20, 30 e 40 (LEARNER, 2006), empresas de grande porte, como a Abel Barros & cia., apesar de registrada

no Rio de Janeiro em 1925, passa a produzir tintas acrílicas somente em 1978 (BARBOSA, 2017).

Figura 1 – Sem título (1992), Tomie Ohtake, acrílica sobre tela, 170,5 x 169,2 cm – Acervo Banco Itaú.

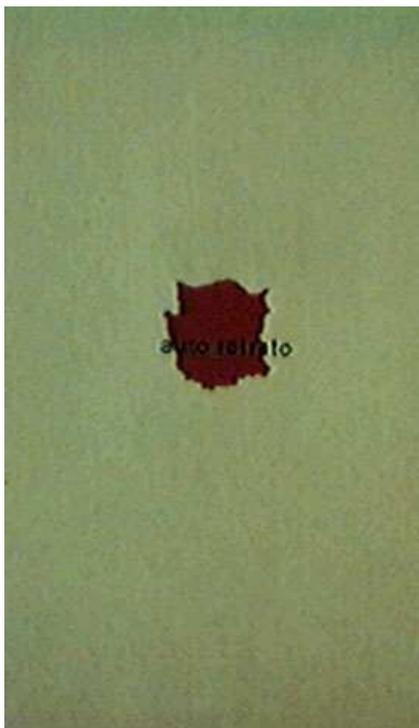


Fonte: Eiclopédia Itaú Cultural

Outro fator histórico-cultural a se pontuar é a novidade, na época de lançamento destes produtos, em se produzir polímeros sintéticos e sua respectiva aplicação em tintas, vernizes, lacas, esmaltes etc., o que gerou uma dificuldade em se definir qual o tipo de acrílico produzido e comercializado, inicialmente, no Brasil. Na perspectiva da produção artística da época, nota-se uma dificuldade em precisar as técnicas utilizadas (BARBOSA, 2017), o que traz à tona questões da conservação e restauro sobre o material empregado em produções artísticas e os processos de deterioração inerentes a ele – Na perspectiva atual, conhecer as produções artísticas recentes, nos permite ações mais direcionadas no futuro.

Mesmo diante desta perspectiva, podemos citar alguns dos artistas que se utilizaram de tintas acrílicas em suas obras: Ivan Serpa – o acervo de materiais do artista contava com diversos itens da Acrilex; Tomie Ohtake (Fig. 1) que, em declaração à Folha de São Paulo, “afirma estar satisfeita com as tintas acrílicas de fabricação nacional” (GAMA, 1986); Carlos Zilio; Amilcar de Castro, entre outros artistas dos movimentos Concreto e Neoconcreto.

Figura 2 – Auto-retrato (1973), Carlos Zilio, acrílica sobre tela, 135 x 85 cm. Coleção Gilberto Chateaubriand – MAM/ RJ.



Fonte: Enciclopédia Itaú cultural

Dado o contexto da conservação e restauração, uma das preocupações primárias da área reside justamente no entendimento do comportamento físico e estrutural da obra de arte, bem como os danos e deteriorações que a afligem, o que situa a investigação dos materiais artísticos como ação primária nas práticas diárias de intervenção, configurando ação primordial quanto à elaboração de estratégias que visam a conservação e/ou a restauração de um bem.

Neste sentido, procurando maior compreensão destes materiais, as fabricantes Acrilex e Corfix foram selecionadas para a análise dos seus respectivos aglutinantes e aditivos a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR. Uma vez que as marcas se tratam das mais populares adotadas, principalmente, por estudantes de artes, suas respectivas presenças em muitas produções são comuns, o que justifica a escolha de ambas para a análise e caracterização proposta neste trabalho.

Muito embora seja conhecida a tecnologia de produção do aglutinante, bem como os potenciais aditivos utilizados, vale ressaltar a dificuldade em se caracterizar por completo os produtos componentes da tinta acrílica industrializada, visto que a produção das tintas se trata de segredo industrial e os processos de fabricação são particulares a cada uma, além das limitações técnicas da análise em questão frente a complexidade da tinta acrílica industrial.

A interpretação dos espectros resultantes e a caracterização das principais bandas de absorção apresentadas por cada filme de tinta analisado, bem como a identificação do polímero

base e dos possíveis aditivos que integram as tintas acrílicas selecionadas, constitui estratégia central deste trabalho, uma vez que a partir dos resultados alcançados e discutidos obtém-se um progresso quanto ao entendimento dos processos de deterioração de obras de arte, sobretudo, modernas e contemporâneas.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Considerações gerais acerca da literatura revisada sobre tintas acrílicas

Dada a complexidade química das tintas à base de polímeros sintéticos, é notável que cada interação gerada entre os componentes da tinta e o ambiente são passíveis de muitas variáveis. Do ponto de vista da conservação e do restauro, muitos autores manifestam preocupação acerca destes materiais, enfatizando a importância em se pesquisar e aprofundar os conhecimentos sobre tais tintas. Whitmore & Colaluca (1995) incluíram em seu estudo sobre envelhecimento natural e acelerado de tintas acrílicas, tal preocupação; Tumosa & Macklenburg (2003) enfatizam como as pesquisas acerca de tintas acrílicas não são tão detalhadas quando comparadas a outras técnicas mais estabelecidas artisticamente. Em suas respectivas pesquisas históricas sobre tintas modernas, Learner (2006) e Standeven (2011), em diferentes trabalhos, também enfatizam a necessidade de se conhecer estes materiais, sendo que este último autor pontua a importância de técnicas analíticas em pesquisas com bens artísticos.

Trabalhos mais recentes, como os de Gonzalez *et al* (2017), Pintus *et al* (2015), Ciccola *et al* (2017), bem como o grupo de pesquisa do *Getty Conservation Institute*, se debruçam sobre as tintas acrílicas em diferentes frentes de pesquisa, utilizando-se do embasamento de diversas técnicas analíticas afim de caracterizar e identificar os materiais contidos nas tintas das principais fabricantes.

Muito embora a iniciativa internacional seja mais consolidada em pesquisas sobre tintas acrílicas, autores brasileiros de variadas formações também investigam as tintas nacionais com o objetivo de promover maior compreensão dos componentes químicos das respectivas fabricantes, assim como compreender os processos de produção destes materiais, como é o caso de Zuchinali *et al* (2017) e Filho *et al* (2013) que exploram o processo de polimerização em emulsão, tecnologia que caracteriza as fabricantes de tintas acrílicas nacionais Acrilex e Corfix. Mais especificamente quanto ao tipo de técnica analítica, os trabalhos de Faia (2018), Pilz (2004) e Redígolo (2018) se utilizam, entre outras técnicas, da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para caracterizar tanto o aglutinante quanto possíveis aditivos encontrados em tintas acrílicas nacionais.

Portanto, cabe observar que, embora a preocupação sobre tintas acrílicas e seus processos de deterioração não seja uma discussão recente, muitas de suas propriedades continuam desconhecidas, principalmente ao considerarmos que os primeiros danos advindos dos componentes químicos das tintas acrílicas podem levar anos para serem constatados. A

análise química destes materiais, portanto, continua sendo uma necessidade crescente, sobretudo nacionalmente, onde a pesquisa sobre as tintas brasileiras é escassa.

1.2 Composição química da tinta acrílica: Introdução

Originalmente tintas acrílicas apresentam duas possibilidades de produção: a solução acrílica e a emulsão acrílica, sendo esta última mais difundida atualmente. A solução acrílica trata-se de um polímero acrílico dissolvido em um solvente orgânico de baixa polaridade, como a terebintina. Como pontua Learner *et al.* (2006), esta se comporta tal qual um verniz acrílico, podendo ser dissolvida novamente com o mesmo solvente. A emulsão por outro lado, trata-se de uma mistura entre o polímero acrílico e a água e, por isso, apresenta vantagens sobre o sistema acima, como a não toxicidade e o fácil manuseio – o que tornou este tipo de produção mais bem-sucedida no mercado.

É importante observar que as tintas acrílicas, assim como muitas outras a base de polímeros, não foram produzidas diretamente para o meio artístico, mas sim para revestimentos de móveis e pinturas de paredes internas ou externas (STANDEVEN, 2011). Conseqüentemente, este material deveria apresentar alta resistência a poluentes, ao toque e à umidade – para tanto, a composição fundamental de uma tinta contando apenas com o aglutinante e o pigmento já não é suficiente. Características como resistência e durabilidade passaram a ser mais desejadas.

Como resultado de uma necessidade moderna, a composição das tintas acrílicas tornou-se cada vez mais complexa, levando este produto a apresentar características cada vez mais procuradas também no campo artístico, como a rápida secagem, o brilho e a plasticidade. Para que estas propriedades pudessem ser alcançadas, portanto, outros componentes passaram a integrar a tinta acrílica: o aglutinante apresenta agora, além da resina e do solvente, outros aditivos capazes de melhorar a performance da mesma; enquanto aos pigmentos, cargas cada vez mais complexas passaram a ser adicionadas.

Nos próximos itens desta seção, serão discutidos os componentes majoritários da tinta acrílica e seus principais mecanismos de ação: O aglutinante e sua formação a partir do processo de polimerização em emulsão, bem como a formação do filme a partir do processo de coalescência; os aditivos e suas respectivas importâncias para a estabilidade do produto final e, por fim, o material colorido e o fenômeno da cor em pigmentos orgânicos e inorgânicos.

1.2.1 Aglutinante

Dentre as funções fundamentais desempenhadas por um ligante podemos citar a capacidade de aglutinação dos pigmentos e adesão dos mesmos em um suporte. A partir de ambas estas funções, o aglutinante não só define a técnica, mas constitui fator determinante para todas as características plásticas e estéticas da tinta, assim como, muitas vezes, define o comportamento dela diante das ações que levam à sua deterioração. É neste fator que reside a importância em se compreender os processos de produção do aglutinante a base de polímero sintéticos, como é o caso da tinta acrílica.

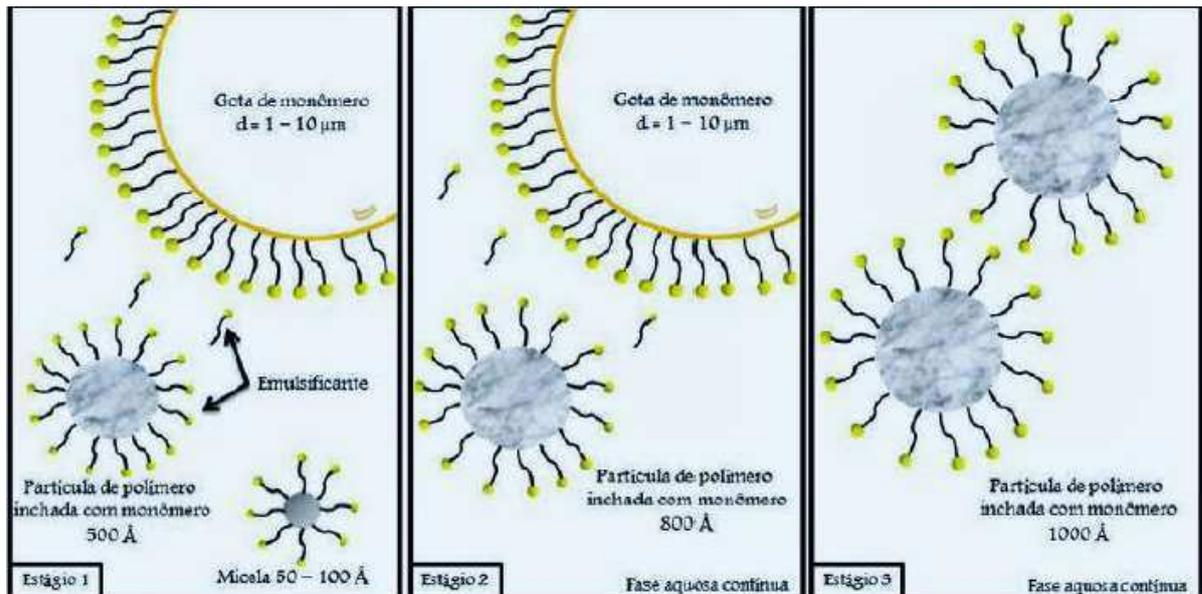
1.2.1.1 Emulsão acrílica

A partir da década de 40, as indústrias de tinta acrílica passaram a fabricar tintas cujo veículo trata-se de uma emulsão. Uma vez que esta conformação apresenta vantagens tanto nos processos de fabricação quanto para o consumidor, a mesma se populariza, sendo a mais difundida atualmente, sobretudo em marcas nacionais como Acrilex e Corfix.

