

ESTUDO DE SOLVENTES DE BAIXA TOXICIDADE EM SUBSTITUIÇÃO AO XILENO PARA A FORMULAÇÃO DE VERNIZES UTILIZADOS NA CONSERVAÇÃO E RESTAURO DE PINTURAS E DE ESCULTURAS POLICROMADAS

STUDY OF LOW TOXICITY SOLVENTS AS REPLACEMENT OF XYLENE FOR THE FORMULATION OF VARNISHES USED IN THE CONSERVATION AND RESTORATION OF PAINTINGS AND POLYCHROME SCULPTURES

ESTUDIO DE DISOLVENTES DE BAJA TOXICIDAD COMO SUSTITUCIÓN DEL XILENO PARA LA FORMULACIÓN DE BARNICES UTILIZADOS EN LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE PINTURAS Y ESCULTURAS POLICROMADAS

Mariah Boelsums¹
mariah-boelsums@hotmail.com

João Cura D’Ars de Figueiredo Junior²
joaac@eba.ufmg.br

Luiz Antônio Cruz Souza³
luizac.souza@gmail.com

RESUMO

Foram avaliados potenciais solventes ou sistemas de solvência para formulação de vernizes compostos por quatro resinas: Damar, Laropal K80®, Paraloid B72® e Regalrez 1094®, utilizados em procedimentos de Conservação-Restauração de pinturas e de esculturas policromadas. Com o objetivo de encontrar solventes de menor toxicidade e igual ou superior desempenho estético em relação ao solvente aromático xileno, o estudo considerou as seguintes variáveis: viscosidade, pressão de vapor, brilho e toxicidade. O solvente acetato de isoamila

¹ Doutoranda em Patrimônio Cultural pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestrado em Patrimônio Cultural pela Universidade Federal de Minas Gerais (2019). Graduação em Conservação-Restauração de Bens Culturais Móveis pela Universidade Federal de Minas Gerais (2014), com ênfase em esculturas de madeira dourada e policromada. Foi professora e coordenadora do Curso Técnico em Conservação e Restauro da Fundação de Arte de Ouro Preto (FAOP). Atualmente é servidora da Secretaria de Cultura do Distrito Federal.

² Graduação, mestrado, doutorado e pós-doutorado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Inorgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: bronze, ditiocarbamatos, corrosão do bronze e prata, ensaios eletroquímicos para avaliação de corrosão, nanopartículas de Ca(OH)₂ para desacidificação de papéis. Atualmente, é professor efetivo da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) na área de Química de Bens Culturais.

³ Graduação em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (1986), Mestrado em Química-Ciências e Conservação de Bens Culturais pela Universidade Federal de Minas Gerais (1991), Doutorado em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (1996), Estágio Pós-Doutoral na Universidade de Perugia, Itália junto ao Centro SMA. Art sob a coordenação do Prof. Antonio Sgamellotti (2014). Professor permanente do PPGArtes/EBA/UFMG, e do PACPS/Escola de Arquitetura/UFMG, coordenador do Lacicor/EBA/UFMG, Professor titular do curso de graduação em Conservação-Restauração de Bens Culturais Móveis, EBA/UFMG. Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7052822499655835>. Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-3241-211X>.

P.A. apresentou resultados satisfatórios para as resinas Laropal K80®, Paraloid B72® e Regalrez 1094®. O solvente acetato de etila P.A. apresentou bons resultados para Paraloid B72®. As resinas Damar, Laropal K80® e Regalrez 1094® apresentaram resultados satisfatórios com os sistemas de solventes acetato de etila (2,6mL) + cicloexano (7,4mL). A formulação composta por acetato de isoamila (4,5mL) + cicloexano (5,5mL) foi adequada para a formulação de todas as quatro resinas testadas. Todos os solventes propostos apresentam níveis de toxicidade inferiores ao xileno.

Palavras-chave: verniz; solvente; xileno; toxicidade; Ccnservação-restauração

ABSTRACT

Potential solvents or solvency systems were evaluated for the formulation of varnishes composed of four resins: Damar, Laropal K80®, Paraloid B72® and Regalrez 1094®, used in Conservation-Restoration procedures for paintings and polychrome sculptures. With the objective of finding solvents with less toxicity and equal or superior aesthetic performance in relation to the aromatic solvent xylene, the study considered the following variables: viscosity, vapor pressure, brightness and toxicity. The solvent isoamyl acetate P.A. showed satisfactory results for Laropal K80®, Paraloid B72® and Regalrez 1094® resins. The ethyl acetate solvent P.A. showed good results for Paraloid B72®. Damar, Laropal K80® and Regalrez 1094® resins showed satisfactory results with ethyl acetate (2.6mL) + cyclohexane (7.4mL) solvent systems. The formulation composed of isoamyl acetate (4.5mL) + cyclohexane (5.5mL) was adequate for the formulation of all four tested resins. All proposed solvents have lower toxicity levels than xylene.

