



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE BELAS ARTES
DEPARTAMENTO DE ARTE E PRESERVAÇÃO
CURSO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO**

Ana Carolina Ocko

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE VERNIZES DERIVADOS DE PARALOID® *IN SITU*

Rio de Janeiro
2024

ANA CAROLINA OCKO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE VERNIZES DERIVADOS DE PARALOID® IN
SITU**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
bacharelado 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
2024**

FICHA CATALOGRÁFICA

ANA CAROLINA OCKO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE VERNIZES DERIVADOS DE PARALOID® *IN SITU*

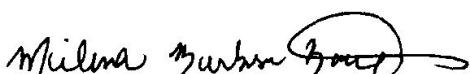
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
curso de Conservação e Restauração da
Universidade Federal do Rio de Janeiro como
requisito parcial à obtenção do título de bacharel em
Conservação e Restauração

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

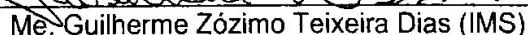
Aprovada por:



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



Prof. M.ª Milena Barbosa Barreto (EBA/UFRJ)



Me. Guilherme Zózimo Teixeira Dias (IMS)

AGRADECIMENTOS:

Ao meu orientador de iniciação científica, monitoria e monografia Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar, pelo incentivo, apoio, respeito e confiança no meu potencial desde o início da pesquisa e durante todos os trabalhos que desenvolvemos coletivamente neste período. Agradeço também por suas contribuições essenciais tanto para o desenvolvimento da pesquisa quanto para o meu crescimento acadêmico e profissional.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), especialmente à Escola de Belas Artes (EBA) e ao Laboratório de Estudos em Ciência da Conservação (LECIC), pelos anos de graduação e pesquisa.

Aos meus professores do curso de graduação em Conservação e Restauração da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), por tantos ensinamentos, aconselhamentos, discussões nutritivas e servirem de motivação e inspiração para minha trajetória profissional e acadêmica. Em especial à Prof.^a M.^a Milena Barbosa Barreto, à Prof.^a Dr.^a Marcia de Mathias Rizzo, ao Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar, ao Prof. Dr. Humberto Farias de Carvalho e à Prof.^a M.^a Hellen Alves Cabral.

À PIBIT/CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica que fomentou a pesquisa que deu origem a essa monografia.

À todas as pessoas que, embora não estejam nesta lista, foram essenciais para a conclusão da minha graduação.

Às minhas companheiras que a graduação me presenteou Beatriz Del-Vecchio e Julliene Teixeira, agradeço não somente pelos momentos de estudo, pesquisa e trabalhos acadêmicos, mas também por todos os outros bons momentos de respeito, motivação, alegria e amizade.

Às minhas amigas da vida Bruna Alycea Falci, Fernanda Rodrigues e Luisa Malizia Alves, por estarem ao meu lado nas dificuldades e por me motivarem antes, durante e no tão esperado fim da graduação.

Aos meus colegas, supervisores e amigos conservadores - restauradores do Núcleo de Preservação de Acervos (NPCA) do Instituto Moreira Salles (IMS) pelo apoio, incentivo, ensinamentos e por sempre torcerem por mim.

Aos meus colegas e amigos do Centro de Conservação de Bens Culturais (CCBC), por cederem seu tempo, paciência, ensinamentos e técnicas essenciais para as minhas habilidades práticas na conservação e restauração bem como treinamento do olhar para com os trabalhos artísticos.

Aos meus pais Teresa Cristina Pires e Ivo Ocko Junior, por me apoiarem e motivarem incondicionalmente durante os anos de graduação e por tudo que fizeram e fazem por mim. Agradeço também por me acompanharem até o ponto de ônibus, estação de trem e carona todas as manhãs sem falta.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tampouco a sociedade muda.” — Paulo Freire.

RESUMO:

Este trabalho relata o processo de confecção dos filmes finos não pigmentados (FFNP) Paraloid B48N, Paraloid B67 e Paraloid B72, suas análises FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) na investigação do comportamento foto oxidativo dessas resinas frente a degradação controlada e a realização de comparações entre os resultados dos experimentos utilizando uma lâmpada UV-A em comparativo a uma lâmpada UV-C. As resinas acrílicas - grupo que contém as resinas supracitadas - são homo ou heteropolímeros derivados do acrilato $[\text{HC}(\text{CH}_2)\text{COO}^-]$ ou do metil metacrilato $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{COO}^-]$. Quando aplicadas como vernizes, essas resinas formam filmes flexíveis e finos, que tem como principais características uma secagem rápida, boa aderência e plasticidade em diversas superfícies (Carretti, 2004). No âmbito da conservação e da restauração, uma das resinas acrílicas mais populares são as da família Paraloid, dentre as quais se destacam os membros B48N, B67 e B72. A estabilidade das resinas Paraloid pode ser explicada quimicamente pelo seu processo de síntese que resulta em polímeros sem heteroátomos na cadeia principal (Roberts, 1968). Em termos práticos, isso significa um menor grau de amarelecimento aliado a pequenas (ou nenhuma) mudanças de solubilidade com o passar do tempo (Figueiredo-Jr, 2012; Ntelia, 2019). Em ambos os experimentos foram preparadas dispersões (10% p/v em xileno) de três resinas da família Paraloid® (B67, B48N e B72) e foram submetidas a um banho maria (40°C /10 min). Em seguida as dispersões foram aplicadas em lâminas de vidro e deixadas para a formação espontânea dos filmes finos não pigmentados (FFNP) durante 24h. Em uma câmara de degradação controlada, as lâminas foram expostas a lâmpadas de UV-A e de UV-C. As amostras foram analisadas por um espectrômetro de infravermelho médio ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$), em 256 acumulações, através do módulo de reflexão frontal. Utilizando a lâmpada UV-A (~400 nm), todos os sinais previstos na literatura foram observados, nas regiões: $\nu_{\text{C}-\text{H}} = \sim 3000-2900 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ e as múltiplas absorções $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1450-1150 \text{ cm}^{-1}$ (Chiantore, O et al 1996). Entretanto no experimento utilizando a lâmpada na faixa do UV-C (273 nm), notou-se que não somente os Paraloids apresentaram coloração amarelada como isto também refletiu na perda de intensidade de suas assinaturas analíticas mais intensas (Lazzari, 2001).

Palavras chaves: Conservação-Restauração; Fotodegradação; Vernizes, Paraloid, Infravermelho Médio.

ABSTRACT:

This paper reports on the preparation process of Paraloid B48N, Paraloid B67 and Paraloid B72 unpigmented thin films (UTF), their FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysis in the study of the photo-oxidative behavior of these resins in the face of controlled degradation and the comparison of the results of experiments using a UV-A lamp compared to a UV-C lamp. Acrylic resins - the group that includes the resins mentioned above - are homopolymers or heteropolymers derived from acrylate $[HC(CH_2)COO^-]$ or methyl methacrylate $[CH_3C(CH_2)COO^-]$. When applied as varnishes, these resins form flexible, thin films whose main characteristics are fast drying, good adhesion and plasticity on various surfaces (Carretti, 2004). In the field of conservation and restoration, one of the most popular acrylic resins are those of the Paraloid family, including the members B48N, B67 and B72. The stability of paraloid resins can be chemically explained by their synthesis process, which results in polymers without heteroatoms in the main chain (Roberts, 1968). In practice, this means a lower degree of yellowing combined with little (or no) change in solubility over time (Figueiredo-Jr, 2012; Ntelia, 2019). In both experiments, dispersions (10% w/v in xylene) of three resins of the Paraloid® family (B67, B48N and B72) were prepared and subjected to a water bath (40°C /10 min). The dispersions were then applied to glass blades and allowed to spontaneously form unpigmented thin films (UTF) for 24 hours. The slides were exposed to UV-A and UV-C lamps in a controlled degradation chamber. The samples were analyzed with a mid-infrared spectrometer (4000-400cm⁻¹), in 256 accumulations, using the front reflection module. Using the UV-A lamp (~400 nm), all the signals predicted in the literature were observed, in the regions: $\nu_{C-H} = \sim 3000-2900\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = \sim 1730\text{ cm}^{-1}$ and the multiple absorptions $\nu_{C-O} = 1450-1150\text{ cm}^{-1}$ (Chiantore, O et al 1996). However, in the experiment using the lamp in the UV-C range (273 nm), it was noted that the paraloids not only showed a yellowish color, but this was also reflected in the loss of intensity of their most intense analytical signatures (Lazzari, 2001).

Keywords: *Conservation-Restoration; Photodegradation; Varnishes, Paraloid, Medium Infrared.*

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

OCKO, AC, AGUIAR, DLM. "Avaliação do uso da espectroscopia de infravermelho no envelhecimento controlado de resinas Paraloid". XLII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural (JICTAC 2020 -Edição Especial). 22 a 26 de março de 2021.

OCKO, AC, AGUIAR, DLM. "Estudo preliminar dos Paraloid B48N, B67 e B72 através da espectroscopia de infravermelho médio". 11^a Semana de Integração Acadêmica da UFRJ. 14 a 18 de fevereiro de 2022.

OCKO, AC, AGUIAR, DLM. "Investigação da fotodegradação dos Paraloid B48N, B67 e B72 através da espectroscopia de infravermelho médio". 12^a Semana de Integração Acadêmica da UFRJ. 29 de maio a 02 de junho de 2023.