Por definição, uma emulsão configura “um sistema coloidal fluído no qual gotículas líquidas e/ou cristais líquidos são dispersos em um líquido” (IUPAC, 2014). No caso das emulsões acrílicas, estas se tratam de “produtos obtidos através do processo de polimerização em emulsão” (ZUCHINALI, 2017, p. 25), cujo meio reacional trata-se da água. A partir deste processo, também é possível a formação de tintas à base de copolímeros, como é o caso das tintas estireno-acrílicas observadas neste trabalho.

A polimerização em emulsão é um processo que, em linhas gerais, ocorre dentro das micelas que se transformam em partículas de polímero. Afim de facilitar a compreensão das reações em sistemas de emulsão, podemos dividi-las em três etapas, como ilustrado na Figura 3 :

Figura 3 – Etapas da polimerização em emulsão



Fonte: ZUCHINALI (2017, p. 32)

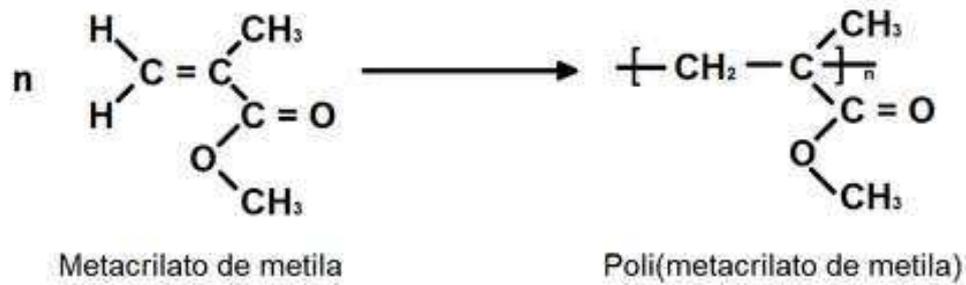
No início do processo, temos dissolvido na água (fase contínua), o emulsificador, o monômero e outros agentes responsáveis pela reação, como um iniciador (FILHO, 2013). O agente emulsificante encontra-se, nesta fase, parcialmente dissolvido na água e parcialmente agregado à superfície das partículas de monômeros, estabilizando-as em forma de micela. A partir da decomposição do iniciador, radicais livres são liberados na fase contínua e são capturados pelas micelas, inchando-as, processo conhecido por nucleação micelar (ZUCHINALI, 2017).

O mecanismo de ação do iniciador caracteriza esta primeira etapa, conhecida, justamente, como Iniciação. O radical livre derivado do iniciador selecionado rompe a ligação π do ácido acrílico ou metacrílico selecionado para a reação e se liga ao monômero (Fig. 4), “transferindo seu estado de excitação para a nova molécula formada” (MEIRA, 2017), como pode ser conferido no esquema abaixo. Ao serem capturados pelas micelas, os radicais poliméricos propiciam o início da próxima etapa.

Figura 4 – Esquema representativo da reação de iniciação.



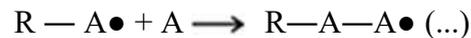
Figura 5 – Rompimento da dupla ligação entre carbonos no metacrilato de metila.



Fonte: Wikipédia

A segunda etapa consiste em reações de propagação (Fig.5), nas quais o monômero disperso difunde-se em micelas que, por sua vez, crescem a partir de reações de adição e formam as partículas de polímeros. Este intervalo é concluído com o desaparecimento das gotas de monômero no meio contínuo (ZUCHINALI, 2017; FILHO, 2013). Vale ressaltar que o processo de polimerização não ocorre na fase contínua e nem nas partículas de monômeros, o processo se dá quase inteiramente dentro das micelas devido à sua natureza lipofílica (PILZ, 2004).

Figura 6 – Esquema representativo da reação de propagação.



Na última etapa de reação o sistema é constituído unicamente por partículas de polímero inchadas por monômeros (LENZI *et al.*, 2004). O produto final tem a forma de látex e, resulta nos polímeros ou copolímeros utilizados em diversos materiais, tais quais tintas e adesivos (CAMARGO, 2014).

As reações de terminação da polimerização em emulsão podem ocorrer de duas maneiras: Terminação por acoplamento direto, (combinação) i.e., dois radicais se ligam, estabilizando um ao outro (MARINANGELO, 2010); terminação por desproporcionamento, gerando uma cadeia polimérica insaturada e outra saturada (Fig. 7).

Figura 7 – Esquema representativo da reação de terminação por acoplamento direto ou combinação.

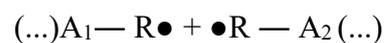
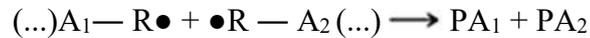


Figura 8 – Esquema representativo da reação de terminação por desproporcionamento.



Cabe observar que, os monômeros escolhidos inicialmente definirão as características do látex. Portanto, se os monômeros selecionados são acrílicos, o produto final é um látex acrílico que, posteriormente ao processo citado acima, passará por outras fases de produção industrial até resultar em uma tinta de emulsão acrílica, um dos processos pode vir a ser a separação do produto polimérico do látex, por exemplo (ZUCHINALI, 2017; LENZI *et al*, 2004).

1.2.1.2 Formação do filme

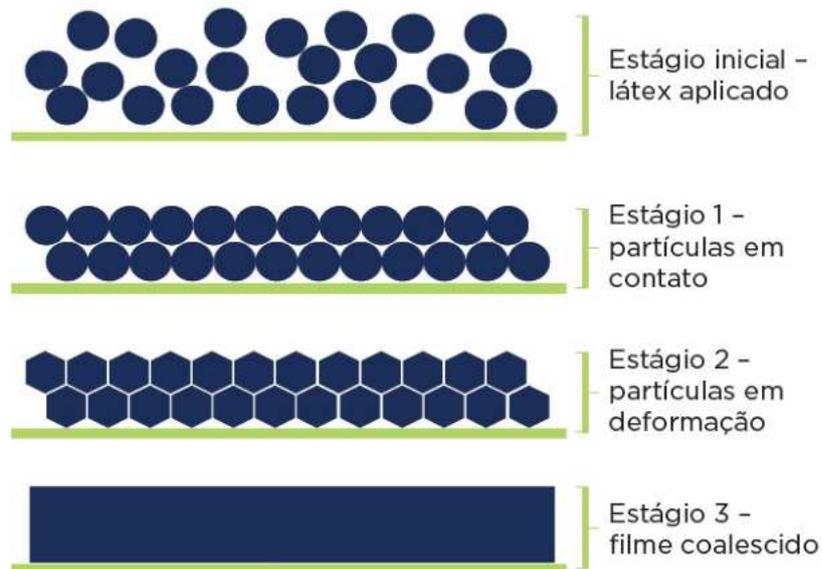
Uma vez que a tinta acrílica (emulsão) encontra-se pronta para aplicação, outro ponto importante a ser discutido trata-se da formação do filme que, em uma tinta acrílica, se dá pelo processo de coalescência, um fenômeno físico responsável pela formação do filme plástico tão característico da tinta acrílica. Assim como o processo de polimerização, esta é uma etapa importantíssima visto que a formação do filme determina as principais características óticas e estéticas da técnica.

Como é possível acompanhar por meio da Figura 2, a primeira etapa do processo de coalescência das micelas inicia-se com a evaporação da água, formando uma superfície semi-seca; na próxima etapa a tinta encontra-se seca ao toque e então o filme começa a ser formado, ou seja, a partir daqui as partículas de polímero começam a se fundir, caracterizando o processo de coalescência (PILZ, 2004); na última etapa o solvente e a água remanescentes evaporam completamente, finalizando o processo de secagem com a fusão completa do polímero – o que pode levar dias ou meses a depender da espessura da camada de tinta aplicada.

Com a crescente compactação do polímero, as forças de capilaridade tendem a se intensificar, o que colabora com o processo de perda de água durante a secagem.

Essa ação capilar compacta as esferas de acrílico umas contra as outras em um padrão de favo de mel e elas começam a formar um filme coeso mais ou menos contínuo. À medida que isso ocorre, as esferas de polímero se deformam e se combinam [...] (GOLDEN, J. et al, 1996, p.1)

Figura 9 – Etapas do processo de coalescência



Fonte: Oxiteno (2021)

Embora o processo de secagem seja comum às diferentes fabricantes, o aspecto final da tinta está sujeito a mudanças. Isso ocorre uma vez que algumas propriedades físicas da tinta, tais quais a dureza e adesão não estão completamente desenvolvidas até a última etapa de secagem; outro fator é a quantidade e a qualidade dos aditivos presentes, visto que os mesmos agem em todos os processos descritos acima, desde a polimerização em emulsão até a formação do filme de tinta.

1.2.2 Aditivos

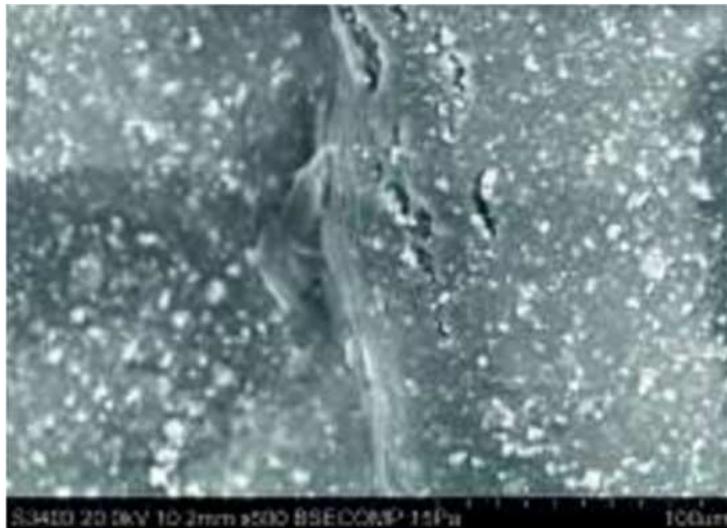
Tintas industrializadas apresentam aditivos, visto que os mesmos são responsáveis pela performance da tinta e, conseqüentemente, suas características técnicas – função esta que, tradicionalmente, o aglutinante, por si, determinava. Estes por sua vez, definem características que vão desde as propriedades óticas, como o brilho e a saturação, até propriedades reológicas, como o grau de viscosidade e estabilidade do material.

Os mecanismos de atuação dos aditivos são amplos e podem ser categorizados, de maneira geral, em: aditivos de cinética, a exemplo dos catalisadores; aditivos de reologia, como é o caso dos espessantes; aditivos de processo, como os surfactantes e de preservação, tais quais biocidas e estabilizantes de luz ultravioleta (UV) (POLITO, 2006).