Keywords: varnish; solvent; xylene; toxicity; conservation-restoration.

RESUMEN

Se evaluaron posibles solventes o sistemas de solvencia para la formulación de barnices compuestos por cuatro resinas: Damar, Laropal K80®, Paraloid B72® y Regalrez 1094®, utilizados en procedimientos de Conservación-Restauración de pinturas y esculturas policromadas. Con el objetivo de encontrar solventes con menor toxicidad e igual o superior desempeño estético en relación al solvente aromático xileno, el estudio consideró las siguientes variables: viscosidad, presión de vapor, brillo y toxicidad. El disolvente acetato de isoamilo P.A. mostró resultados satisfactorios para las resinas Laropal K80®, Paraloid B72® y Regalrez 1094®. El disolvente de acetato de etilo P.A. mostró buenos resultados para Paraloid B72®. Las resinas Damar, Laropal K80® y Regalrez 1094® mostraron resultados satisfactorios con sistemas solventes de acetato de etilo (2.6mL) + ciclohexano (7.4mL). La formulación compuesta por acetato de isoamilo (4,5 mL) + ciclohexano (5,5 mL) fue adecuada para la formulación de las cuatro resinas ensayadas. Todos los disolventes propuestos tienen niveles de toxicidad más bajos que el xileno.

Palabras clave: barniz; solvente; xileno; toxicidad; conservación-restauración.

1. INTRODUÇÃO

O profissional conservador-restaurador é rotineiramente exposto a diversas substâncias prejudiciais à sua saúde, desde o contato com materiais constituintes das obras, até o uso de

produtos específicos necessários para a execução de intervenções, em especial os solventes. Grande parte desses solventes utilizados no restauro apresenta elevado grau de toxicidade, agregando riscos ocupacionais à profissão. Nesse sentido, destacam-se os solventes apolares aromáticos como o xileno, objeto pontual desse estudo.

Os solventes destacam-se como um dos materiais mais utilizados nas práticas de restauração, sendo componentes fundamentais para muitos procedimentos, tais como: banhos químicos, limpezas químicas superficiais, remoções de vernizes, remoções de repinturas e/ou adesivos (oleoso, proteico, polissacarídeo), formulação ou solubilização de tintas, resinas e ceras.

Para exemplificar, pode-se citar a tabela desenvolvida pela química Liliane Masschelein Kleiner. Essa tabela, até hoje, é amplamente utilizada por restauradores como um guia metodológico para testes de solubilidade, sendo o principal método para propor o solvente ou a mistura a ser utilizada para a limpeza química ou remoções de camadas estratigráficas determinadas em consonância com o diagnóstico e os critérios de intervenção de restauro.

Alguns dos solventes desta lista apresentam altos níveis de toxicidade aos humanos e são nocivos ao meio ambiente, inclusive o xileno e o tolueno que estão presentes em cinco das vinte e três formulações propostas pela química, além de serem utilizados em diversos procedimentos práticos, os solventes são essenciais para a formulação de vernizes. Os vernizes são compostos por resina e solvente, que geralmente é o xileno.

As propriedades nocivas dos solventes são potencializadas pelas condições gerais de trabalho do profissional conservador-restaurador que, muitas vezes, não estão de acordo com a legislação e Normas Regulamentadoras, configurando ambientes de alto risco, chegando até a insalubridade. Além disso, alguns procedimentos, em especial a formulação e aplicação dos vernizes nas obras, especialmente de pinturas e esculturas policromadas, aumentam consideravelmente os riscos, pois o profissional fica exposto aos vapores tóxicos com alta intensidade e com relativa frequência.

A aplicação do verniz final nas obras restauradas pode ser feita por pincelada e/ou aspersão, sendo esta última, geralmente, a mais utilizada. A aspersão requer um ambiente sem ventilação e com baixa umidade, pois as partículas de água e o fluxo intenso do ar podem atrapalhar o percurso do jato de verniz, sua aderência nas superfícies e a formação adequada do filme. A falta de ventilação e exaustão aumenta a intensidade da exposição do restaurador à névoa do solvente.