OCKO, AC, BARRETO, MB, AGUIAR, DLM. "Acelerando o tempo: Os desafios do desenvolvimento de protocolos de envelhecimento artificial de vernizes no LECIC e a construção de uma câmara de envelhecimento própria". XLV Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica e Cultural da UFRJ – JICTAC. 08 a 12 de abril de 2024.

OCKO, AC. AGUIAR, DLM. "Estudo da degradação dos Paraloids B48N, B67 e B72 através da espectroscopia de infravermelho médio" recebeu menção honrosa na 13^a Semana de Integração Acadêmica da UFRJ. 25 a 29 de novembro de 2024.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da resina Paraloid B72.

Figura 2 – Mecanismo de degradação das reações de foto oxidação da resina Regalrez 1094.

Figura 3 A e B: Espectrômetro de Infravermelho Bruker Alpha II com módulo de reflectância total atenuada (ATR): (A esquerda) – Imagem aproximada do momento de aquisição dos espectros de amostra (teste): (B direita). Figura 3 C e D – Espectrômetro de Infravermelho Bruker Alpha II com módulo de reflectância externa (ER): (C esquerda) - Imagem aproximada do momento de aquisição dos espectros dos FFNP com auxílio de um espelho de ouro: (D direita)

Figura 4 A e B – Imagem dos FFNP (Filmes finos não pigmentados): (A esquerda) – FFNP no primeiro dia de caracterização dos filmes (T_0) após 24 horas de secagem. (B direita) – FFNP no último dia de degradação controlada e acelerada (T_f) utilizando a lâmpada UV-A.

Figura 5 A e B – Imagem dos FFNP (Filmes finos não pigmentados): (A esquerda) – FFNP no primeiro dia de caracterização dos filmes (T_0) após 24 horas de secagem. (B direita) – FFNP no último dia de degradação controlada e acelerada (T_f) utilizando a lâmpada de UV-C.

Figura 6 – Conjunto de espectros de infravermelho médio (FTIR-ATR) das dispersões dos Paraloids B48N, B67 e B72.

Figura 7 – Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP (B48N, B67 e B72) após 24 horas de secagem (T_0).

Figura 8 – Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B48N durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-A.

Figura 9 – Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-A.

Figura 10 – Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-A.

Figura 11 – Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B48N durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-C.

Figura 12 – Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-C.

Figura 13 – Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B72 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-C.

LISTA DE QUADROS:

Quadro 1 – Comparativo dos Parâmetros de solubilidade de Hansen do Tolueno e do Xileno.

LISTA DE ABREVIATURAS:

FFNP – Filmes Finos Não Pigmentados

FTIR – Espectrômetro de Infravermelho médio por Transformada de Fourier

ATR – Reflexão Total Atenuada

FRONT-REFL – Refletância Especular

PB48N – Paraloid B48N®

PB67 – Paraloid B67®

PB72 – Paraloid B72®

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

UV – Ultravioleta

TG – *Glass transition*

EG – *Exempli gratia*

ERO – Espécies reativas de oxigênio

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (A União de Química Pura e Aplicada)

T_F – Tempo final

T₀ – Tempo inicial

IV – Infravermelho

KKT – Transformação de Kramers-Kronig

IR – Índice de Refração

SUMÁRIO:

1 INTRODUÇÃO:	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	21
2.1 A família Paraloid®	21
2.2 Degradação controlada de resinas usadas como vernizes	23
2.2 Espectroscopia de Infravermelho Médio na Conservação e Restauração	25
3 OBJETIVOS:	28
3.1 Objetivo principal:	28
3.2 Objetivos específicos:	28
3.3 Objetivos colaterais:	28
4. METODOLOGIA	29
4.1 Preparação dos filmes finos não pigmentados (FFNP)	29
4.2 Degradação controlada	29
4.3 Espectroscopia de infravermelho médio	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Preparação das dispersões dos Paraloids	30
5.2 . Degradação controlada	31
5.2.1. UV-A	31
5.2.2. UV-C	32
5.3 Espectroscopia de infravermelho médio	32
5.3.1. Espectro das dispersões de Paraloid	32
5.3.2. Espectros dos filmes finos não pigmentados de Paraloid: UVA	33
5.3.3. UV-C	36
6 CONCLUSÃO	39
7 BIBLIOGRAFIA	41

1 INTRODUÇÃO:

A palavra polímero tem origem etimológica no grego, a partir da aglutinação dos termos, *poli* e *meros*, que juntas significam “várias partes”. Um polímero, por definição, é uma molécula de grande extensão (macromolécula) e as várias estruturas que compõem essa molécula são chamadas de monômeros (Figueiredo, 2012).

Dentre os vários polímeros existentes, são de interesse para esse trabalho as resinas acrílicas, grupo extensamente utilizado no campo da conservação e restauração por apresentarem propriedades físico-químicas e óticas adequadas aos padrões do campo, comumente sendo utilizadas como vernizes. Ainda que nem todas as pinturas recebam uma camada de verniz, quando aplicados, os vernizes têm o propósito principal de proteger a camada pictórica de processos de fotodegradação nos quais podem provocar alterações cromáticas, alteração de solubilidade e plasticidade entre outros. Além disso, a aplicação de verniz desempenha uma função ótica bem definida, associada principalmente ao brilho e à saturação das cores (De La Rie, 1987).

O conjunto de vernizes acrílicos possui uma gama de membros com diferentes propriedades e aplicações, mas uma vertente se destaca na conservação de pinturas, a família de vernizes Paraloid. Em especial no campo da conservação e restauração destacam-se o Paraloid B67, o B48N e o B72, sendo o uso do último o mais difundido no campo. Essa predileção no campo da conservação e restauração deve-se pela sua capacidade de formação de vernizes com filmes finos, de boa aderência, baixa atividade hidrolítica, translucidez e plasticidade, podendo ser utilizados para proteção de pinturas, esculturas, dentre outros (Lazzari, 2000; Farmakalidis, 2016). A alta estabilidade dessas resinas está ligada à composição química da sua cadeia principal que é formada por ligações simples (σ) e do tipo carbono-carbono (C - C), o que resulta em baixo índice de lesões moleculares, garantindo a reversibilidade como característica a médio e longo prazo (Ntelia 2019; Roberts, 1968).

Em comparativo com as resinas naturais (triterpênicas)¹, as resinas acrílicas apresentam maior estabilidade cromática, resultando em uma menor velocidade de amarelecimento, apresentam melhor adesão ao suporte, resiliência a degradação

¹ De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) terpenos são metabólitos secundários vegetais formados a partir da união de unidades isoprênicas $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$, logo terpenos são compostos vegetais que possuem múltiplos de 5 carbonos. Por exemplo Damar e Mastic são resinas triterpênicas C_{30} .

fotoquímica e também possuem propriedades ópticas equiparáveis às das resinas naturais (Dietemann, 2009).

Diferentemente do envelhecimento natural, onde existem inúmeros fatores incoercíveis que podem contribuir para a degradação do material, os experimentos de envelhecimento controlado possibilitam analisar esses fatores de forma monitorada, individual e acelerada (Chiantore, 2002).. É imperativo, portanto, para a conservação de bens patrimoniais conseguir prever o comportamento dos materiais nas mais variadas condições (ideais e hostis) e esse conhecimento auxilia no desenvolvimento de materiais mais estáveis e na compreensão de fenômenos que acontecem de maneira não invasiva e *in situ*, ou seja, de maneira local. No âmbito da investigação e do monitoramento de vernizes artísticos, a espectroscopia na região do infravermelho médio é a técnica analítica mais íntegra, visto que é capaz de analisar pequenas variações estruturais através de análises *in situ* (Derrick, 1999). Portanto, este trabalho visa registrar o processo de confecção dos filmes finos não pigmentados (FFNP) Paraloid B48N, Paraloid B67 e Paraloid B7, realizar análises de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) com fins de investigar o comportamento foto oxidativo desses filmes frente a degradação controlada e acelerada provocada pela irradiação de duas fontes luminosas foto degradantes: uma lâmpada UV-A e uma lâmpada UV-C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1 A Família Paraloid®

As resinas sintéticas foram inseridas no mercado nos anos 30 pela *Imperial Chemical Industries*® (ICI), sendo a primeira a produzir uma resina acrílica com nome comercial “Perspex”. Posteriormente introduzida pela Rohm & Haas®, surgiu a família de resinas acrílicas chamadas de Paraloid® (Rizzo, 2015). O termo “acrílico” pode abranger uma gama de polímeros de alto peso molecular ($> 1 \text{ kDa}$) onde a maioria das resinas é sintetizada a partir de acrilatos ($\text{HC}(\text{CH}^2)\text{COO}^-$) derivados do ácido acrílico e do metil metacrilato ($\text{CH}^3\text{C}(\text{CH}^2)\text{COO}^-$) (Lazzari, 2000). Estas duas unidades acrílicas quando copolimerizam com um grupo éster - metil, etil, butil etc. - formam os polímeros que constituem a série de resinas intituladas de Paraloid® (Betz, 2017; Learner, 2004).

A família de Paraloids incorpora a cartela de resinas escolhidas dentro da conservação e restauração desde os anos 50, onde são aplicadas de diversas maneiras como: vernizes, adesivos, consolidantes, veículos para reintegração cromática entre outros (Motta Junior, 2004). A família de resinas Paraloid® possui vários membros com propriedades estruturais semelhantes, mas com outras bastante diferentes. Este grupo de resinas possui por volta de uma centena de resinas acrilóides com diferentes solubilidades, pontos de transição vítreia, pesos moleculares etc. Entretanto no campo da conservação e restauração destacam-se os Paraloid B48N, B67 e principalmente o B72 cuja estrutura química está indicada na Figura 1.