Alguns aditivos que podemos citar tratam-se do dióxido de titânio (TiO_2), utilizado enquanto moderador de cor e saturação (REDIGOLO, 2018); a sílica (SiO_2), que age enquanto estabilizador e garante a suspensão de partículas sólidas, evitando o escorrimento; derivados de celulose, tal qual o carboximetilcelulose (CMC), enquanto agente espessante; solventes coalescentes, adicionados afim de garantir a plasticidade do filme e agindo diretamente sobre a formação do mesmo abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) (JABLONSKI *et al.*, 2004), entre outros aditivos.

É evidente que cada um dos aditivos descritos acima desempenha função imprescindível quanto as propriedades da tinta, porém, vale destacar o papel do emulsificador, também conhecido por surfactante. Este aditivo tem papel crucial quanto à produção do aglutinante da tinta, uma vez que é ele quem possibilita a polimerização em emulsificação. Para tanto, este produto é acrescentado em grandes quantidades afim de estabilizar a emulsão, o que pode levar a problemas já observados em obras de arte contemporânea: a migração do surfactante para a superfície, o que é amplamente discutido em artigos como Burnstock *et al.* (2004), Scalarone *et al.* (2007), Ormsby *et al.* (2013) e Pagnin *et al.* (2021).

Figura 10 – Migração do surfactante para a superfície da tinta acrílica

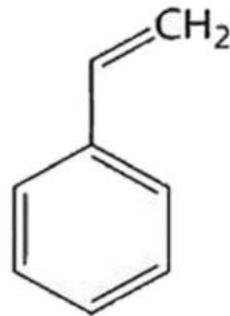


Fonte: LOPEZ, Irene; OLABARRIA, Miren (2016)

Agentes coalescentes também desempenham grande papel quanto à formação do filme de emulsões acrílicas, visto que eles definem o processo de coalescência e determinam a qualidade final do produto. Como observa Pilz (2004, p.35), “uma emulsão com composição monomérica adequada pode apresentar desempenho negativo se não formar uma película com qualidade satisfatória”.

Embora não haja dúvidas acerca da importância dos aditivos para as tintas de origem industrial, a interação deles com outros componentes da tinta e com o ambiente ainda é desconhecido, o que coloca uma incógnita quanto à conservação de bens produzidos com tintas acrílicas. Cabe observar que, “salvo alguns aditivos voláteis, todos os aditivos permanecem no filme de tinta seco” (JABLONSKI *et al*, 2004, p.4). Um bom exemplo trata-se do estireno que, em muitas fabricantes, é utilizado como parte do aglutinante enquanto polímero base. Este componente colabora com o enrijecimento do filme formado, bem como aumenta a resistência química do produto. Entretanto, mesmo em pequenas quantidades, tende a amarelecer com exposição a luz UV devido à instabilidade da dupla ligação entre carbonos (Fig. 10) (AREAS & SOUZA; STANDEVEN, 2011). Este fator torna-se ainda mais complexo à medida em que os componentes de tais tintas configuram segredos industriais, portanto, além de serem desconhecidos, variam entre as fabricantes.

Figura 11 – Fórmula estrutural do estireno



Fonte: Wikipedia, 2020.

Na perspectiva do FTIR, os aditivos são produtos complexos de serem caracterizados. Isso ocorre não só pelo fato de constituírem segredos industriais, mas por seus respectivos sinais se confundirem com àqueles relativos ao aglutinante. Mesmo que seja possível identificar a presença de um ou outro composto a partir do estiramento molecular, a definição mais acurada de uma molécula é dificultada à medida em que a geometria molecular, por si, é capaz de caracterizar componentes completamente distintos.

1.2.3 Material colorido

A parte colorida de uma tinta pode ser constituída por corantes, pigmentos e influenciada por cargas¹. Enquanto estes dois primeiros são responsáveis, sobretudo, pela cor e suas propriedades, como brilho, opacidade e saturação, o papel das cargas vai além, apresentando importância quanto à fatores como a aderência da tinta, suplemento para o pigmento, viscosidade e resistência térmica – o que vêm a ser indispensável levando em consideração a natureza industrial das tintas acrílicas.

Como observa Mayer (2015), o material colorido em resinas sintéticas encontra-se em dispersão em meio à emulsão acrílica. Uma vez que a principal diferença entre pigmentos e corantes reside, justamente, na solubilidade ou não, em um aglutinante, nota-se que as tintas industriais utilizam, em sua maioria, pigmentos – o que também pode ser conferido nas embalagens das tintas a partir dos códigos de pigmentos. Neste trabalho, todas as cores selecionadas tratam-se de pigmentos e podemos dividi-las entre pigmentos inorgânicos: vermelho e amarelo de cádmio, azul cobalto e branco de titânio – presentes nas tintas da Acrilex; e pigmentos orgânicos: magenta quinacridona, azul ftalo e negro de fumo, cores pertencentes à Cofix.

Do ponto de vista químico, a cor ocorre de maneira semelhante em compostos orgânicos e inorgânicos. A formação de cores em ambos, parte do princípio de transições eletrônicas que absorvem um determinado comprimento de onda e refletem uma cor complementar. A diferença fundamental deste processo entre pigmentos orgânicos e inorgânicos encontra-se no tipo de transição realizada (MARTINS *et al.*, 2015).

Em compostos orgânicos o fenômeno da cor pode ocorrer de duas maneiras: a partir de transições entre os elétrons do orbital ligante para o orbital antiligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) ou por meio de transições entre elétrons não ligantes para orbitais antiligantes ($n \rightarrow \pi^*$). Como observa Martins *et al.* (2015), “quanto maior o número de ligações duplas conjugadas, menor será a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligante”, logo, menor a energia necessária para excitar a molécula. Uma vez que compostos inorgânicos são, majoritariamente, caracterizados por óxidos de metais, o fenômeno da cor é quase sempre mediado pela transição eletrônica em orbitais d.

Em uma análise de FT-IR, pigmentos inorgânicos absorvem no infravermelho distante, abaixo de 400 cm^{-1} . Bandas características de pigmentos inorgânicos podem ser observados em uma análise de infravermelho médio quando apresentam impurezas ou encontram-se

¹¹ Embora as cargas façam parte dos aditivos, estas influenciam diretamente nas características óticas relacionadas às cores das tintas, tais quais brilho e saturação e, por este motivo, estes materiais serão discutidos nesta sessão.

misturados a outros materiais, como ocorre em tintas industrializadas, por exemplo (LEITE, 2008).

Cargas geralmente tratam-se de compostos inorgânicos, diferenciando-se dos pigmentos pelo índice de refração. Cargas apresentam índice de refração baixo e, portanto, baixo poder de cobertura (JUNIOR, 2012). Em alguns casos, quando tais compostos não apresentam possibilidade de transição eletrônica entre os orbitais d-d, as transições ocorrem somente entre os orbitais ligantes e antiligantes, exigindo energia aquém da luz visível, o que resulta em compostos brancos ou incolores (MARTINS *et al.*, 2015). O fato de cargas não apresentarem cor é uma vantagem com relação à formulação da tinta, visto que, do ponto de vista artístico, a saturação da cor é um fator importante.

Vale ressaltar também que o papel das cargas vai além de baratear o custo de uma tinta, tais produtos colaboram com a densidade da tinta, são capazes de modificar características óticas como o brilho e a saturação, e afetam na viscosidade do material em que são aplicadas (LEITE, 2008). Algumas das cargas mais utilizadas tratam-se do talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), sílica (SiO_2) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$), sendo este último uma das cargas mais alvas (BARTHOLI, 1998) o que pode vir a afetar a saturação dos pigmentos contidos em uma tinta.

1.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho é, reconhecidamente, uma das técnicas mais importantes no que diz respeito à obtenção de informações acerca da presença de grupos funcionais, principalmente, em estruturas moleculares. No campo da conservação e do restauro, tal técnica nos permite uma compreensão ímpar sobre um bem cultural, visto que as possibilidades de análise se estendem desde a identificação técnica até possíveis falsificações.

Fundamentalmente, a técnica se caracteriza pela incidência de radiação infravermelha sobre uma amostra; em seguida, a mesma é absorvida e tal energia é convertida em energia vibracional; por fim, a mesma é transmitida e registrada enquanto banda de absorção. Isso ocorre pois, a faixa de radiação que comporta o infravermelho (entre 700 e 50×10^4 nm) corresponde com os movimentos vibracionais naturais das moléculas, o que significa afirmar que a absorção energética apenas amplia os movimentos de estiramento e dobramento que já ocorrem (PAVIA, D. *et al.*, 2008).

Cabe ressaltar que, embora a frequência de radiação seja a mesma necessária para excitar determinada molécula, nem todas as ligações são capazes de absorver no infravermelho. Isso ocorre porque, como observa Kaur *et al.* (2021), é necessário que as moléculas possuam

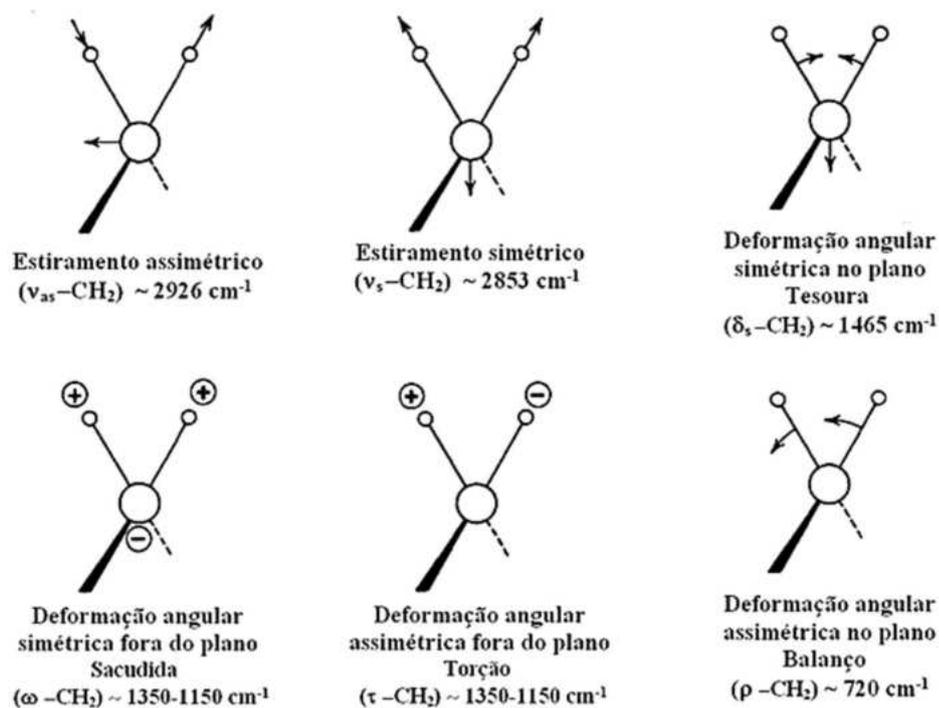
um vetor momento dipolar que se altere em função do tempo, i.e., “uma ligação deve apresentar um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida” (PAVIA, D. et al., 2008, p. 17). Os autores ainda completam afirmando que, a partir da oscilação do dipolo elétrico é possível a interação entre o campo eletromagnético da radiação infravermelha que, por sua vez, varia de maneira senoidal. Neste sentido, a técnica pode ser falha quanto a identificação de ligações simétricas, tais quais O_2 e H_2 , entre outras moléculas apolares, por exemplo.