Solventes também são empregados com vernizes quando estes constituem formulações do tipo pigmento + verniz para a reintegração cromática de obras, principalmente de pinturas e

esculturas policromadas. Além do verniz na constituição da tinta, portanto, é necessário diluí-la em solvente quimicamente compatível, majoritariamente o xileno. A função dos solventes, neste caso, é fornecer fluidez para a mistura das cores e a aplicabilidade nas superfícies. Esse procedimento aumenta os riscos associados ao uso do solvente, pois a reintegração geralmente é um dos últimos processos a ser executado em uma intervenção de restauro e, exatamente por isso, não é viável intercalar as atividades com outros processos e, assim, diminuir a intensidade da exposição diária. O profissional que trabalha 8 horas diárias ficará, portanto, todo o tempo trabalhando intensamente com o xileno.

É importante destacar que, além de alta intensidade, a reintegração cromática é um procedimento demorado, exige-se muito tempo de trabalho para o profissional encontrar as cores, aplicar nas superfícies com técnica e habilidade. Isso aumenta ainda mais a frequência das exposições, que podem chegar a durar muitos meses.

Alternativas de solventes menos prejudiciais à saúde e ao ambiente vêm sendo estudadas em áreas industriais, o que é de grande valia para subsidiar estudos no campo da Conservação-Restauração, mas é imprescindível considerar as especificidades do restauro no momento de estudar alternativas, neste caso, para formulação de vernizes. Por isso, a apropriação e a incorporação direta das pesquisas industriais não são aconselháveis e nem viáveis, sendo imprescindíveis as realizações de testes metodológicos para assegurar a substituição dos solventes sem danos aos procedimentos de restauração.

Mesmo com estudos restritos, a preocupação em relação à toxicidade e ao uso incorreto de solventes no campo de atuação do conservador-restaurador já foi anunciada em algumas publicações de pesquisadores como: Paolo Cremonesi, René De la Rie, Marilka Mendes, Antônio Carlos Nunes Baptista, João Cura D'Arce de Figueiredo Junior e Ana Maria dos Santos Bailão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo geral da pesquisa é substituir o xileno por um solvente, ou sistema de solventes, de baixa toxicidade mantendo igual ou superior desempenho para formulação de vernizes utilizados na restauração de pinturas e de esculturas policromadas.

Para isso, foram selecionados os solventes adequados para teste considerando os parâmetros de solubilidade, pressão de vapor, viscosidade, brilho e toxicidade. Estes solventes foram utilizados para solubilização das quatro resinas pré-selecionadas (Damar, Laropal K80®, Paraloid B72® e Regalrez 1094®) e os vernizes gerados foram aplicados em corpos de prova

compostos de madeira. Abaixo serão explicados cada uma das variáveis estudadas e os métodos de pesquisa empregados.

2.1. DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram baseados na simulação da técnica construtiva tradicional de algumas esculturas em madeira policromada, objetivando uma maior aproximação dos resultados com a real aplicabilidade da pesquisa.

Os protótipos foram, então, confeccionados em madeira nas dimensões: 4,0 x 4,0 x 2,0 cm (altura x largura x profundidade).

Uma das faces dos protótipos foi lixada com lixas nas granulometrias: 150, 240, 320, 400 e 600. Após o polimento, três demãos de cola de coelho diluída a 10% em água deionizada foram aplicadas com pincel em todos os protótipos, sempre no mesmo sentido vertical das fibras. Esse procedimento é denominado encolagem e tem por objetivo selar a madeira para receber a base de preparação.

A base de preparação foi feita com carbonato de cálcio e cola de coelho diluída a 10% em água deionizada. Também foram aplicadas com pincel três demãos, mantendo o sentido de aplicação. Depois foi lixada com lixas graduais nas granulometrias: 240, 320, 400 e 600, respeitando-se o sentido vertical das fibras.

A camada pictórica foi composta por tinta a óleo da marca *Winsor & Newton*® na cor azul de ultramar francês. A tinta foi aplicada pura com pincel, sem diluente, com o objetivo de diminuir as variáveis envolvidas no processo manufaturado. Após a secagem completa da camada pictórica, os vernizes formulados foram aplicados por aspensão a uma distância de 10cm do corpo de prova, considerando a quantidade de três borrifadas de verniz em cada corpo de prova.