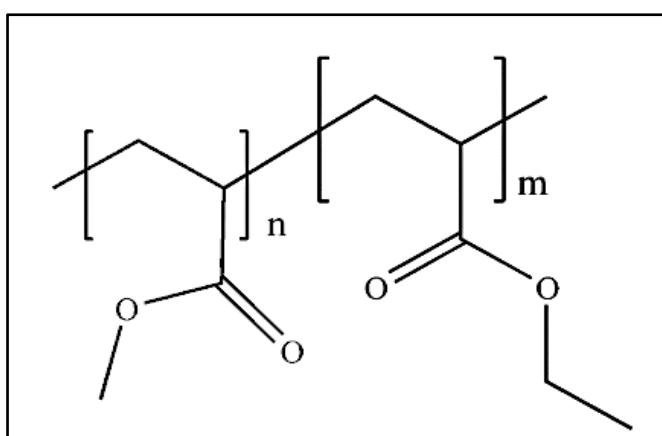


Figura 1: Estrutura química da resina paraloid B72

Embora utilizados como sinônimos, os termos vernizes e resinas têm definições distintas na área da conservação e restauração. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define resina como um sólido macio (ou de alta viscosidade) que possui pré-polímeros com grupos reativos (IUPAC, 1997). Já segundo a Prof ^a Dr^a Ana Calvo, os vernizes são filmes nos quais podem ser aplicados sobre a pintura quando a superfície já está completamente seca, formando uma película fina, transparente, podendo ser ou não brilhante e flexível, que proporciona propriedades estéticas específicas e proteção (Calvo, 2004).

De modo ideal, os processos de restauração de pinturas devem ser guiados de acordo com os princípios éticos e estéticos que conduzem as tomadas de decisão do conservador-restaurador (Allington-Jones, 2013). Consequentemente os profissionais da área observam não somente a compatibilidade material e histórica, como também a resiliência dos vernizes à fotodegradação, sua temperatura de transição vítreia (Tg) e o seu desempenho ótico na escolha de um verniz para aplicação subsequente em obras (Dietemann, 2009). Os Paraloids® quando aplicados como vernizes, formam

filmes finos, flexíveis e translúcidos, que tem como principal característica uma secagem rápida, boa aderência ao suporte, baixa atividade hidrolítica afora uma alta resistência ao stress fotoquímico (Carretti, 2004; Farmakalidis, 2016). A alta estabilidade relativa dos vernizes acrílicos pode ser entendida em um menor potencial de amarelecimento da resina, quando comparado a vernizes naturais, como por exemplo a resina Damar (Feller, 1978). O desempenho ótico, porém, é apenas aceitável e não se compara ao das resinas naturais.

2.2 Degradação controlada de resinas usadas como vernizes

O monitoramento do desempenho de resinas é uma preocupação tradicional para a comunidade de conservação e restauração, uma vez que a estabilidade das obras de arte está ligada ao comportamento destas frente a cenários diversos (Farmakalidis, 2016). Conforme apresentado por Appelbaum no terceiro capítulo de Metodologia do Tratamento de Conservação, o conservador-restaurador faz uso da ciência como ferramenta para expandir o conhecimento no que diz respeito a materialidade, buscando prever o comportamento dos objetos frente ao tempo e mapear seu comportamento a longo prazo (Appelbaum, 2009).

De forma genérica, a degradação provocada por fótons, pode ser compreendida como o surgimento de insaturações, funções oxigenadas e de ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros, alterando as suas propriedades químicas e físicas (Nikafshar, 2017). No que se refere ao envelhecimento destas resinas acrílicas na presença de oxigênio (O_2) atmosférico, os efeitos fotoquímicos estão diretamente relacionados às espécies reativas de oxigênio (ERO), também conhecidas como radicais livres. Este processo é denominado fotooxidação. Este oxigênio atmosférico (ATM) é capaz de retirar alguns grupos funcionais das resinas fazendo com que se tenha à espécie indicada por (b) na ilustração (Figura 2), onde a resina utilizada para ilustrar esse mecanismo é a Regalrez 1094, sendo a espécie oxigenada de origem radicalar fazendo com que essas reações se tornem incontroláveis. A extensão e a rapidez deste processo não dependem somente do tipo de radiação incidente, como também da composição química das resinas em questão. Ainda que a energia dos fótons no comprimento de onda do infravermelho, em sua maioria, não seja suficientes para desencadear reações químicas típicas da deterioração fotoquímica, ao passo que se caminha para comprimentos de onda mais curtos, como na região azul, violeta e ultravioleta do espectro visível, os fótons carregam consigo uma quantidade

crescente de energia. Essa energia adicional torna-os capazes de provocar mudanças fotoquímicas significativas (Feller, 1994).

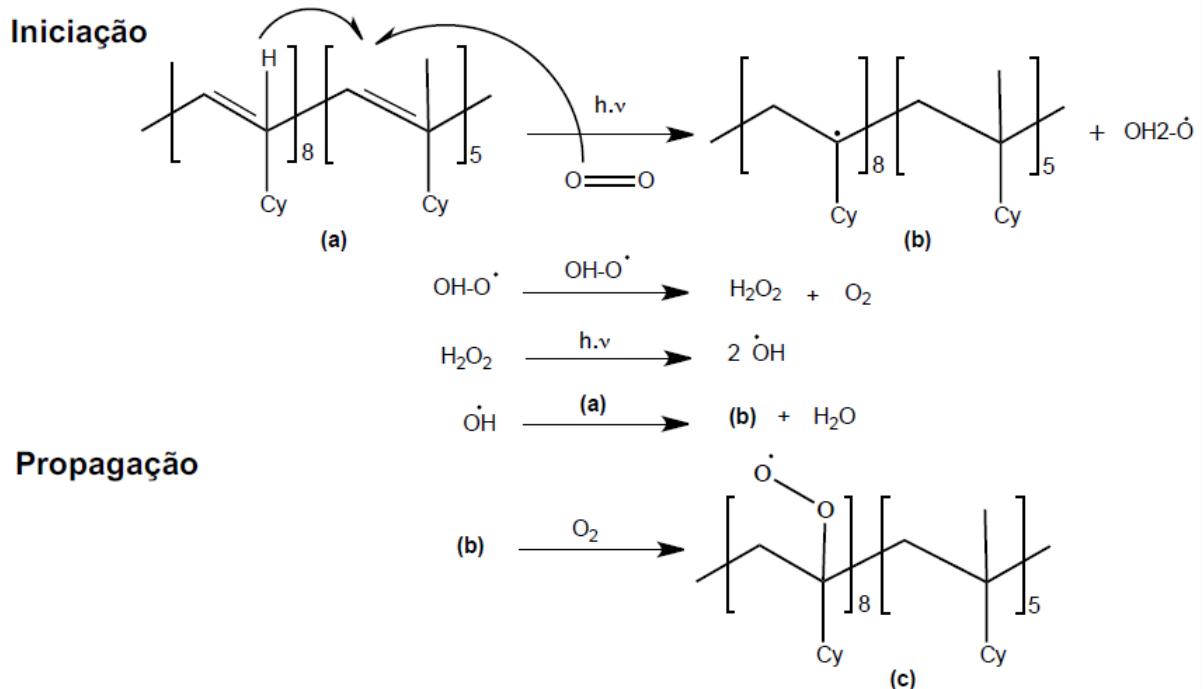


Figura 2 Mecanismo de degradação das reações de foto oxidação da resina Regalrez 1094 (Fonte: Profa. Milena Barbosa Barreto (EBA/UFRJ)).

Considerado o mecanismo de degradação foto oxidativa acima ilustrados, os experimentos de degradação natural realizados demonstram ser muito lentos e influenciados por múltiplos fatores imprevisíveis que podem contribuir para degradação, o que exige estratégias de envelhecimento artificial acelerado e controlado (Feller, 1994). Atualmente, com a possibilidade do uso de tecnologia modernas das câmaras de envelhecimento, é possível simular luz natural e o controle de temperatura e umidade relativa durante o período de avaliação (Azémard, 2013). Diferente dos testes realizados naturalmente, acompanhando a obra exposta por anos, os experimentos de degradação controlada são desenhados para avaliar, individualmente, os fatores de maior interesse (umidade, temperatura, radiação ultravioleta etc.). Desta forma, estes experimentos provocam a aceleração de reações que aconteceriam naturalmente (Dietemann, 2009).

2.2 Espectroscopia de Infravermelho Médio na Conservação e Restauração

A aplicação de técnicas analíticas no campo da conservação e restauração possui um papel complementar, garantindo informações que podem fundamentar as tomadas de decisões feitas pelos profissionais de conservação. O conhecimento do profissional acerca de um objeto artístico é enriquecido por informações como a estrutura química das substâncias que compõem um objeto (Appelbaum, 2009). No que se refere a investigação, caracterização e ao monitoramento de materiais artísticos, especialmente de natureza orgânica, a Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) emerge como uma técnica não invasiva (*in situ*) capaz de fornecer informações sobre as ligações entre átomos e grupos funcionais característicos das respectivas moléculas podendo até elucidar possíveis processos de deterioração com precisão, exatidão, rapidez de aquisição e alta resolução. É importante considerar que essa técnica envolve instrumentação de alto custo e complexidade de interpretação de informações (Figueiredo, 2009; Stulik et al, 2013).