Como observado acima, a energia absorvida por uma molécula, exacerba seu movimento vibracional, ou seja, ocorrem mudanças nas distâncias e ângulos internos da molécula. Os mais simples modos vibracionais podem ser descritos enquanto estiramento (ou deformação axial) e dobramento (deformação angular). Como bem descreve Haack (2010, p. 9),

uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que tem um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem.

Na figura abaixo é possível conferir as possibilidades destes movimentos em uma molécula.

Figura 12 – Modos vibracionais para o grupo funcional metileno ($—CH_2$)



Fonte: SILVERSTEIN, 2005

Descritos os princípios gerais acerca do FT-IR, no presente trabalho o modo utilizado para análise dos filmes de tinta se tratou da Refletância Total Atenuada – ATR. O princípio de funcionamento desta técnica se baseia em uma reflexão angular específica da radiação infravermelha incidente sobre a amostra (SOUZA, 2009). A medida que o feixe de infravermelho atravessa uma amostra a partir do cristal de ATR, a radiação incidente é totalmente refletida internamente pela amostra e, como resultado, a radiação sofrerá perda de energia nos comprimentos de onda específicos em que o material a absorve (KAUR *et al.*, 2021), deste modo, “a intensidade da radiação é atenuada devido às múltiplas reflexões ao longo do comprimento da amostra e um espectro de superfície é produzido” (SOUZA, 2009).

Figura 13 – Filme de tinta passando por análise em módulo ATR.



No campo da conservação e do restauro em que múltiplas áreas do conhecimento coexistem e atuam em prol, sobretudo, do patrimônio cultural, técnicas analíticas se mostraram muito versáteis quando apropriadas por este ramo. Inúmeros são os artigos publicados que visam a investigação de obras de arte com os mais diferentes objetivos: Kasiri *et al.* (2014) após

experimentos sobre foto-oxidação em tintas acrílicas vermelhas, utiliza a técnica FTIR-ATR para avaliar os efeitos da luz UV sobre as amostras; Pintus e Schreiner (2010) também se utilizaram da técnica para a identificação e caracterização de aglutinantes acrílicos; Em 2010, o Instituto de Conservação do Museu Smithsonian publicou a tese de PhD de Miguel F. Silva abordando diferentes investigações sobre técnicas modernas em pinturas modernas e contemporâneas. Neste trabalho, a versatilidade do FTIR-ATR, bem como outras técnicas de análise, é denotada a partir das frentes de investigação: testes de envelhecimento material, consequência dos diferentes tipos de limpeza, caracterização técnica, efeitos da água sobre obras de arte produzidas a partir de técnicas a base de polímeros, entre outras discussões.

No Brasil, recentemente, a técnica de FT-IR foi utilizada para investigação das pinturas “Samba” e “Carnaval” do artista moderno Emiliano Di Cavalcanti, localizadas no Teatro João Caetano, no Rio de Janeiro.² As pinturas passavam pelo processo de restauração quando foram realizadas as análises. O projeto foi coordenado pelo professor Edson Motta Jr. e as medições foram realizadas pelo Professor Daniel Aguiar e Professora Milena Barbosa.

Aquém das limitações técnicas de tal espectroscopia, a mesma abarca grande possibilidade de discussões, seja para a identificação de novos materiais ou para retomar antigos debates acerca do campo do patrimônio cultural. Portanto, a investigação científica e a importância de tais medições, apenas reforça, de maneira singular, a importância da interdisciplinaridade dentro da conservação e do restauro.

² As análises foram feitas a partir do módulo de Refletância Externa (FTIR-ER), uma vez que se tratavam de pinturas murais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Identificar e analisar os dados obtidos a partir de espectroscopia de infravermelho médio acerca do aglutinante e aditivos que constituem as tintas acrílicas de fabricação nacional, Acrilex e Corfix

2.2 Objetivos específicos

- Comparar e distinguir, quimicamente, as tintas das fabricantes selecionadas a partir dos dados obtidos em espectroscopia.
- Comparar os espectros de cores distintas da mesma fabricante.
- Comparar os espectros de cores iguais e de fabricantes diferentes.

3. METODOLOGIA

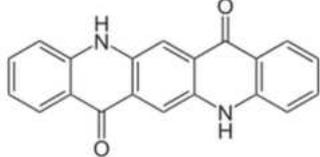
3.1 Preparo dos filmes de tinta

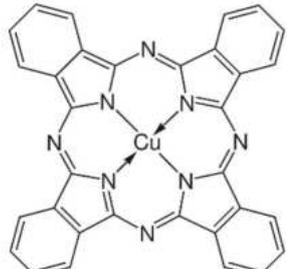
Foram investigadas um total de 10 cores de tintas acrílicas de fabricação nacional, sendo cinco cores pertencentes à Acrilex, linha Acrilex Colors e cinco da marca Corfix, kit com a linha de cores básicas. As mesmas podem ser conferidas na tabela 1.

Nenhum tratamento foi feito com as tintas, que foram usadas como recebidas.

Não foi feita medida da espessura dos filmes de tinta.

Tabela 1 – Lista de tintas classificadas por fabricante, lote e cor.

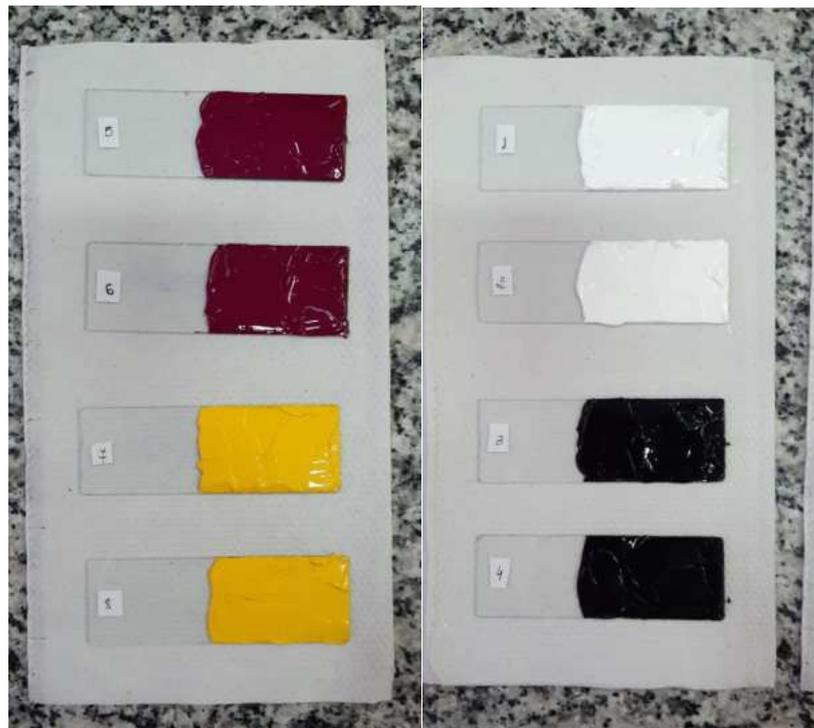
Fabricante	Lote	Cor/ Código	Pigmento/corante
Acrilex	603777	Branco de titânio (BraTi.A)	TiO ₂
	603777	Preto (PreNi.A)	Não informado
	603777	Vermelho de Cádmio (VerCa.A)	CdS
	603777	Amarelo de cádmio (AmCa.A)	CdS/ CdSe
	564183	Azul cobalto (AzCo.A)	CoAl ₂ O ₄
Corfix	80021	Branco de titânio (BraTi.C)	TiO ₂
	80021	Preto (PreNi.C)	C
	80021	Magenta quinacridona (Mag.C)	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ [1] 
	80021	Amarelo de Cádmio (AmCa.C)	CdS

	80021	Azul ftalocianina (AzFta.C)	$C_{32}H_{16}CuN_8$ [2] 
--	-------	--------------------------------	--

Fonte: Tabela – elaborado pelo autor. Dados - [1] WIKIPEDIA (2022); [2] WIKIPEDIA (2022)

Uma duplicata de cada cor foi preparada, resultando em 20 amostras. As tintas foram aplicadas sobre lâminas de vidro de tamanho 7,5 x 2,5 cm, todas identificadas numericamente e pesadas em uma balança analítica de precisão *Shimadzu*.

Figura 16 - Filmes de tinta em duplicatas da fabricante Corfix



Cabe observar que o tempo decorrido entre o processo de secagem e as análises com o infravermelho distinguiram. Enquanto as amostras com tinta Acrilex foram submetidas ao espectrômetro após 26 horas de secagem; as amostras com a tinta Corfix foram analisadas após duas semanas devido a disponibilidade do espectrômetro.

3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes foram analisados com um espectrômetro de infravermelho BRUKER (Alpha II), com faixa de leitura ajustada entre 4000 e 400 cm^{-1} . As caracterizações foram feitas através dos modos de refletância total atenuada (ATR). A leitura de cada amostra teve duração de 80 segundos e o número de varredura estabelecido foi 64 *scans* para ambos os modos de análise. As linhas de base dos espectros foram corrigidas através de algoritmos implementados pelo OMNIC. As absorções de infravermelho médio coletadas foram diretamente comparadas entre as cores de tintas de ambas as marcas através de uma abordagem de *fingerprint*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo dos filmes de tinta

Tabela 2 – Massa dos filmes de tinta organizada por fabricante e cor.

Fabricante	Cor	Massa de tinta aplicada
Acrilex	Branco de titânio	Lâmina 1: 1,33 g
		Lâmina 2: 1,46 g
	Preto	Lâmina 3: 1,28 g
		Lâmina 4: 1,38 g
	Vermelho de cádmio	Lâmina 5: 1,63 g
		Lâmina 6: 1,18 g
	Amarelo de cádmio	Lâmina 7: 1,47 g
		Lâmina 8: 1,30 g
	Azul cobalto	Lâmina 9: 1,88 g
		Lâmina 10: 1,50 g
Corfix	Branco de titânio	Lâmina 1: 1,0 g
		Lâmina 2: 0,6 g
	Preto	Lâmina 3: 0,56 g
		Lâmina 4: 0,5 g
	Magenta	Lâmina 5: 0,5 g
		Lâmina 6: 0,45 g
	Amarelo de cádmio	Lâmina 7: 0,44 g
		Lâmina 8: 0,46 g
	Azul ftalo	Lâmina 9: 0,5 g
		Lâmina 10: 0,5 g
		Massa média: 1,0 g

As diferenças entre as massas aplicadas entre os lotes da Acrilex e da Corfix se deve à percepção da quantidade de tinta necessária para que a espectroscopia pudesse ser executada. Após as análises com os filmes de tinta da Acrilex, notou-se que a aplicação de menor quantidade de tinta não impossibilitaria a geração do espectro.