Cada formulação foi aplicada em três corpos de prova com o objetivo de obter resultados baseados no método de triplicata, garantindo maior segurança aos ensaios e atestando a reprodutibilidade dos resultados.

Desta maneira, foram testadas 23 formulações com as combinações diversas de solventes e resinas, totalizando 69 amostras.

2.2. DAS RESINAS

As resinas são responsáveis pela maioria das características físicas e químicas da tinta ou verniz, governam propriedades como dureza, aplicabilidade, flexibilidade, resistência à abrasão, resistências químicas e durabilidade. Além de serem fundamentais nos processos de adesão às superfícies, de secagem e de cura.

Muitas dessas propriedades estão relacionadas à massa molecular, também chamada de peso molecular. As forças físicas que relacionam a quantidade de matéria e a força da gravidade são determinantes na formação dos filmes de verniz, podendo influenciar diretamente na capacidade de nivelamento e preenchimento das rugosidades da superfície, alterando sua percepção visual.

De acordo com estudos de René De la Rie (2003), resinas de alto peso molecular tendem a ser mais viscosas. Em decorrência disso, o filme final apresentará certo grau de rugosidade e a reflexão da luz na superfície será mais difusa, alterando, conseqüentemente, o brilho e a saturação cromática. Com o aumento do peso molecular, mudanças nas características físicas dos filmes podem ser percebidas como a crescente da temperatura de transição vítrea, o aumento da resistência à tração, da viscosidade da solução e a diminuição da fragilidade do filme.

Sendo assim, as resinas de baixo peso molecular se adequam mais às superfícies, pois, geralmente, são menos viscosas. O filme formado, portanto, tende a ser menos rugoso e a alcançar esteticamente outros níveis de brilho e de saturação cromática, aumentando a capacidade de nivelamento do filme.

Vernizes sintéticos modernos, usados por restauradores como substitutos de vernizes de resina natural instável, não produzem a mesma quantidade de brilho e saturação de cor que os vernizes tradicionais. Evidências são apresentadas de que o peso molecular e o índice de refração são fatores-chave na determinação das propriedades ópticas dos vernizes. A tensão superficial e, portanto, a composição molecular é de menor importância, levando em consideração que os vernizes de interesse prático são todos de polaridade relativamente baixa. Vernizes para pinturas de mestres antigos que visam imitar a aparência de vernizes de imagem tradicionais devem ter baixo peso molecular e um índice de refração relativamente alto (DE LA RIE, 1987, página 1, tradução nossa).

A seleção das quatro resinas para execução dos experimentos se justifica pelos seguintes fatos:

1. Todas são formuladas com o hidrocarboneto aromático xileno;
2. Representam diferentes temporalidades e intensidades de uso na restauração: considerando o uso histórico e atual, pode-se dizer que as resinas Damar e Paraloid B72® são

as mais empregadas na formulação de vernizes para restauração. Isso se deve às propriedades ópticas do Damar, à estabilidade do Paraloid B72® e à perpetuação de práticas tradicionais, onde os métodos e os resultados já são conhecidos. O uso das resinas Laropal K80® e Regalrez 1094® como vernizes na restauração é muito recente e partiu da necessidade de se obter em um único produto as qualidades ópticas proporcionadas pelas resinas naturais, devido ao baixo peso molecular, e a estabilidade das resinas sintéticas. Os resultados são positivos, mas apesar disso, pelo menos no cenário brasileiro, o uso dessas resinas ainda não é significativo, a maior parte dos restauradores, inclusive, desconhece tais materiais e/ou ainda não sente segurança técnica e científica para utilizá-los.

3. Caracterizam-se como exemplares de quatro estruturas químicas distintas: o Paraloid B72® (copolímero de etil metacrilato e metil metacrilato) é uma resina acrílica; o Laropal K80® é uma resina de cicloexanona cetônica; o Regalrez 1094® é uma resina hidrocarbônica; e o Damar, uma resina natural triterpênica.

Todas estas características substanciam a pesquisa, permitindo maior abrangência e potencializando suas aplicações na medida em que busca analisar tanto as resinas tradicionais, muito utilizadas até hoje, quanto às resinas alternativas, com vistas aos usos crescentes no futuro.