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação do infravermelho (Pavia, 2010). Aplicadamente, a região referente ao infravermelho (IV) dentro do espectro eletromagnético, possui três faixas divergentes: o Infravermelho Próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), com janela espectral entre $12.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$; o Infravermelho Médio (MIR, do inglês *Medium Infrared*) utilizado neste trabalho, onde as vibrações estão relacionadas a modos de deformação e estiramento das ligações moleculares ($4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) ; e o Infravermelho Distante (FAR, do inglês *Far infrared*) janela espectral $400 - 40 \text{ cm}^{-1}$ (Derrick, 1999). Todas as substâncias orgânicas submetidas à espectroscopia de infravermelho, quando visíveis para a técnica, geram um espectro único e característico também chamado de impressão digital (*fingerprint*) que pode ser atribuída à respectiva amostra através de comparação com banco de dados espectral já existente ou por identificação de cada banda correspondente aos grupos funcionais presentes no objeto analisado (Pavia, 2010; Perron, 1989).

No que diz respeito ao método de aquisição dessas assinaturas analíticas, alguns dos espectrômetros de infravermelho dispõem de diferentes módulos, nos quais tem influência direta na qualidade dos resultados dos espectros e na condição a que a amostra precisa ser submetida. O módulo de transmissão (TIR, do inglês *transmission infrared spectroscopy*) no qual se faz necessário que a radiação infravermelha (IV) penetre por toda a amostra, logo a mesma deve ser diluída e misturada com brometo de potássio (KBr) e por fim pressionadas em uma pastilha. Entretanto, este método não será aprofundado nessa monografia por se tratar de uma técnica invasiva e destrutiva. Se tratando de módulos não invasivos e interessantes para o campo da preservação de bens culturais, se pode contar com o módulo de reflexão total atenuada (ATR, do inglês *attenuated total reflection infrared spectroscopy*) ilustrado na Figura 3 A e B e o de refletância externa (ER, do inglês *external reflection infrared spectroscopy*) ilustrado na Figura 3 C e D, este último módulo foi utilizado para caracterizar os FFNP deste trabalho.²

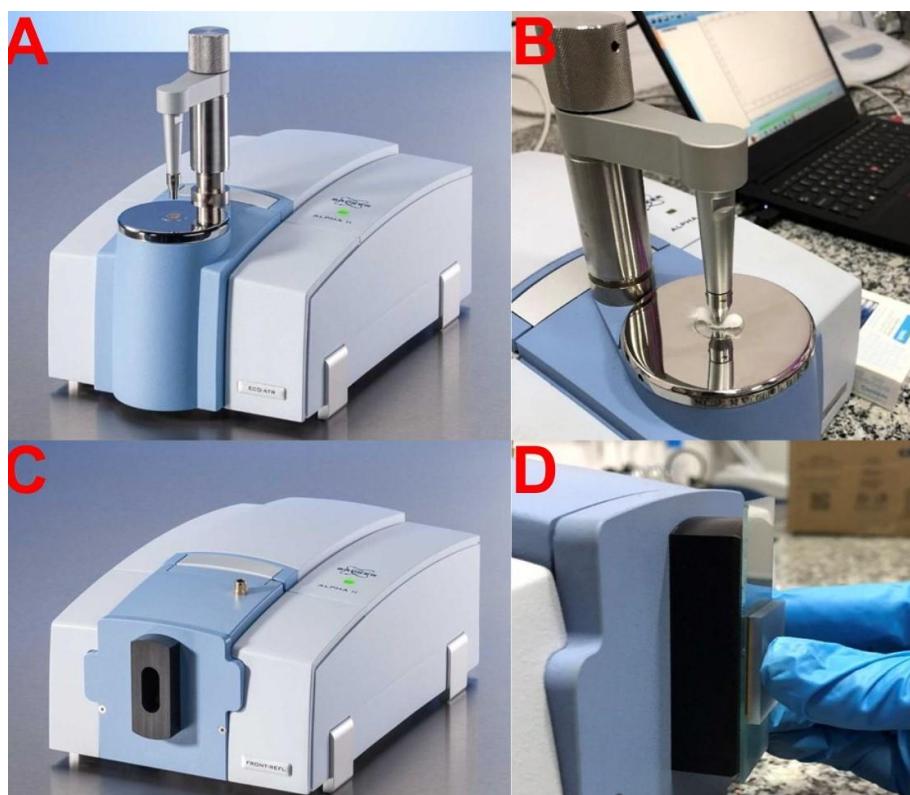


Figura 3: Espectrômetro de Infravermelho Bruker Alpha II com módulo de reflectância total atenuada (ATR): (A esquerda) – Imagem aproximada do momento de aquisição dos espectros de amostra (teste); (B direita) - Espectrômetro de Infravermelho Bruker Alpha II com módulo de reflectância externa (ER):

²Bruker. Noções básicas de espectroscopia: Guia para Espectroscopia Infravermelha. FT-IR FAQ. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>> Acesso em: 17 de nov. de 2024.

(C esquerda) - Imagem aproximada do momento de aquisição dos espectros dos FFNP com auxílio de um espelho de ouro. Fonte: Site da Bruker e autora, respectivamente.

A Figura 3 A e B, é referente ao módulo de refletância total atenuada (ATR), onde uma amostra, podendo ser sólida, em pó ou líquida é colocada em contato com o cristal que pode ser de germânio (Ge), de diamante ou de seleneto de zinco (ZnSe), esse último além de ser o mais cotado para esse tipo de análise também é o exemplificado na Figura 3 B (Grdadolnik, 2002). O feixe de IV penetra na amostra numa pequena interação e retorna para o detector. Esse módulo, assim como todos, possui vantagens e desvantagens, como facilidade de uso, alta sensibilidade resultando numa alta qualidade espectral, não há preparação de amostra e a possibilidade de análise de amostras pequenas e indiferentemente se são transparentes ou opacas. Por outro lado, também apresenta limitações, como a necessidade de amostras menores e planas e a exigência de a amostra ter um ph controlado, caso contrário pode danificar o cristal (Derrick, 1999).

Já na Figura 3 C e D, é atribuído o módulo de refletância externa (ER), também chamado de refletância especular, no qual foi utilizado para a aquisição de todos os espectros deste trabalho (exceto das dispersões correspondente a Figura 7) (McClelland, 2020). O método de ER, realiza aferição da refletância da superfície de uma amostra necessariamente sólida. Nela a radiação infravermelha incide na superfície da amostra e uma quantidade de luz é refletida, medida e comparada com a quantidade de luz incidente para determinar a reflectância da amostra para cada frequência, nesse módulo o ângulo de reflexão deve ser igual ao ângulo de incidência do feixe (Derrick, 1999). Este método é ideal para realizar análises no campo da conservação e restauração, visto que é capaz de analisar superfícies *in situ* de diversos tamanhos. Referente aos benefícios encontra-se facilidade de manuseio, não necessidade de preparação de amostra e como supracitado a capacidade de realizar análises *in situ* – não invasivas nem destrutivas.

No tocante às limitações, esta técnica exige a utilização de um espelho de ouro para amostras translúcidas, como é o caso dos FFNP analisados neste trabalho, fazendo com que os espectros tenham uma baixa resolução em comparativo aos analisados pelo módulo de ATR. Em tese ambos os espectros gerados pelas duas técnicas supracitadas são iguais, porém devido à diferença de resolução espectral e aquisição entre os módulos, os espectros resultantes do módulo de ER,

principalmente se forem translúcidos, podem apresentar sinais dispersivos em função do índice de refração (IR) dos vernizes (FFNP) e da rugosidade superficial (RS), o que demanda uma etapa de posterior de edição e processamento para a reconstituição da fase perdida a partir da relação de Kramers-Kronig (KKT), que em linhas gerais é como um conjunto de relações matemáticas utilizadas para correlacionar a parte real e imaginária de uma função complexa (Korte, 2005). A presente investigação não se aprofundará na técnica de edição espectral Transformação de Kramers-Kroning (KKT).. .

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal:

- Estudar o comportamento foto oxidativo de filmes finos não pigmentados (FFNP) de Paraloid B48, B67 e B72, sob a irradiação ultravioleta (UV-A e UV-C) através da espectroscopia de infravermelho médio.

3.2 Objetivos específicos:

- Obter dados a respeito da fotodegradação dos Paraloid B48N, B67 e B72 com a realização do monitoramento de absorções típicas de carbonilas ($\nu_{C=O} \sim 1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) nos espectros de FTIR.
- Realizar a caracterização dos Paraloids no início (T_0) e ao final (T_f) dos procedimentos de envelhecimento controlado.

3.3 Objetivos colaterais:

- Formar mão de obra qualificada em análise científica de bens patrimoniais através da espectroscopia de infravermelho médio.
- Produzir literatura em português acerca do tema.

4. METODOLOGIA

4.1 Preparação dos filmes finos não pigmentados (FFNP)

As amostras das resinas Paraloid B48N, B72 e B67 foram recebidas em doação pelo ateliê do Prof. Dr. Claudio Valério Teixeira (*in memoriam*)³ e usadas como recebidas. Todos os solventes utilizados nos experimentos tinham grau analítico e foram usados sem purificação prévia. As três resinas supracitadas foram preparadas em dispersões (10% p/v) em Xileno e foram submetidas a um Banho Maria® (modelo BE-3000) a 50º C /1h. Os filmes finos não pigmentados (FFNP) foram obtidos a partir da aplicação das dispersões em lâminas de vidro (7,5x2,5cm) em triplicata, que foram deixados em livre evaporação à temperatura ambiente durante 24h.