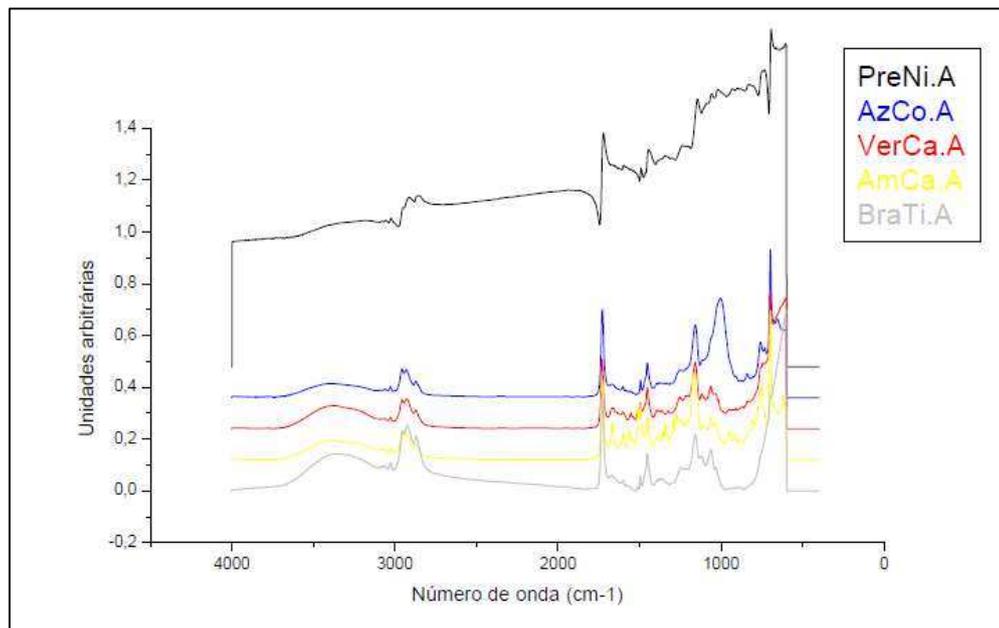
4.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de analisar os filmes de tinta utilizados neste trabalho, foram adotadas duas abordagens distintas: I - A comparação de cores diferentes da mesma fabricante e II – A comparação entre as mesmas cores de fabricantes distintas.

4.2.1 Comparação entre cores diferentes da mesma fabricante

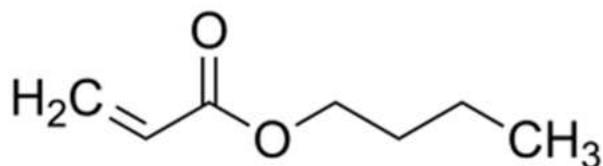
A) Análise dos espectros dos filmes de tinta da Acrilex

Figura 17 – Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados da fabricante Acrilex. Preto N/i (linha preta); Azul cobalto (linha azul); vermelho de cádmio (linha vermelha); amarelo de cádmio (linha amarela); branco de titânio (linha cinza).



A partir da sobreposição dos espectros, é possível observar sinais semelhantes que possibilitam a caracterização do aglutinante acrílico. Nos espectros observa-se um forte sinal em 1728 cm^{-1} , correspondente ao estiramento (ν) de uma carbonila éster ($\text{C}=\text{O}$) e uma forte banda próximo ao 1159 cm^{-1} que, muito possivelmente se refere ao mesmo grupo funcional (SILVERSTEIN *et al.*, 2005): ambas as bandas de absorção são indicativos do ligante acrilato (FAIA, 2018; PILZ, 2004). Além destes sinais, a banda em 697 cm^{-1} caracteriza a deformação angular (δ) da ligação C-H do anel benzênico que, somado a outras bandas, é um forte indicativo do estireno.

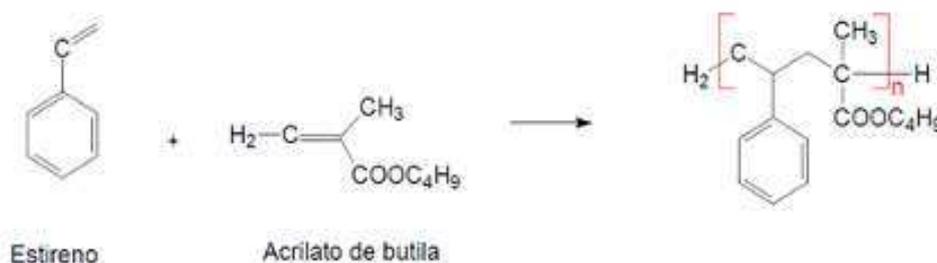
Figura 18 – Fórmula estrutural do acrilato de butila.



Fonte: Wikipedia, 2018.

Cabe observar que, de acordo com Faia (2018, p. 28) “o acrilato de butila é um dos monómeros presentes na composição de resinas com ligantes acrílicos e estireno-acrílicos” e, ainda de acordo com autora, os sinais que indicam este monômero, além dos já citados acima, inclui a banda 1273 cm^{-1} que, nas análises realizadas para este trabalho, aparecem com um pequeno deslocamento, registrando 1269 cm^{-1} e é indicativo da absorção δCH do aglutinante acrílico (REDÍGOLO, 2018). Tais observações colaboram para a determinação dos ligantes enquanto estireno-acrílico em todas as tintas analisadas da Acrilex, bem como apontam para a resina formada por monômeros de acrilato de butila (Fig.). Somado a tais bandas podemos destacar os sinais localizados entre 3100 e 3000 cm^{-1} , referentes ao estiramento do C-H aromático (TAVARES, *et al.*), bem como os sinais entre 760 e 700 cm^{-1} , referentes ao mesmo grupo (PILZ, 2004); Além dos sinais bipartidos que indicam as bandas 2956 cm^{-1} e 2934 cm^{-1} e que correspondem ao estiramento C-H dos grupos metila (CH_3) e metileno (CH_2); vale destacar para os mesmos grupamentos citados o sinal 1452 cm^{-1} (PILZ, 2004).

Figura 19 – Reação de polimerização para a formação de uma resina acrílico-estirenada.



Fonte: LOPES, 2019

Para além das discussões acerca do polímero base componente desta fabricante, ao comparar as amostras entre si alguns sinais se destacam, tornando os espectros muito distintos. Devido a quantidade de componentes químicos presentes no corpo da tinta, tais sinais podem ser designados não só aos pigmentos, mas às cargas e aditivos.

Cabe observar, entretanto, uma dificuldade quanto à especificidade das identificações destes componentes, já que existe, além da sobreposição de sinais, uma semelhança muito grande quanto aos compostos orgânicos e inorgânicos que formam estes materiais. É o caso, por exemplo, do sulfato de bário (BaSO_4), o caulim (um aluminossilicato de fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$) e as sílicas (SiO_2) – cargas e aditivos acrescentados à tinta e que apresentam em sua estrutura as ligações Si-O ou Si-O-Si e, portanto, estão sujeitos a compartilharem os sinais de identificação.

Neste sentido, a partir da sobreposição dos espectros da marca Acrilex, foi possível observar o sinal 1063 cm^{-1} na maioria das amostras, com exceção da tinta azul cobalto (na tinta preto o sinal apresenta deslocamento para 1058 cm^{-1}). Esta é uma banda que pode ser atribuída à ligação S-O. De acordo com Barni *et al.* (2021) este sinal pode caracterizar o sulfato de bário, uma carga que colabora com a densidade e brilho da tinta. Porém, cabe ressaltar que uma identificação mais precisa não é possível devido à ausência da banda satélite que o caracteriza (981 cm^{-1}) e por esta faixa de sinais ($1000\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$) também corresponder à faixa de absorção dos derivados de silicatos, componentes que serão discutidos a seguir.

Na tese de Redígolo (2018), o mesmo confirma a presença de três aditivos nas tintas Acrilex: a caulinita (Al_2O_3), o dióxido de titânio (TiO_2) e o sulfato de cálcio (CaSO_4). Nos espectros, os respectivos sinais são muito discretos e se confundem com aqueles referentes ao polímero, além de se encontrarem com um pequeno deslocamento quando comparados a bibliografia consultada. O que se pode afirmar acerca destes componentes, neste sentido é: embora Redígolo (2018) não tenha confirmado a presença do sulfato de bário, o sinal que o indica não deve ser ignorado; em Silverstein *et al.* (2005) o mesmo localiza as bandas de absorção dos sulfatos (νSO_4^{2-}) entre $1415\text{-}1380$ e $1200\text{-}1185 \text{ cm}^{-1}$, nos filmes de tinta podemos conferir sinais em 1393 cm^{-1} para as cores vermelho de cádmio, azul cobalto, preto e branco de titânio e 1388 cm^{-1} e 1172 cm^{-1} para a amostra amarelo de cádmio – o que pode indicar a presença deste produto, muito embora não seja possível constatar a presença do cálcio. Faia (2018) ainda inclui os sinais localizados entre $1000\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ nesta leitura, responsáveis pela ligação S-O e $700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ para a ligação O-S-O, os quais podem ser notados nas amostras amarelo e vermelho de cádmio pela banda 950 cm^{-1} e 961 cm^{-1} no branco de titânio e preto, além das bandas 654 , 625 e 621 cm^{-1} observados, respectivamente, nas tintas azul cobalto, preto e amarelo de cádmio.

Aditivos a base de silicatos também são comuns na fabricação de tintas industrializadas, estes materiais costumam ser acrescentados às tintas afim de melhorar suas propriedades

mecânicas (BRASIL, 2019). Podemos observar uma possível presença deste componente na amostra da tinta azul cobalto, por exemplo, com o sinal 1003 cm^{-1} , banda muito intensa e exclusiva desta amostra e que indica material derivado do silício (Si) (BARNI et al., 2021). Este componente também é denunciado pelas bandas $750, 757, 767$ e 744 cm^{-1} nas cores preto, azul, amarelo e vermelho, respectivamente, configurando possíveis indicadores do estiramento da ligação Si-O-Si (FAIA, 2018). Para este mesmo grupo de sinais Redígolo (2018) os configura, mais especificamente, enquanto indicadores da ligação $\nu\text{Al-O-Si}$ da caulinita, com exceção apenas dos sinais 750 e 744 cm^{-1} , que se encontram fora da faixa conferida pelo autor ($754\text{-}789\text{ cm}^{-1}$) — vale ressaltar que Pilz (2004) considera tais sinais enquanto flexões do anel aromático do aglutinante. Por fim, como citado anteriormente, os sinais entre $1000\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ também são considerados de absorção dos silicatos (FAIA, 2018). Deste modo os sinais $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ são inconclusivos, em relação ao já relatado na literatura e demandariam outras técnicas analíticas (e.g. espectroscopia de absorção atômica) para uma análise mais acurada acerca da presença de silício.

Como observa Redígolo (2018), a caulinita e o talco, aditivos que apresentam a sílica em sua estrutura, também fazem parte da composição da Acrilex e podemos observar uma possível manifestação destes componentes com as seguintes faixas de absorção: 3631 cm^{-1} que caracteriza a ligação $\nu\text{O-H}$ tanto da caulinita quanto do talco e podem ser observados nas amostras da tinta azul, amarelo e na amostra vermelho de cádmio com um deslocamento para 3652 cm^{-1} ; outros sinais referentes ao caulino são as bandas 804 cm^{-1} indicador da ligação Si-O-Si e observado na amostra amarelo de cádmio (FAIA, 2018); $903, 906$ e 909 cm^{-1} com atribuição provável à ligação Al-Al-O e presente nas amostras preto, vermelho e azul, respectivamente (FAIA, 2018). Os sinais entre 1118 e 1123 cm^{-1} estão presentes em todas as amostras, com exceção do preto, e também são potenciais indicadores da ligação $\nu\text{Si-O}$ da caulinita (REDÍGOLO, 2018). Outros dois sinais podem ser observados para a mesma ligação, porém, como localiza Faia (2018), os mesmos podem ser atribuídos ao talco: são eles a banda 654 cm^{-1} na tinta azul e 961 cm^{-1} na tinta branca, ambos os sinais constam na tinta preto.

Os carbonatos também configuram cargas muito comuns na produção de tintas, seja de maneira industrializada ou artesanal. De acordo com Gunasekaran et al. (2006), Os carbonatos apresentam bandas de absorção em quatro regiões distintas do espectro de Infravermelho: $1450\text{-}1420, 1000\text{-}1100, 890\text{-}870$ e $720\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, sendo que este último grupo é característico de cada mineral, possibilitando diferenciá-los. Como é possível acompanhar na tabela abaixo, as

amostras apresentam sinais muito semelhantes, indicando potencial presença de uma carga proveniente de um carbonato.