Como já exposto, as resinas são as principais responsáveis pelas propriedades do filme, mas os solventes também exercem papel fundamental na composição, pois podem influenciar no tempo de secagem, na penetração da solução, na viscosidade e no nivelamento das superfícies, alterando diretamente os aspectos relacionados ao brilho e à saturação cromática das superfícies.

2.3. TOXICIDADE

A propriedade norteadora desta pesquisa é a toxicidade, ou seja, ela subsidia todas as outras variáveis e é a responsável pelo critério inicial e final de triagem. O solvente ou mistura de solventes deve apresentar toxicidade menor que a do xileno, considerando os danos à saúde humana e ao meio ambiente de acordo com análises em fontes secundárias e metodologia comparativa dos resultados.

Os índices de toxicidade do xileno e dos solventes selecionados serão definidos por fontes secundárias por meio das Fichas de Identificação de Produtos Químicos (FISPQ), regulamentadas pela ABNT NBR 14725122. Como metodologia para padronizar e legitimar as

comparações, as fichas de todos os solventes consultadas foram elaboradas pelo *Labsynth* Produtos para Laboratórios Ltda®.

Além da FISPQ regulamentada pela legislação brasileira, também foi fonte de pesquisa a *Material Safety Data Sheet* (MSDS) da *Sciencelab.com Chemical&Laboratory Equipament*® de cada solvente selecionado.

Os solventes foram analisados em relação à classificação segundo a ABNT NBR-14725-2 e a ABNT NBR-14725-3, que estabelecem, respectivamente, critérios de perigo e de rotulagem para produtos químicos perigosos em consonância com o Sistema Globalmente Harmonizado (GHS).

O Diamante de Hommel é um sistema padrão desenvolvido pela *National Fire Protection Association* (NFPA) a partir de quatro divisões codificadas por cores: azul relacionado aos riscos à saúde; vermelho relacionado à inflamabilidade; amarelo à reatividade e branco relacionado a algum perigo específico da substância. Cada uma destas variáveis apresenta uma escala gradativa de perigo de 0 a 4. Cada solvente selecionado foi avaliado em relação à sua codificação no Diamante de Hommel.

Os solventes também foram comparados em relação à classificação e ao número de risco conforme definição da ONU, que permite determinar imediatamente o risco principal (primeiro algarismo) e os riscos subsidiários do produto (segundo e terceiro algarismos).

Os limites de tolerância foram consultados em fontes secundárias, considerando-se a legislação brasileira segundo a NR15 - Anexo N.º 11, na qual consta uma tabela com os Limites de Tolerância para alguns produtos químicos estabelecidos pelo Brasil.

Internacionalmente, foram consultados os dados fornecidos pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH), pela *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) e pela *Occupation Safety and Health Administration* (OSHA), considerando os:

- valores de TLV-TWA que correspondem à concentração média de um determinado produto químico ao qual um trabalhador pode estar exposto com segurança durante uma jornada de oito horas por dia, durante cinco dias da semana;
- valores de IDLH, que representam a concentração máxima ao qual um trabalhador saudável, do sexo masculino, pode ficar exposto por 30 minutos sem ser fatal ou gerar danos irreversíveis.

O método de análise de todos os dados foi comparativo, tendo os valores do xileno como referência para a seleção dos solventes ou misturas que apresentem menores valores de toxicidade possíveis de acordo com as propriedades adequadas de formação do filme.

2.4. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Para definição dos solventes a serem testados, foi necessário executar uma triagem baseada inicialmente nos parâmetros de solubilidade priorizando os índices de toxicidade.

Baseando-se nas pesquisas da indústria, como já mencionado em capítulos anteriores, a substituição dos solventes aromáticos, mais tóxicos, geralmente ocorre baseando-se em solventes oxigenados, especialmente os ésteres. O conhecimento prévio dos parâmetros de solubilidade das resinas e solventes a serem misturados direciona a seleção e as possíveis proporções das misturas, utilizando-se do balanceamento adequado dos solventes.

Os solventes selecionados estavam no padrão P.A. (Para Análise) (exceto a mistura EcoSolv®) para garantir a reprodutibilidade dos resultados e estão elencados abaixo: - acetato de etila P.A.; - acetato de isoamila P.A.; - acetona P.A.; - álcool Isopropílico P.A.; - cicloexano P.A.; - EcoSolv® 128, um solvente tratado para apresentar um teor baixo ou nulo de aromáticos.