4.2 Degradação controlada

O estresse fotoquímico dos materiais foi induzido em câmaras de degradação controlada (45x35x25cm) de MDF revestidas com folhas alumínio e equipadas com duas lâmpadas distintas: UV-A Ourolux® (Hg/127W, $\lambda \sim 380\text{nm}$); UV-C Puritec® (Hg/13W, $\lambda \sim 273\text{ nm}$), durante 1344h⁴ e 1512h⁵, respectivamente. Durante os primeiros 70 minutos (1 medição/5 minutos) de experimento, foram realizadas aferições de temperatura em 4 pontos da câmara de degradação controlada: (1) tampa superior, (2) lateral esquerda, (3) lateral direita e (4) fundo. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação – LECIC.

³Cláudio Valério Teixeira (1949 - 2021) foi um artista plástico, crítico de arte, professor e restaurador de obras de arte. Formado em Pintura pela Escola de Belas Artes da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), suas obras estiveram no Salão Nacional de Arte Moderna e no Museu de Arte Moderna do Rio de Janeiro (MAM/RJ), dentre tantos outros espaços de prestígio. Como restaurador participou de projetos importantes como a restauração do Theatro Municipal de Niterói, em 2009 coordenou com Edson Motta Junior o projeto de restauração das pinturas decorativas de Eliseu Visconti no Theatro Municipal do Rio de Janeiro. Em 2011 coordenou, juntamente com o mesmo, o projeto de restauração dos grandes painéis “Guerra e Paz” da sede das Nações Unidas em Nova Iorque, de autoria de Cândido Portinari. Também foi professor do curso de conservação e restauração na UFRJ.

⁴ Observações, 56 dias: 0h, 360h, 672 h, 1008h, 1344h.

⁵ Observações, 63 dias: 0h, 504h, 1008h, 1512h.

4.3 Espectroscopia de infravermelho médio

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos em equipamento da marca Bruker Alpha II na região de 4000-400 cm⁻¹ a partir de um módulo de refletância frontal, utilizando 256 acumulações/espectro. Os espectros foram adquiridos, visualizados, tratados e interpretados, respectivamente, através de softwares específicos (OPUS, OMNIC e ORIGIN 60).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparação das dispersões dos Paraloids

Os resultados da preparação dos filmes finos não pigmentados a partir da dissolução das resinas Paraloid B67, B48N e B72 tiveram como etapa preliminar a comparação dos parâmetros de Hildebrand dos solventes mais utilizados para solubilizar os Paraloids, visando obter uma solubilização mais efetiva das dispersões à luz da literatura e em razão dos solventes disponíveis (Polikreti, K. et al 2006; Chiantore, O. et al 2001). Esta etapa pode ser observada no quadro 1.

Solvente	∂t	∂d	∂p	∂h
Tolueno	18,2	18,0	1,4	2,0
Xileno	18,0	17,8	1,0	3,1

Quadro 1: Comparativo dos Parâmetros de solubilidade de Hansen do Tolueno e do Xileno.

A literatura especializada preconiza o uso de solventes de baixa polaridade para solubilizar as resinas acrílicas, nominalmente Paraloid B67, B48N e B72 (Polikreti, K. et al 2006). Utilizando os parâmetros de solubilidade de Hildebrand juntamente com uma pesquisa na literatura pertinente à formação de filmes finos, o solvente mais utilizado para solubilizar as resinas Paraloid foi o Tolueno, $\partial t = 18,2$, porém optou-se pelo uso do Xileno $\partial t = 18,0$ devido a disponibilidade, à similaridade do parâmetro de solubilidade total ($\Delta\partial t = |0,2|$) e com uma maior contribuição do

parâmetro de Hilderbrand $\partial h = 3,1$, o que favorece a interação com as carbonilas de éster dos Paraloids.

5.2. Degradação controlada

5.2.1. UV-A (315 – 400nm)

Os efeitos visuais resultados da degradação controlada dos filmes finos não pigmentados a partir da fotodegradação das resinas com irradiação ultravioleta UV-A ($\sim 380\text{nm}$, 1344h) podem ser observados na Figura 5 A e B, na qual demonstram respectivamente, os FFNP após 24h de secagem no primeiro dia de caracterização (T_0) dos filmes e os Paraloids no último dia de envelhecimento controlado e acelerado (T_f). Em relação aos aspectos visuais não é possível descrever diferença significativa antes e após a agressão controlada com irradiação (1344h) a $\lambda \sim 380\text{nm}$. Em amplo aspecto, esses resultados podem ser explicados pela baixa energia dos fótons de UV-A, o que demonstra alinhamento às observações disponíveis na literatura (Learner T.J.S, 2004).

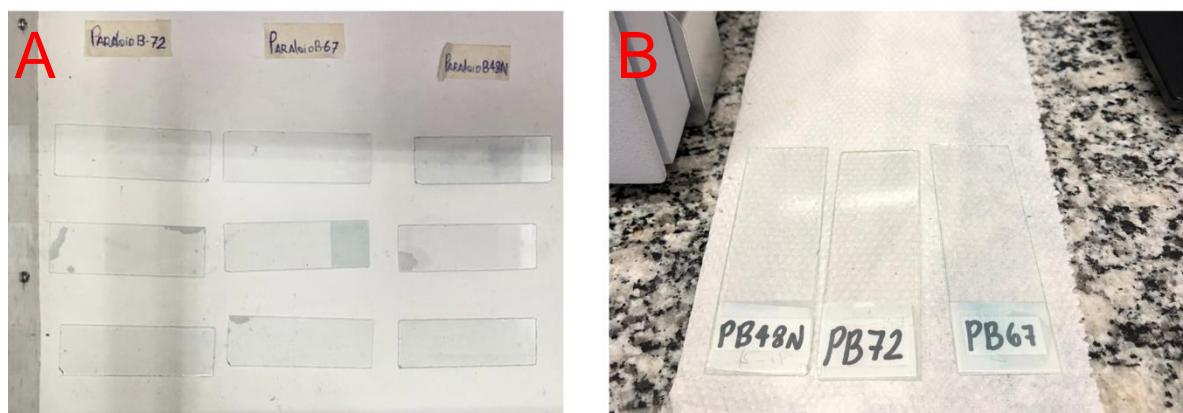


Figura 4 A e B: Imagem dos FFNP (Filmes finos não pigmentados): (A, esquerda) – FFNP no primeiro dia de caracterização dos filmes (T_0) após 24 horas de secagem. (B, direita) – FFNP no último dia de degradação controlada e acelerada (T_f) utilizando a lâmpada UV-A.

5.2.2. UV-C

O resultado da agressão controlada com fótons de alta energia (UV-C, $\sim 273\text{nm}$) podem ser observados na Figura 6 A e B. Em contraste com o observado durante a agressão controlada com fótons de baixa energia – UV-A, $\lambda \sim 380\text{nm}$, degradação induzida com fótons de alta energia é capaz de provocar a formação de

grupos cromóforos em quantidade suficiente para o amarelecimento do FFNP, em todos os casos aqui estudados.

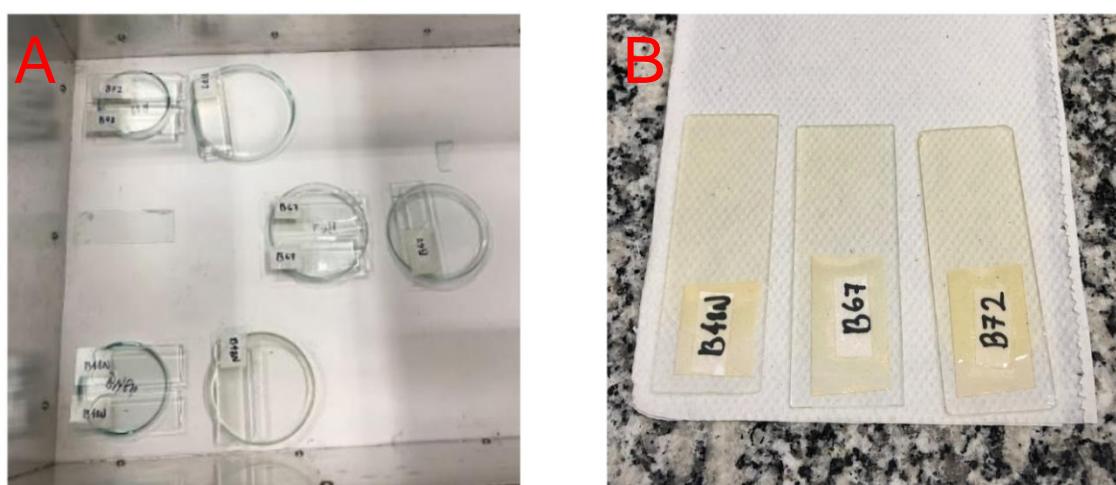


Figura 5 A e B: Imagem dos FFNP (Filmes finos não pigmentados): (A, esquerda) – FFNP no primeiro dia de caracterização dos filmes (T0) após 24 horas de secagem. (B, direita) – FFNP no último dia de degradação controlada e acelerada (Tf) utilizando a lâmpada de UV-C. Fonte: Autora .

5.3 Espectroscopia de infravermelho médio

5.3.1. Espectro das dispersões de Paraloid

A Figura 7 registra a comparação das absorções de infravermelho médio ($4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$) das dispersões dos Paraloids aqui estudados em xileno.