Tabela 3 – Caracterização das principais bandas de absorção das cargas minerais de carbonato nas amostras da Acrilex.

	1450 -1420 cm^{-1}	1400-1390 cm^{-1}	1100-1000 cm^{-1}	890 -870 cm^{-1}	720 -700 cm^{-1}
Branco de titânio	1452 ³ cm^{-1}	1394 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	883 cm^{-1}	
Vermelho de cádmio	1452 cm^{-1}	1392 cm^{-1}	1031 cm^{-1}	867 cm^{-1}	
Azul cobalto	1452 cm^{-1}	1393 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	876 cm^{-1}	731 cm^{-1}
Amarelo de cádmio	1451 cm^{-1}	1388 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	891 cm^{-1}	
Preto	1447 cm^{-1}	1391 cm^{-1}	1022 cm^{-1}		736 cm^{-1}

Fonte: Tabela – elaborado pelo autor. Dados – [1] FAIA, 2018; [2] GUNASEKARAN, et al, 2006.

Embora o autor cite apenas quatro faixas de absorção, as amostras apresentaram semelhança muito grande nos sinais entre 1390-1400 cm^{-1} , Faia (2018) também faz uso desta faixa e a indica enquanto representante da ligação O-C-O. Outra observação pertinente é que, embora todos os sinais indiquem a presença de um carbonato na composição da tinta, seu diagnóstico não pode ser confirmado, visto que os sinais satélites que possibilitam uma identificação mais acurada não podem ser observados nos espectros. A única exceção é a banda 731 cm^{-1} na amostra de azul, que se aproxima do sinal característico da dolomita (728 cm^{-1}) (GUNASEKARAN *et al.*, 2006).

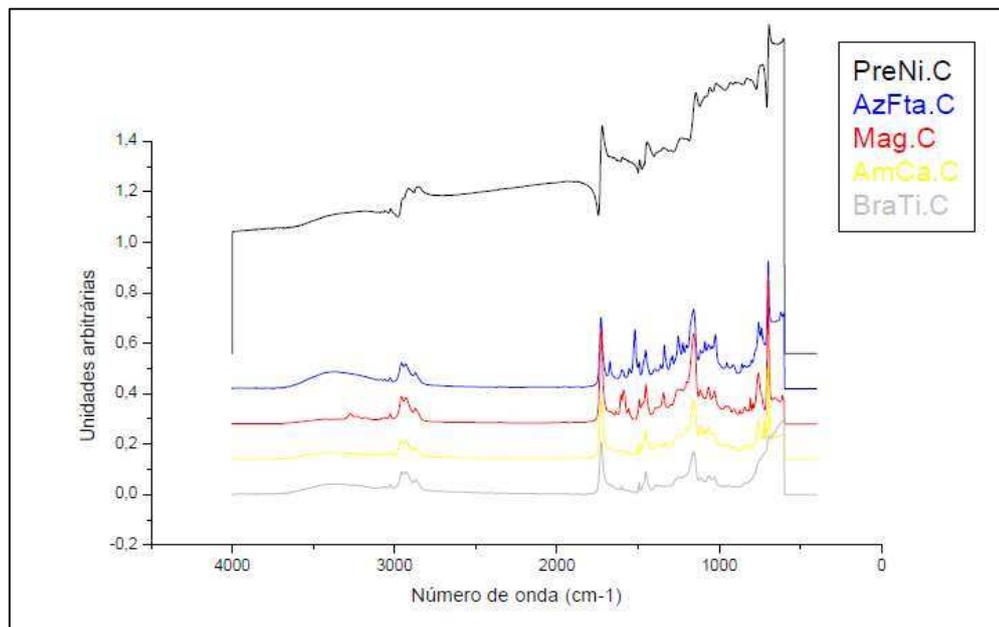
Por fim, as cores analisadas parecem apresentar o mesmo aglutinante, de base estireno-acrílica. Os sinais atribuídos aos aditivos também apresentam grande semelhança, salvo a intensidade das bandas. A partir da visualização em *stack* dos espectros, também foi possível destacar grande semelhança entre as cores azul de cobalto e vermelho de cádmio e entre as cores branco de titânio e preto. O espectro da tinta amarelo de cádmio se mostrou o mais distinto entre os pares, apresentando maior informação, seja em quantidade quanto em qualidade, o que

³ Vale ressaltar que, enquanto Faia (2018) aponta a banda 1452 cm^{-1} enquanto um possível indicativo de uma carga proveniente de um carbonato, Pilz (2004) aponta este mesmo sinal enquanto sinalizador dos grupamentos metila e metileno, ambos provenientes do aglutinante, o que demonstra discordância entre a bibliografia analisada quanto aos espectros de tintas acrílicas industrializadas.

nos leva a constatar que, apesar de compartilharem do mesmo íon, as cores vermelho de cádmio e amarelo de cádmio apresentam diferenças consideráveis.

B) Análise dos espectros dos filmes de tinta da Corfix

Figura 20 – Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados da fabricante Corfix. Preto N/i (linha preta); Azul ftalo (linha azul); magenta (linha vermelha); amarelo de cádmio (linha amarela); branco de titânio (linha cinza).



A partir da análise das bandas referentes ao polímero, pôde-se observar um padrão entre os sinais atribuídos à Acrilex e a Corfix, i.e., ambas as fabricantes apresentam a mesma formulação quanto ao aglutinante: o monômero estireno e o acrilato, mais especificamente o homopolímero acrilato de butila. Esta última atribuição pode ser observada no intervalo das bandas entre 800 e 1100 cm^{-1} , como observa Pilz (2004)⁴.

Conforme análise das tintas Acrilex, a partir do estudo de Redígolo (2018) o mesmo afirma que as tintas nacionais são compostas pelos mesmos preenchedores: dióxido de titânio (TiO_2), caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e sulfato de cálcio ($CaSO_4$). Embora o autor mencione a presença de talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), o mesmo só o localiza na tinta Acrilex. Ao analisar os espectros da Corfix, entretanto, é possível localizar dois dos principais sinalizadores do talco: os sinais entre 600-700 cm^{-1} e 1000-900 cm^{-1} caracterizam a ligação Si-O do talco, de acordo

⁴ Novamente, apesar de Faia (2018) atribuir este intervalo entre as bandas aos possíveis aditivos, Pilz (2004) os observa enquanto indicadores do polímero.

com Faia (2018) e os filmes de tinta manifestam tais faixas em 668 cm^{-1} para as cores azul ftalo e amarelo de cádmio, 666 cm^{-1} , para o preto e 656 cm^{-1} para o magenta; a tinta branco de titânio não possui sinais nessa faixa que possam ser atribuídos à preenchedores. Já na segunda faixa de absorção observam-se os sinais 952 , 963 e 976 cm^{-1} nas tintas amarelo de cádmio, branco de titânio, azul ftalo e magenta, respectivamente. Vale ressaltar que estes últimos sinais apresentam deslocamento considerável ao compararmos com o estudo de Faia (2018), muito embora a autora utilize uma faixa de absorção ampla.

A caulinita também apresenta bandas expressivas nas amostras da Corfix, podemos destacar o sinal 1064 cm^{-1} para a maioria dos filmes de tinta⁵ (a cor preto apresenta banda deslocada para 1056 cm^{-1}), bem como as bandas que variam de 816 - 839 cm^{-1} , ambos potenciais indicadores da ligação SiO_2 (FAIA, 2018). Os sinais próximos ao 1115 cm^{-1} e observados em todas as amostras possivelmente caracterizam a ligação Si-O (REDÍGOLO, 2018); Sinais que denunciam a ligação Al_2O também podem ser observados com os sinais 914 cm^{-1} na amostra de pigmentação amarelo, 900 cm^{-1} para o preto e 907 cm^{-1} para as outras cores (FAIA, 2018). Para finalizar a caracterização da caulinita, temos os sinais em 756 cm^{-1} em todas as amostras, com exceção do branco e do preto, que apontam para a ligação Al-O-Si (REDÍGOLO, 2018).

Assim como os sinais identificadores dos polímeros, o conjunto de bandas que determinam as cargas à base de carbonatos configuram as faixas de absorção mais presentes e que se mantém constantes em todas as tintas – muito embora a intensidade dos sinais seja baixa. Na tabela abaixo é possível observar os sinais que caracterizam tais cargas:

Tabela 4 – Caracterização das principais bandas de absorção das cargas de carbonato nas amostras da Corfix.

	1450 - 1420 cm^{-1}	1400 - 1390 cm^{-1}	1100 – 1000 cm^{-1}	890 - 870 cm^{-1}	720 - 700 cm^{-1}
Branco de Titânio	1452 cm^{-1}	1393 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	-	-
Magenta	1452 cm^{-1}	1393 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	872 cm^{-1}	-
Azul Ftalo	1452 cm^{-1}	1392 cm^{-1}	1030 cm^{-1}	-	721 cm^{-1}

⁵ O sinal 1064 cm^{-1} encontra-se em uma faixa de absorção considerada, também, dos sulfatos pela bibliografia. Como os espectros analisados não apresentaram outros sinais semelhantes aos apresentados em estudos como os de Faia (2018) e Barni et al. (2021), a mesma banda foi considerada para a análise de ambos os aditivos.

Amarelo de cádmio	1452 cm^{-1}	1396 cm^{-1}	1029 cm^{-1}	-	-
Preto	1444 cm^{-1}	1390 cm^{-1}	1017 cm^{-1}	879 cm^{-1}	-

Fonte: Tabela – elaborado pelo autor. Dados – [1] FAIA, 2018; [2] GUNASEKARAN, et al, 2006.

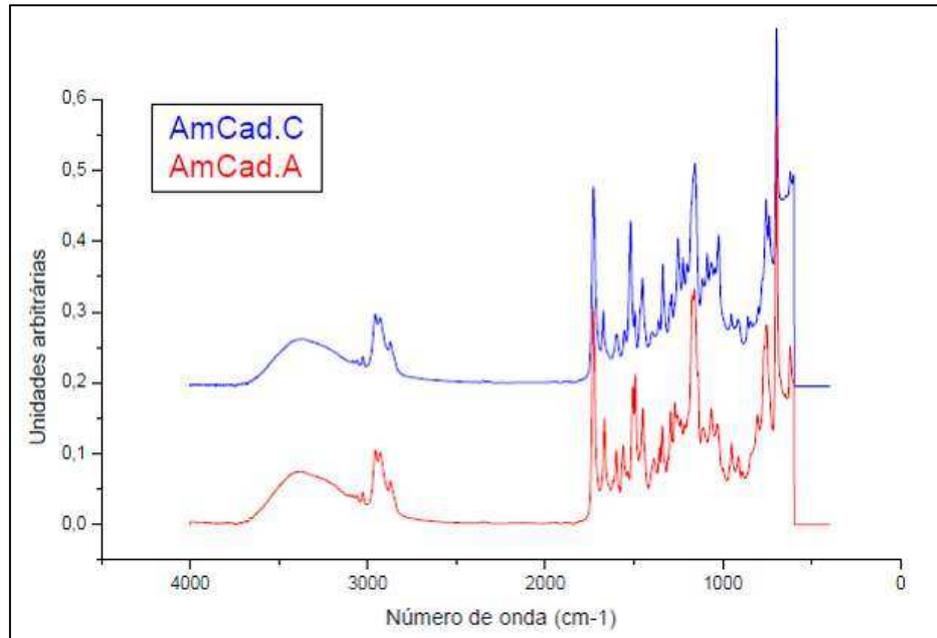
As faixas de absorção adotadas para a tabela acima seguem as análises de Faia (2018) e Gunasekaran *et al.* (2006). Muito embora a faixa de sinais sejam consistentes e confirmem a presença de cargas minerais, não é possível definir com precisão este componente, seja pela ausência de sinais satélites, seja pela semelhança das bandas para diversas cargas distintas, visto que as faixas adotadas acima sinalizam a mesma ligação: O-C-O.