Em um primeiro momento, procurou-se fazer uma mistura de acetato de etila com cicloexano em quantidades iguais, ou seja, na proporção de 0,5 : 0,5 (fração volumétrica). Posteriormente, procedemos às seguintes misturas: 0,26 : 0,74 - acetato de etila / cicloexano; 0,33 : 0,67 - acetato de etila / cicloexano e 0,45 : 0,55 - acetato de isoamila / cicloexano.

2.5. PRESSÃO DE VAPOR

Outra propriedade que interfere diretamente na formação final do filme e que deve ser levada em consideração no momento de seleção de um solvente é a volatilidade. Segundo FAZENDA (1993) a pressão de vapor é a propriedade que melhor traduz a volatilidade de um solvente.

Entende-se por pressão de vapor, a pressão exercida por um vapor sobre seu líquido de origem ao atingirem o equilíbrio. Assim, quanto maior a pressão de vapor de um líquido, mais volátil ele será. Generalizando, a pressão de vapor está diretamente relacionada aos três processos de formação de um filme: aplicação, fixação e secagem, na medida em que interfere diretamente na aplicabilidade e no tempo de secagem, pois solventes muito voláteis podem não alcançar o tempo de cura necessário para o nivelamento uniforme da película do filme, além de dificultar as reaplicações. Assim como, solventes pouco voláteis podem provocar escorrimentos e manchas devido ao longo período de secagem. O mesmo ocorre para a fixação do filme na superfície, um solvente muito volátil pode acelerar o processo de formação do filme e este não conseguir aderir adequadamente nas superfícies, gerando um filme instável, por exemplo.

Devido às diversas formulações constituídas por misturas de solventes nesta pesquisa e para obtenção de resultados com respaldo técnico-científico, as medições das pressões de vapor de todos os solventes selecionados (sejam eles puros e em misturas) foram realizadas pelo Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC), Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Para medir a pressão de vapor existem vários métodos normatizados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), tais como: ASTM D4953, ASTM D5191, ASTM D6378.

O método utilizado pelo LEC para obtenção dos resultados em todas as amostras enviadas nesta pesquisa foi o ASTM D5191 a 37,8°C. O equipamento utilizado foi o *Herzog*, modelo HPV970, um instrumento analítico projetado para a determinação precisa da pressão de vapor de gasolina automotiva e de aviação, combustíveis de turbina, outros produtos derivados de petróleo, destilados leves, solventes hidrocarbonetos e compostos químicos.

2.6. VISCOSIDADE

A maior parte das pesquisas em relação à substituição de solventes para formulação de tintas e vernizes objetiva controlar de forma mais precisa a viscosidade da solução. Nenhuma dessas variáveis pode ser avaliada isoladamente, é a relação entre elas e as condições ambientais e de aplicação que determinam as características finais de um filme.

Entende-se por viscosidade de um líquido a medida de sua resistência interna ao movimento, ou seja, a relação entre as resistências das moléculas ao se deslocarem umas em relação às outras. Pode-se dizer, então, que quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade com que o fluido se movimenta.

A fluidez de uma solução a ser aplicada como verniz é fundamental para uma boa formação do filme, além de ser determinante para a escolha da técnica e das ferramentas de aplicação.

Caso a viscosidade não esteja adequada, podem ocorrer muitos defeitos visuais no aspecto final do filme, tais como escorrimentos, marcas das cerdas do pincel utilizado para aplicação, heterogeneidade das espessuras do filme, causando acúmulos em especial nos cantos vivos, ângulos e vértices componentes da superfície. A viscosidade das soluções foi realizada pela proponente da pesquisa no laboratório do Departamento de Química da UFMG com o auxílio de um viscosímetro de *Ostwald*. Para o cálculo das viscosidades das formulações

testadas foi considerada a densidade da água e sua viscosidade à 26°C, de acordo com valores *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

2.7. BRILHO E SATURAÇÃO CROMÁTICA

As propriedades ópticas de brilho e saturação cromática são determinantes na escolha de um verniz para ser aplicado em uma obra de arte. Isso se justifica tanto pelos fatores conceituais e criteriosos de respeito à autenticidade estética da materialidade, quanto pelos aspectos físico-químicos de estabilidade e retratabilidade das intervenções

Para medição do brilho foi utilizado o equipamento *micro-TRI-gloss* da marca *BYK-Gardner*® no Campus Avançado do Centro de Tecnologia Mineral de Cachoeiro do Itapemirim - Núcleo Regional do Espírito Santo - CETEM/NRES.