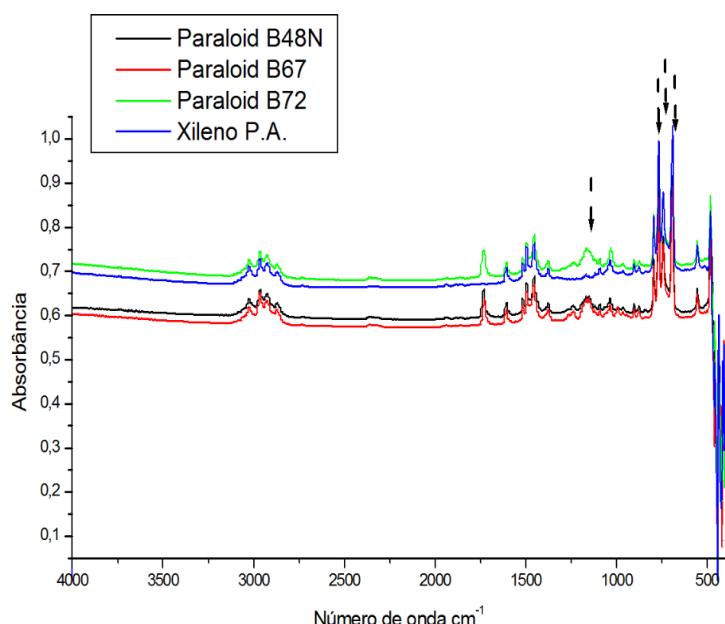


Figura 6: Conjunto de espectros de infravermelho médio (FTIR-ATR) das dispersões dos Paraloids B48N, B67 e B72. Fonte: Autora.

Foi possível diferenciar o Paraloid B67 ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ sinalizado na figura) do B48N, mas não o B48N do B72. Como esperado, foi observado uma dominância do espectro do Xileno nas dispersões. Em relação ao solvente, não foram observados sinais espúrios à estrutura do Xileno no espectro do solvente puro sinalizadas respectivamente na figura 7 ($\nu = 768,30 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 743,26 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 691,86 \text{ cm}^{-1}$). Por isso, esses resultados demonstram a grande similaridade estrutural dessa família de resinas em dispersão, embora algumas propriedades dos FFNP reportados na literatura sejam bastante diferentes (Van Der Doel G. A, et al 2000).

5.3.2. Espectros dos filmes finos não pigmentados de Paraloid: UVA

A Figura 7 abaixo é o resultado do conjunto de espectros de infravermelho médio referente as análises do filme fino não pigmentado (FFNP) após 24h de secagem (T_0).

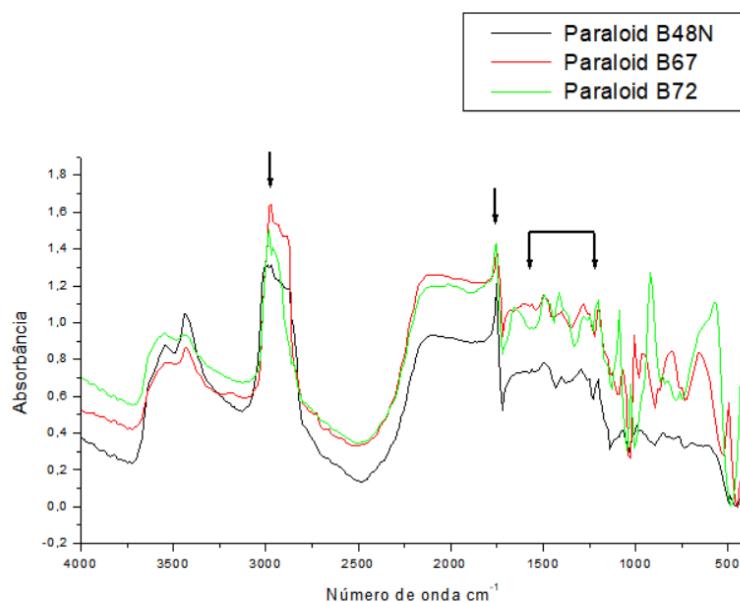


Figura 7: Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP (B48N, B67 e B72) após 24 horas de secagem (T_0). Fonte: Autora .

Após as 24h de secagem, não foram observados sinais do solvente (Xileno), demonstrando a formação completa dos FFNP. Todas as absorções previstas pela literatura foram observadas e sinalizadas respectivamente pelas setas na Figura 8 correspondentes as absorções: $\nu_{C-H} = \sim 3000-2900 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=O} = \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ e as múltiplas absorções $\nu_{C-O} = 1450-1150 \text{ cm}^{-1}$ (Chiantore, O et al 1996). Ao contrário

das dispersões, em sequência a formação dos FFNP de cada resina foi possível diferenciar os membros da família Paraloid estudados neste trabalho e como supracitado indicar também suas semelhanças.

A – Paraloid B48N

A figura 8 abaixo é o resultado do conjunto de espectros de infravermelho médio referente às análises do filme fino não pigmentado (FFNP), do Paraloid B48N durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado utilizando a com irradiação ultravioleta UV-A ($\lambda \sim 380\text{nm}$, 1344h).

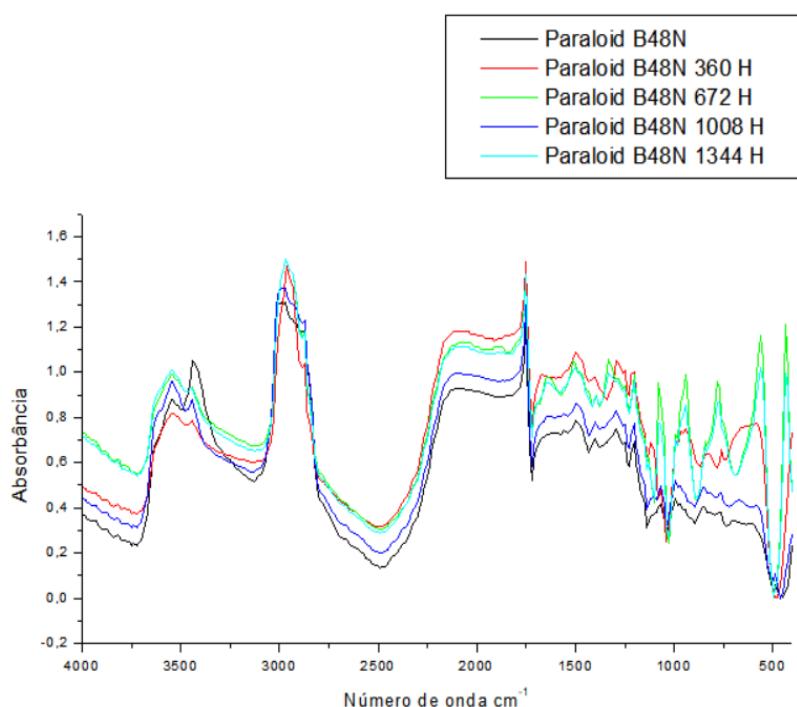


Figura 8: Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B48N durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-A. Fonte: Autora .

Foi observado que após as primeiras 360 horas (2º ciclo) de degradação na absorção $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ houve um enfraquecimento da banda em comparação à análise de caracterização (1º ciclo). Já a absorção na região $\nu_{C=O} = \sim 1730\text{ cm}^{-1}$ e as múltiplas em $\nu_{C-O} = 1450-1150\text{ cm}^{-1}$ se mantiveram relativamente estáveis (mesmo com leve perda na intensidade do pico). Esses sinais revelam as leves alterações na estrutura do Paraloid B48N, induzidas pela agressão dos fótons de UV-A.

B – Paraloid B67

A figura 9 abaixo é o resultado do conjunto de espectros de infravermelho médio referente às análises do filme fino não pigmentado (FFNP), do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado utilizando a com irradiação ultravioleta UV-A ($\lambda \sim 380\text{nm}$, 1344h).

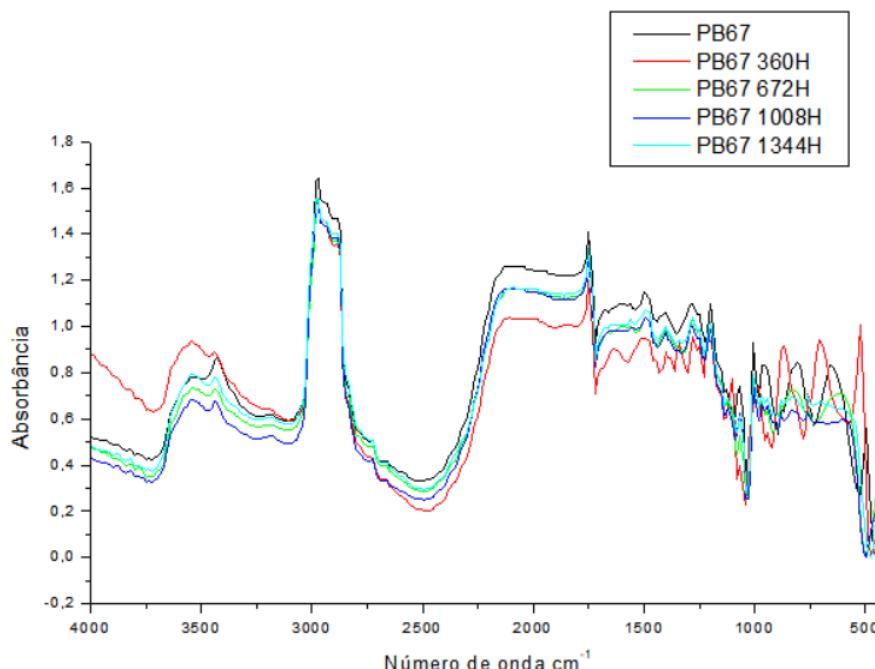


Figura 9: Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-A. Fonte. Autora.