Por fim, é possível identificar os sinais que indicam a presença de sulfatos. A partir da bibliografia consultada, é possível delimitar algumas faixas de absorção que apontam para este grupo: Silverstein (2005) observa os sinais entre 1415-1380 e 1200-1185 cm^{-1} , nas amostras estes intervalos podem ser notados nos sinais 1417 cm^{-1} , 1422 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} para as amostras amarelo de cádmio, azul ftalo, branco e preto, respectivamente. O filme de tinta com a cor magenta apresenta sinal somente em 1200 cm^{-1} e, o espectro da tinta preto é o único a indicar sinal também nesta segunda faixa: 1198 cm^{-1} . Faia (2018) localiza ainda os sinais entre 1100-1000 cm^{-1} e 900-1000 cm^{-1} como indicadores da ligação S-O, tais faixas podem ser observadas nas bandas 1056 cm^{-1} para o preto e 1064 cm^{-1} para as outras cores; para o segundo intervalo de bandas, temos os sinais 976 cm^{-1} nas cores amarelo e magenta e 963 cm^{-1} com branco de titânio e azul ftalo. Tais bandas somadas àquelas na faixa de 1220 à 1235 cm^{-1} presentes nas amostras amarelo, magenta, azul e preto por sua vez, são fortes indicativos do sulfato de bário (JONES, 2012). Vale observar que, em seu trabalho, Redígolo (2018) analisa a tinta acrílica azul ftalo da Corfix e localiza as bandas 920 e 996 cm^{-1} como indicativos de grupos sulfatos, porém, nos espectros analisados para este trabalho, estes sinais não apareceram.

4.2.2 Comparação das mesmas cores entre fabricantes distintas

A) Amarelo de cádmio (CdS)

Figura 21 – Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados (CdS – Amarelo de cádmio) das fabricantes Acrilex (linha vermelha) e Corfix (linha azul).

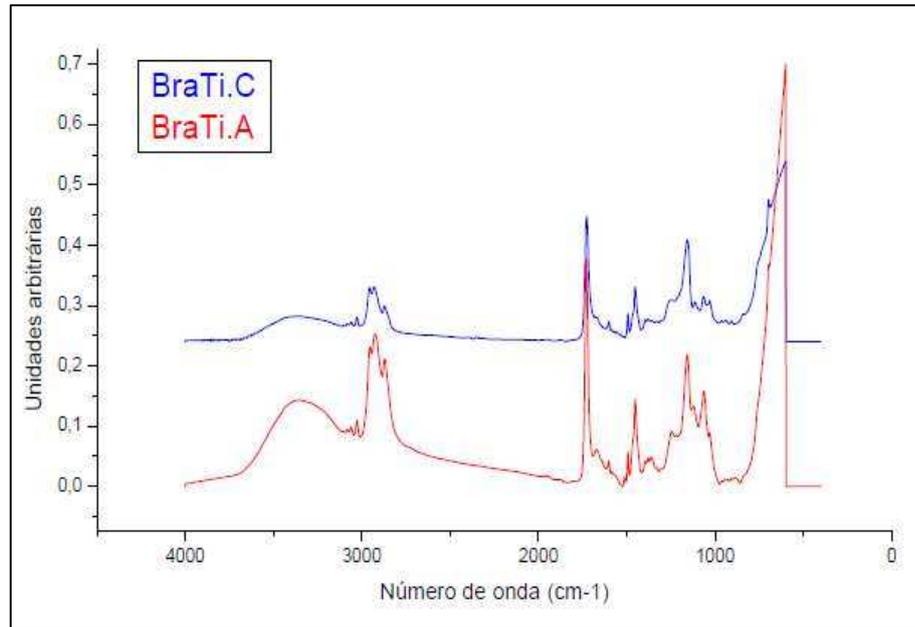


Entre os principais sinais que diferenciam ambas as tintas, é possível observar um sinal desdobrado na amostra da Acrilex: as bandas estão entre 1493 e 1506 cm^{-1} respectivamente e são características da ligação C=C do anel aromático (TAVARES, *et al.*). Juntamente com os sinais destacados anteriormente, tais bandas são comuns ao estireno (REDÍGOLO, 2018); o mesmo pode ser observado na amostra da tinta Corfix, que apresenta uma banda em 738 cm^{-1} , indicando, também, o estireno. Outros sinais relevantes na distinção entre as marcas encontram-se na faixa de $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ que apontam para a ligação C-O e caracteriza uma faixa de sinal do acrilato. Pode-se observar, portanto, que apesar dos sinais distintos entre as amostras, a caracterização aponta para a mesma composição polimérica que, de acordo com Redígolo (2018) e Faia (2018), forma uma tinta de base estireno-acrílica.

Quanto às cargas e aditivos analisados, ambas as fabricantes também apresentam componentes similares. Apesar de algumas bandas de absorção distinguirem, os sinais encontram-se dentro das mesmas faixas de caracterização.

B) Branco de titânio (TiO_2)

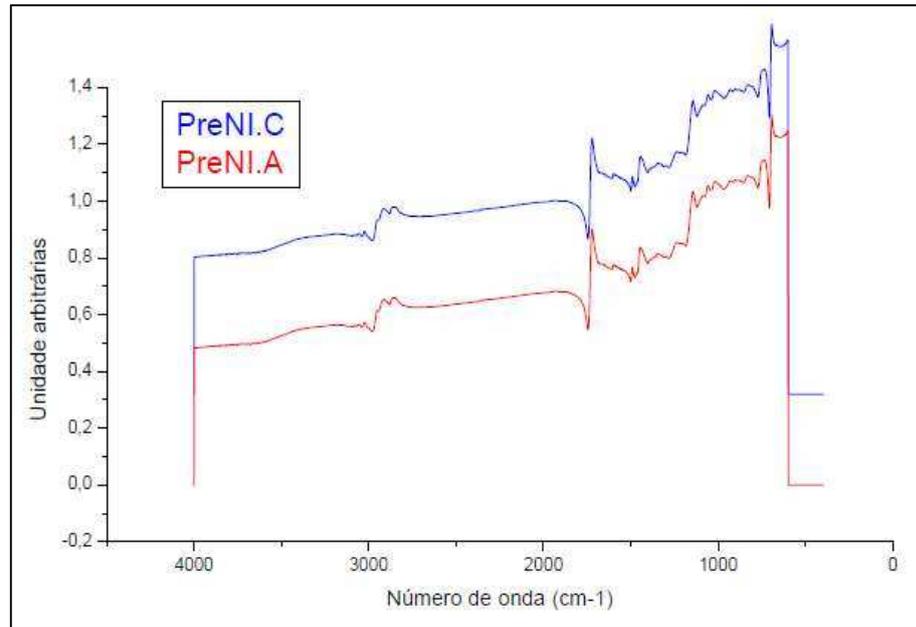
Figura 22 - Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados (TiO_2 - branco de titânio) das fabricantes Acrilex (linha vermelha) e Corfix (linha azul).



Quanto à sobreposição das amostras com tinta branco de titânio, os espectros mostraram-se um dos mais semelhantes. A distinção dos sinais, neste caso, em muito se deve à intensidade das bandas, bem como a nitidez do espectro da Acrilex. A faixa que apresenta tais distinções localiza-se, aproximadamente, entre os sinais 850 e 1120 cm^{-1} e, a partir da análise realizada na seção acima, tratam-se de sinais, em potencial, dos aditivos. Entretanto, apesar das diferenças, a análise de ambos os espectros aponta para a mesma composição polimérica e dos potenciais aditivos.

C) Preto (Não identificado)

Figura 23 - Conjunto sobreposto de espectros de infravermelho médio (ATR, 64 experimentos) dos filmes pigmentados (N/i - Preto) das fabricantes Acrilex (linha vermelha) e Corfix (linha azul).



Uma das maiores problemáticas acerca dos espectros das tintas de cor preta tratam-se das bandas de *Reststrahlen*, como observa Carter *et al.* (2020, p.7), de modo geral estes sinais são provenientes de “uma mudança no índice de refração e está associado a bandas fortemente absorventes.”, resultando em um espectro que apresenta sinais imaginários (coeficiente extinto) além dos sinais reais (índice de refração) (LICHAVAR *et al.*, 2002). Embora tais sinais dificultem a interpretação do espectro, uma vez sobreposto com os demais espectros das respectivas fabricantes, observa-se que os sinais imaginários apresentam bandas já identificadas. O primeiro sinal dispersivo (banda de *Reststrahlen*), por exemplo, trata-se do sinal 1723 cm^{-1} , correspondente à absorção do grupo funcional éster do polímero; já o segundo sinal dispersivo, trata-se da banda 694 cm^{-1} , sinal característico do estireno.

Para além da discussão acerca dos sinais imaginários, observa-se grande semelhança entre as fabricantes. Os principais sinais de absorção que caracterizam o polímero bem como os possíveis aditivos discutidos anteriormente, estão presentes em ambos os espectros, apresentando, entretanto, ligeiro deslocamento quando comparados aos espectros das cores de suas respectivas fabricantes. Entre si tais deslocamentos também são passíveis de observação.

Vale ressaltar a ausência das bandas 1100 e 1212 cm^{-1} no espectro da tinta Corfix. Tais faixas podem ser atribuídas tanto ao polímero quanto a possíveis aditivos, como discutido nas seções anteriores. Outra banda ausente, desta vez na tinta Acrilex, configura o sinal 1086 cm^{-1} . Curiosamente, esta banda de absorção, juntamente com a banda 1003 cm^{-1} , encontrada na tinta azul cobalto (Acrilex), é um dos potenciais indicativos da ligação O-Si-O (BARNI *et al.*, 2020), denunciando derivados do silício. Entretanto, tais sinais, apesar de complementares na

caracterização, encontram-se em tintas distintas de fabricantes diferentes, já que o sinal 1086 cm^{-1} pode ser visto apenas no espectro da cor preto da marca Corfix.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nas análises com a espectroscopia FTIR, foi possível notar uma similaridade química muito grande entre as fabricantes, embora comercialmente e entre o meio artístico a tinta da Corfix ser considerada de qualidade superior à Acrilex. Podemos atribuir esta diferenciação entre ambas a partir de dois fatores: a proporção entre os principais componentes da tinta, entre eles os polímeros que formam o aglutinante, os aditivos e as cargas em detrimento aos pigmentos – fatores determinantes quanto às características óticas e de manuseio experimentadas pelo artista; e, por outro lado, cabe ressaltar que tintas acrílicas de fabricação industrial possuem muitos componentes químicos desconhecidos e, a partir das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho, muitos deles acabam não sendo identificados. A exemplo, temos os solventes: sua caracterização torna-se complexa à medida que os grupos funcionais apresentados pelos mesmos são muito semelhantes àqueles atribuídos aos polímeros formadores do aglutinante. Apesar destas questões, muito se pôde obter acerca da composição de tais tintas.

A espectroscopia FTIR mostrou-se uma técnica eficiente para a identificação e caracterização dos aglutinantes componentes da tinta acrílica e, apesar das limitações da técnica frente à complexidade de materiais industrializados, as análises também foram muito efetivas quanto a identificação de elementos secundários, porém não menos importantes: as cargas e aditivos. O conhecimento destes componentes é imprescindível no que diz respeito à conservação de obras de arte e suas possibilidades.