Mesmo o Paraloid B67 sendo o mais diferente em comparativo aos outros da família nas aquisições de caracterização, o mesmo após as 672 horas (3º ciclo) de envelhecimento na absorção $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ houve um enfraquecimento da banda em comparação à análise de caracterização referente ao 1º ciclo (Chiantore, O et al 2001).

C – Paraloid B72

A figura 10 abaixo é o resultado do conjunto de espectros de infravermelho médio referente às análises do filme fino não pigmentado (FFNP), do Paraloid B72

durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado utilizando a com irradiação ultravioleta UV-A ($\lambda \sim 380\text{nm}$, 1344h).

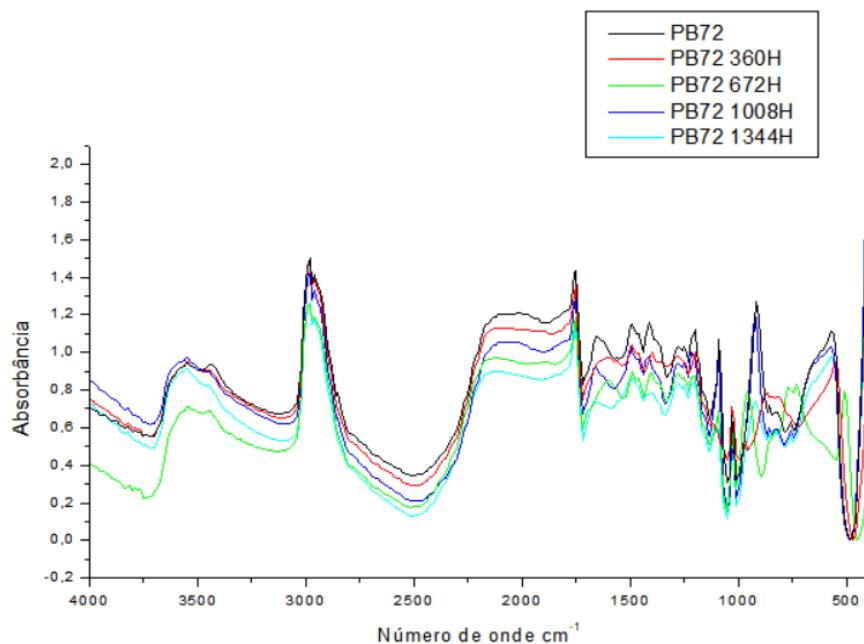


Figura 10: Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-A. Fonte: Autora .

Foi observado que o Paraloid B72, em comparativo aos outros da família analisados, foi o que se mostrou mais estável frente a fotodegradação mantendo intensidade em seus picos característicos ($\nu_{C=O} = \sim 1730\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{C-H} = \sim 3000-2900\text{ cm}^{-1}$) oscilando em intensidade apenas nas múltiplas absorções em $\nu_{C-O} = 1450-1150\text{ cm}^{-1}$ (Chiantore, C et al 1996).

5.3.3. UV-C

A – Paraloid B48N

A figura 11 abaixo é o resultado do conjunto de espectros de infravermelho médio referente às análises do filme fino não pigmentado (FFNP), do Paraloid B48N durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado utilizando a com irradiação ultravioleta UV-C ($\lambda \sim 273\text{nm}$, 1512h).

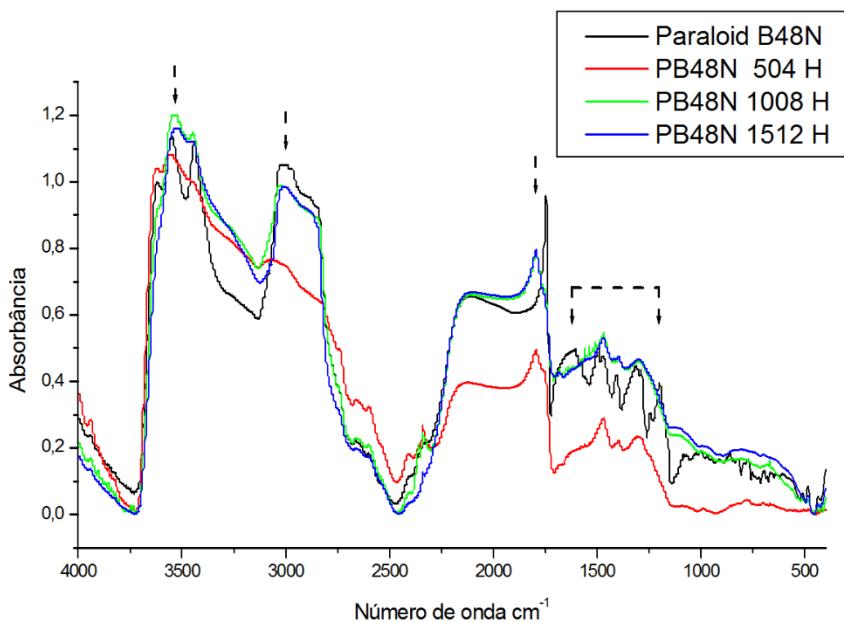


Figura 11: Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B48N durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-C. Fonte: Autora.

Foi observado que durante as primeiras 504 horas (2º ciclo) de envelhecimento no estiramento absorções $\nu_{O-H} = \sim 3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ houve um aumento da banda em comparação à análise de caracterização (1º ciclo) podendo indicar saída de água (H_2O) (Chiantore, O et al 2001). Nota-se também um aumento da absorção a partir das 1008 horas (3º ciclo) de envelhecimento $\nu_{N-H} = \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$. Já na absorção $\nu_{C-H} = \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ após uma redução sensível durante o 2º ciclo (504h) houve um aumento no decorrer dos 3º e 4º ciclos (1008 e 1512 h respectivamente). Esses revelam sinais de alterações na estrutura do Paraloid B48N, induzidas pela agressão dos fótons de UV-C.

B – Paraloid B67

A figura 12 abaixo é o resultado do conjunto de espectros de infravermelho médio referente às análises do filme fino não pigmentado (FFNP), do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado utilizando a com irradiação ultravioleta UV-C ($\lambda \sim 273\text{nm}$, 1512h).

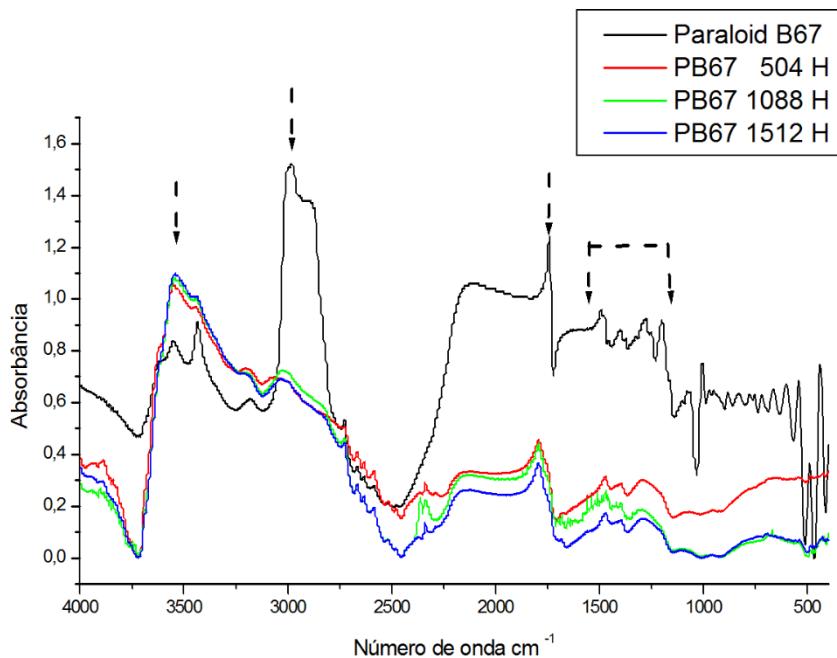


Figura 12: Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B67 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-C. Fonte: Autora.

O Paraloid B67 apresentou um comportamento divergente em comparação aos demais familiares estudados, principalmente em seu espectro de caracterização. Foi observado que a partir do 1º ciclo de caracterização do Paraloid B67 ele perde uma de suas absorções $\nu_{C-H} = \sim 3100-2700\text{ cm}^{-1}$, sendo essa mais intensa (Melo, M, J et al 1999). A partir do 2º ciclo (504 horas) o Paraloid B67 se manteve relativamente constante até o último ciclo analisado. Esse resultado revela que o Paraloid B67 se degrada já nas primeiras horas de irradiação ultravioleta UV-C.

C – Paraloid B72

A figura 13 abaixo é o resultado do conjunto de espectros de infravermelho médio referente as análises do filme fino não pigmentado (FFNP), do Paraloid B72 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado utilizando a com irradiação ultravioleta UV-C ($\lambda \sim 273\text{nm}$, 1512h).

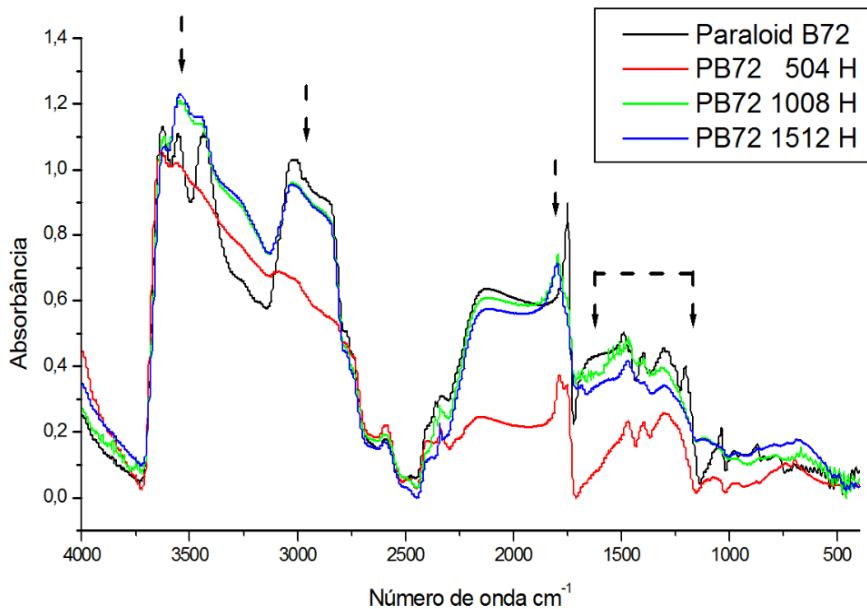


Figura 13: Conjunto de espectros de infravermelho médio dos FFNP do Paraloid B72 durante todos os ciclos de envelhecimento controlado e acelerado, utilizando a lâmpada UV-C. Fonte: Autora.

Foi observado durante o 1º ciclo de envelhecimento que o Paraloid B72 perde o formato de suas bandas mais proeminentes durante o 2º ciclo (504 horas) de degradação, entretanto após o período de transição para o 3º e 4º ciclo o Paraloid apresenta alargamento de sua banda $\nu_{O-H} \approx 3500-3250 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{C-H} \approx 3000-2750 \text{ cm}^{-1}$ em seguida elas mantiveram-se constantes (Crisci, G, M et al 2010). Esses revelam sinais de alterações na estrutura do Paraloid B72, induzidas pela agressão dos fótons de UV-C.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho sobre o estudo de degradação de vernizes derivados de Paraloid *in situ*, foi possível fazer as seguintes constatações: Os resultados demonstraram grande similaridade estrutural da família de resinas Paraloid e sua respectiva estabilidade frente a diferentes tipos de irradiação ultravioleta (UV-A e UV-C). Durante o caminhar do projeto foram utilizadas 2 fontes foto degradantes: uma lâmpada Ourolux® UV-A (~400 nm) e uma lâmpada da marca Puritec® correspondente à faixa do UV-C (~273 nm). No experimento correspondente a fonte luminosa na faixa do UV-A (~400 nm), pôde-se confirmar a estabilidade frente a fotodegradação dos Paraloids submetidos previstas na literatura a partir da constância de suas bandas

características: $\nu_{C-H} = \sim 3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{c=O} = \sim 1730\text{ cm}^{-1}$ e as múltiplas absorções $\nu_{c-O} = 1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (Ntelia, 2020), mesmo ocorrendo leves variações no tocante a intensidade dos picos. Entretanto, foi observado no experimento utilizando a fonte luminosa na faixa do UV-C (273 nm), especialmente no Paraloid B67, durante os 63 dias de envelhecimento ininterrupto, notou-se que não somente os Paraloids ao final do experimento apresentaram coloração amarelada (Figura 5 B) como isto também refletiu na perda de suas assinaturas analíticas características como consta na figura 12 (Lazzari, 2001). Em função disso, concluiu-se que esta divergência de comportamento dos Paraloids deu-se ao fato que a lâmpada correspondente à faixa do UV-C ser mais energética e ionizante em comparativo à lâmpada na faixa do UV-A, sendo capaz de fazer alterações nas estruturas moleculares podendo ser observadas nos espectros. No que se refere ao solvente utilizado na preparação das dispersões, o mesmo performou como esperado na tarefa de solubilizar os filmes vernizes, e após a secagem dos mesmos, foi possível observar a sua ausência através dos espectros FTIR-Front-Refl ilustrados nas figuras 6 e 7. No que concerne a espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), técnica analítica utilizada, seu emprego mostrou ser eficiente para caracterização dos vernizes da família Paraloid, podendo detectar tanto suas semelhanças predominantes quanto suas diferenças tanto na etapa de caracterização quanto no que diz respeito à identificação de sinais de degradação das resinas em situação similar à uma análise *in situ* num bem cultural e ou obra de arte, o que enriquece o conhecimento dos conservadores-restauradores acerca das propriedades dos objetos, auxilia na previsibilidade do comportamento dos materiais o que auxilia em sua preservação e em possíveis tratamentos intervencionistas (Derrick, 1999; Appelbaum, 2009).

7 BIBLIOGRAFIA

ALLINGTON-JONES L. The Phoenix: **The Role of Conservation Ethics in the Development of St Pancras Railway Station (London, UK)**. Journal of Conservation and Museum Studies. 11(1):1-21. 2013.

APPELBAUM, Barbara. **Conservation treatment methodology**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

AZÉMARD, C.; VIEILLESCAZES, C; MÉNAGER, M. **Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy**. Microchemical Journal, v. 112, p. 137 – 149, Jan 2014.

BETZ, JESSICA. **The Influence of Glass Transition Temperatures on the Performance of Acrylic Thermoplastic Adhesives**. Columbia University Graduate School of Architecture, Planning, and Preservation, GSAPP Master's Thesis, Advisor: George Wheeler, 2017.

BRUKER. Noções básicas de espectroscopia: Guia para Espectroscopia Infravermelha. FT-IR FAQ. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>> Acesso em: 17 de nov. de 2024.

CARRETTI, E, L, DEI. **Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest**, Progress in Organic Coatings 282–289, 2004.

CHIANTORE, O; LAZZARI, M. **Characterization of acrylic resins**, Int. J. Polym. Anal. Characterization 2 (1996) 395–408.

CRISCI, G. M; LA RUSSA, M. F; MALAGODI, M; RUFFOLO, S, A. **Consolidating properties of Regalrez 1126 and Paraloid B72 applied to wood**, Journal of Cultural Heritage, 11(3), 2010, pp. 304-308.

DE LA RIE, ER. Influence of varnishes on the appearance of paintings. **Studies in Conservation**, v. 32, n. 1, p. 1-13, 1987.

DERRICK. MR, LANDRY, JM. **Infrared spectroscopy in conservation science**. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999.

DIETEMANN P; HIGGITT C; KALIN, M; EDELMANN MJ; KNOCHENMUSS R.; Zenobi R. **Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes – Influence of aging conditions and resin composition**. Journal of Cultural Heritage. 10(1):30-40. 2009.

FARMAKALIDIS, HV; DOUVAS, AM; KARATASIOS, I; SOTIROPOULOU, S; ARGITIS. P; CHRYSSOULAKIS, Y.; KILIKOGLOU. V. **Accelerated thermal ageing of acrylic copolymers, cyclohexanone-based and urea-aldehyde resins used in paintings conservation**. Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 16(3):213-228. 2016.

FELLER, RL. Accelerated Aging: **Photochemical and thermal aspects**. The Getty Conservation Institute. Ann Arbor (1994).

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

GRDADOLNIK, Jože. **ATR-FTIR Spectroscopy: Its Advantages and Limitations**. Acta Chim. Solv. 2002, 49, 631–642.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2a ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).

KORTE, Ernst Heiner; RÖSELER, Arnulf. **Infrared reststrahlen revisited: commonly disregarded optical details related to $n < 1$** . Anal Bioanal Chem (2005) 382: 1987–1992.

LAZZARI, M; CHIANTORE, O. **Photo-oxidative stability of Paraloid acrylic protective polymers**, Polymer 42 (2001) 17–27.

LEARNER TJS. **Research in Conservation: Analysis of Modern Paintings**. Getty Conservation Institute.2004.

MCCLELLAND, Arthur; BULAT, Elena; BERNIER, Brenda; MURPHY, Erin L. **Specular Reflection FTIR: A Non-Contact Method for Analyzing Coatings on Photographs and Other Cultural Materials**, Journal of the American Institute for Conservation, 59:2, 2020. 123-136.

MOTTA JUNIOR, E. **La utilización del sistema colorimétrico CIEL*a*b en la evaluación de los barnices y sistemas de barnizado empleados em la restauración de pinturas: con referencia adicional al brillo, solubilidad y apariencia**. Valencia, 2004.

NTELIA, E; KARAPANAGIOTIS, I. **Superhydrophobic Paraloid B72**. Progress in organic coatings. 2020.

NIKAFSHAR, S; ZABINI, O; AHMADI, M; MIRMOHSENI, A; TASEIDIFAR, M; NAEBE, M. **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.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G.S; VYVYAN, J.R. **Introdução à espectroscopia**. 4^a Edição. Cengage Learning, 2010.

PERRON, J. The use of FTIR in the Study of photographic Materials. **Topics in Photographic Preservation**, Topics in Photographic Preservation. v. 3, p. 112–122, 1989.

RIZZO, M. M. **Obtenção de filme adsorvente de celulose/SBA-15 para limpeza de superfícies policromadas em obras de arte.** 2015. 231p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ROBERTS, A.G. **Organic coatings: properties, selection and use.** 1a ed. US Department of commerce – National Bureau of Standards, Washington (1968).

VAN DOELEN, G. A. **Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes.** Faculty of Science. University of Amsterdam (1999).