A bibliografia consultada apresenta resultados muito semelhantes àqueles obtidos com este trabalho, no entanto, constata-se que o direcionamento de pesquisas deste escopo para as áreas artísticas ainda é escasso e, muitas vezes, se reduz às publicações internacionais. Portanto, muito embora este trabalho configure análises muito básicas, as mesmas são fundamentais para que possamos incrementar nossos conhecimentos acerca das tintas nacionais, materiais tão empregados em produções artísticas e que, no futuro, serão objetos alvo de intervenções, sejam a nível de conservação ou restauro.

Parte das inconclusões observadas neste trabalho poderiam ser resolvidas com a realização de análises elementares de alta sensibilidade - e.g. ICP/MS ou espectroscopia RAMAN, de forma a detectar a presença inequívoca de compostos de origem inorgânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AREAS, A.A.S.; SOUZA, M.R.S. A influência do estireno na composição monomérica de dispersões aquosas de copolímeros acrílicos utilizados na construção civil. Disponível em: <www.oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Alex_Aparecido_da_Silva_Areas.pdf>. Acessado em: 15 de dez. de 2022.
- BARBOSA, J.H.R. Arte construtiva brasileira. O uso de materiais pictóricos industriais pelos artistas nas décadas de 1950 e 1960. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Artes da Escola de Belas Artes da UFMG), Belo Horizonte, 2017. Disponível em <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOSARTJTM?show=full>>. Acessado em: 17 de outubro de 2022.
- BARNI, D; RAIMONDO, L.; GALLI, A.; MOSTONI, M.; D'ARIENZO, M.; MARTINI, M.; SASSELLA, A. Separating pigments and fillers from the polymer matrix in acrylic colors subjected to natural aging. *The European Physical Journal Plus*, Ago. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1140/epjp/s13360-022-03117-4#citeas>>. Acessado em: 03 de nov. de 2022.
- BARTHOLI, J. C. Guia prático sobre cargas minerais e suas aplicações em tintas. Tintas e vernizes, Ago./Set. 1998, p. 52-55.
- BRASIL, Gustavo Pontes. Projeção e montagem de uma indústria de tintas acrílicas. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química industrial), Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019. Disponível em : <<https://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/handle/123456789/20776>>. Acessado em: 08 de novembro de 2022.
- BRUKER. Guia para Espectroscopia Infravermelha. Noções básicas de espectroscopia ft-IR. Copyright Bruker, 2022. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routinespectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>>. Acessado em: 10 de nov. de 2022.
- CAMARGO, M. Polimerização da resina acrílica. Trabalho de conclusão de curso, Universidade do Vale da Paraíba, 2014. Disponível em:<<https://biblioteca.univap.br/dados/000015/00001545.pdf>> Acessado em: 17 de outubro de 2023.
- CARTER, E. A.; SWARBRICK, B.; HARRISON, T. M.; RONAI, L. Rapid identification of cellulose nitrate and cellulose acetate film in historic photograph collections. *Heritage Science Journal*, vol. 51, n.º 8, Maio 2020. Disponível em: <<https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-020-00395-y>>. Acessado em: 13 de dezembro de 2022.
- CICCOLA, A.; GUIISO, M.; DOMENICI, F.; SCIUBBA, F.; BIANCO, A. Azo-pigments effect on UV degradation of contemporary art pictorial film: A FTIR-NMR combination study. *Polymer Degradation and Stability*, Abr. 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/315886407_Azo-pigments_effect_on_UV_degradation_of_contemporary_art_pictorial_film_A_FTIR-NMR_combination_study>. Acessado em: 17 de out. de 2022.

FAIA, Cristiana C. M. Determinação de componentes de tintas através de FTIR. Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, 2018. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt>>. Acessado em: 08 de nov. de 2022.

FILHO, Roberto Cayret. Processo industrial de copolimerização em emulsão de estireno e butadieno. Trabalho de conclusão de curso, Fundação Centro Universitário da Zona Oeste, 2013. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/tcc/tp/Roberto-Cayret-Filho>>. Acessado em 14 de jan. de 2023.

GOLDEN, M; HAYES, J; GAVETT, B. Dry Notes on Drying! Understanding How to Control the Drying Process of Acrylics. *Just Paint*, Nova York, vol 3, p. 1-2, mar. 1996. Disponível em <<https://justpaint.org/technical-notes-on-drying/>>. Acessado em: 20 de jan. de 2023.

GONZALEZ, A.; ZETINA, S.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M.; ESTURAU-ESCOFET, N. Characterization of Commercial Artists' Acrylic Paints and the Influence of UV Light on Ageing. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2017. Disponível em:<https://www.researchgate.net/publication/316751623_Characterization_of_Commercial_Artists'_Acrylic_Paints_and_the_Influence_of_UV_Light_on_Ageing>. Acessado em: 18 de out. de 2022.

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G.; PANDI, S.; Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, n.º 9, p. 892-899, mar. 2006. Disponível em: <<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.1518>>. Acessado em: 15 de nov. de 2022.

HAACK, M. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. Trabalho de conclusão de curso, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em:<<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28602/000771298.pdf>> Acessado em: 17 de setembro de 2023.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-). Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/E02065>>. Acessado em: 08 de janeiro de 2023.

JABLONSKI, E.; LEARNER, T.; HAYES, J.; GOLDEN, M. Conservation concerns for acrylic emulsions: A literature Review. *Tate papers*, n.º2, 2004. Disponível em:<<https://www.tate.org.uk/research/tate-papers/02/conservation-concerns-for-acrylic-emulsion-paints-literature-review>>. Acessado em: 15 de dez. de 2022.

JONES, F. Infrared investigation of barite and gypsum crystallization: Evidence for an amorphous to crystalline transition. *CrystEngComm*, volume 14, n.º 24, p. 8374-8381, dez. 2012. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ce/c2ce25918d>>. Acessado em: 20 de nov. de 2022.

KASIRI, M. et al. Photo-oxidative Stability of a series of red acrylic paints. Research Gate, 2014. Disponível em:<[ttps://www.researchgate.net/publication/262646678](https://www.researchgate.net/publication/262646678)> Acessado em: 25 de agosto de 2023.

KAUR, H; TOMAR, D.; RANA, B.; KAUR, S. Fundamentals of FTIR-ATR Spectroscopy and its role for probing in-situ molecular levels interactions. Abr. 2021. Disponível em:<<https://www.researchgate.net/publication/350550086>> Acessado em: 10 de setembro de 2023

LEARNER, T. Modern Paints: Uncovering the choices. In: GETTY CONSERVATION INSTITUTE et al. Modern Paints Uncovered Symposium, Tate Modern, Londres, 2006.

LEITE, J. L. Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de micro espectroscopia confocal RAMAN à preservação do patrimônio. 2008. Disponível em:<<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58443/2/Texto%20integral.pdf>>. Acessado em: 17 de novembro de 2022.

LENZI, M. K.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modelagem de polimerização simultânea de estireno em suspensão e emulsão. Polímeros: ciência e tecnologia, vol. 14, n.º 2, p. 112-121, 2004. Disponível em:<<https://www.scielo.br/j/po/a/7XCDrm9QGMm5sY4YZbVGCdG/?format=pdf&lang=pt>>. Acessado em: 14 de janeiro de 2023.

LICHVAR, P.; LISKA, M.; GALUZEK, D. What is the true Kramers-Kroning Transform?. Ceramics-Silikáty Journal, volume 46, n.º1, p. 25-27, Jan. 2002. Disponível em:<https://www.ceramics-silikaty.cz/index.php?page=cs_detail_doi&id=676> Acessado em: 18 de dez. de 2022.

MARINANGELO, G. Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos: estudo experimental e modelagem matemática do processo em reator semicontínuo. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2010. Disponível em:<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-19012011-112636/publico/Tese_Giovane_Marinangelo.pdf> Acessado em: 17 de setembro de 2023.

MARTINS, G.B.; SUCUPIRA, R.R.; SUAREZ, P.A.Z. A química e as cores. Revista virtual Química, volume 7, n.º4, maio 2015.

MAYER, R. Manual do Artista: de técnicas e materiais. Tradução de Christine Martins Nazareth. 5ª ed. São Paulo: Martins Fontes, 2015.

MEIRA, J. Roteiro de estudos. Departamento de bioateriais e biologia oral, Universidade de São Paulo, 2017. Disponível em:<https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3279393/mod_resource/content/1/13_Roteiro%20Resina%20Acrilica%20%282017%29.pdf> Acessado em: 10 de outubro de 2023.

PAGNIN, L. et al. The effect of pollutant gases on surfactant migration in acrylic emulsion films: a comparative study and preliminar evaluation of surface cleaning. Polymers, vol. 13, n.º1941, 2021. Disponível em:<https://pdfs.semanticscholar.org/be41/613ef68dae3f76325714b6d706e9d2dede56.pdf?_ga=2.232789596.39924689.1674611082-2113808789.1674611082> Acessado em: 28 de agosto de 2023.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. 5ª ed. Stanford: Cengage Learning, 2008.

- PILZ, C. Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base. Dissertação de mestrado (Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS), Porto Alegre, 2004. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/141264>>. Acessado em: 19 de dez. de 2022.
- PINTUS, V.; WEI, S.; SHREIMER, M. Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments. *Microchemical Journal*, volume 126, p. 949-961, Jan. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X15001460>> Acessado em: 18 de out. de 2022.
- POLITO, G. Principais sistemas de pinturas e suas patologias. Belo Horizonte: UFMG, Faculdade de Engenharia, mar. 2006. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/135909776-Principais-sistemas-de-pinturas-e-suas-patologias.html>>. Acessado em 08 de nov. de 2022.
- REDÍGOLO, M.M. Caracterização multitécnica de tintas artísticas brasileiras, um estudo de caso. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2018. Disponível em: <www.teses.usp.br>. Acessado em: 08 de nov. de 2022.
- STANDEVEN, Harriet A. L. Acrylic Paints. In: *House Paints, 1900-1960: History and use*. Los Angeles: Getty Publications, 2011, p. 104- 111, capítulo 6. Disponível em: <https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/books/house_paints.html>. Acessado em: 27 de nov. de 2022.
- SILVERSTEIN, R. *Spectrometric Identification of organic compounds*. Nova York: John Wiley & Sons, INC., 2005.
- SOUZA, M. ATR: Avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. *Boletim de desenvolvimento de embalagens*, vol. 21, n.º.3, set. de 2009. Disponível em: <https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v21n3/v21n3_artigo1.pdf> Acessado em: 01 de outubro de 2023
- TAVARES, P.H.C.P. et al. Detecção de estireno em resinas acrílicas por FTIR. Resumo da 32ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0726-2.pdf>> Acessado em: 24 de jan. de 2023.
- TUMOSA, C; MACKLENBURG, M. Weight changes in acrylic emulsion paints and the implications for accelerated aging. *WAAC Newsletter*, volume 25, n.º 3, p. 12-14, set. 2003. Disponível em: <<https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn25/wn25-3/wn25-305.pdf>>. Acessado em 19 de dez. de 2022.
- ZUCHINALI, F.; Otimização do processo produtivo de emulsão acrílica estirenada para a produção de tintas base água. Dissertação de mestrado (Programada de pós-graduação em Engenharia química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/181571>>. Acessado em: 08 de jan. de 2023
- WHITMORE, P; COLALUCA, V. The natural and accelerated aging of na Acrylic artists' medium. *Studies in Conservation*, vol. 40, n.º1, p. 51-64, fev. de 1995.