Este aparelho é composto por fonte luminosa, fotocélula, amplificador eletrônico e painel digital calibrado em unidades de brilho. O feixe de luz é emitido e incide sobre a superfície da amostra. A luz refletida é coletada pela fotocélula e, posteriormente ocorrem as conversões das medidas em unidades de brilho (Gu), indicadas no painel digital.

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos serão apresentados abaixo considerando cada uma das variáveis e, posteriormente, apresentar-se-á o resultado final, que é fruto do cruzamento dos resultados parciais das variáveis.

3.1. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Após a seleção dos solventes e dos sistemas de solventes, os resultados das solubilidades das resinas nos solventes e sistemas de solventes testados estão descritos nas tabelas abaixo (tabelas 1 e 2):

Tabela 1 - Solubilidade das resinas em estudo em solventes estudados.

<i>SOLVENTES</i>	<i>RESINAS à 5%</i>	<i>SOLUBILIDADE*</i>
acetato de etila	Damar	Insolúvel
	Laropal K80®	Solúvel
	Paraloid B72®	Solúvel
	Regalrez 1094®	Insolúvel
acetato de isoamila	Damar	Insolúvel
	Laropal K80®	Solúvel
	Paraloid B72®	Solúvel
	Regalrez 1094®	Solúvel
acetona	Damar	Insolúvel
	Laropal K80®	Solúvel
	Paraloid B72®	Solúvel
	Regalrez 1094®	Insolúvel
Álcool Isopropílico	Damar	Insolúvel
	Laropal K80®	Insolúvel
	Paraloid B72®	Insolúvel
	Regalrez 1094®	Insolúvel
cicloexano	Damar	Insolúvel
	Laropal K80®	Insolúvel
	Paraloid B72®	Insolúvel
	Regalrez 1094®	Solúvel
Ecosolv ®	Damar	Insolúvel
	Laropal K80®	Insolúvel
	Paraloid B72®	Insolúvel
	Regalrez 1094®	Solúvel

* Solúvel = Solução translúcida, homogênea. Insolúvel = Solução turva devido à presença de partículas sólidas.
Fonte: Mariah Boelsums

Tabela 2 - Solubilidade das resinas em estudo em sistemas de solventes estudados

<i>SISTEMAS DE SOLVENTES*</i>	<i>RESINAS A 5%</i>	<i>SOLUBILIDADE**</i>
0,26 : 0,74 - acetato de etila / cicloexano	Damar	Solúvel
	Laropal K80®	Solúvel
	Paraloid B72®	Insolúvel
	Regalrez 1094®	Solúvel
0,33 : 0,67 - acetato de etila / cicloexano.	Damar	Insolúvel
	Laropal K80®	Insolúvel
	Paraloid B72®	Solúvel
	Regalrez 1094®	Insolúvel
0,50 : 0,50 - acetato de etila / cicloexano	Damar	Solúvel
	Laropal K80®	Solúvel
	Paraloid B72®	Solúvel
	Regalrez 1094®	Solúvel
0,45 : 0,55 - acetato de isoamila / cicloexano	Damar	Solúvel
	Laropal K80®	Solúvel
	Paraloid B72®	Solúvel
	Regalrez 1094®	Solúvel

* Concentração em fração volumétrica.

**Solúvel = Solução translúcida, homogênea. Insolúvel = Solução turva devido à presença de partículas sólidas.

Fonte: Mariah Boelsums

A partir desses resultados, a pesquisa seguiu considerando somente os solventes e sistemas de solventes solúveis nas resinas. A seguir, constam os resultados das demais variáveis testadas.

3.2. PRESSÃO DE VAPOR

Os resultados da pressão de vapor dos solventes selecionados para teste estão descritos na tabela a seguir (tabela 3):

Tabela 3 - Valores de pressão de vapor medidos a 37,8 °C para os solventes e sistemas de solventes estudados.

<i>Solventes e Sistemas de Solventes</i>	<i>Pressão de vapor a 37,8 °C (kPa)</i>
Xileno	3,80
Acetato de Etila	21,80
Acetato de Isoamila	0,90
Acetona	50,70
Cicloexano	22,50
EcoSolv®	1,53
0,26 : 0,74 - Acetato de Etila / Cicloexano	27,75
0,33 : 0,67 - Acetato de Etila / Cicloexano	28,70
0,50 : 0,50 - Acetato de Etila / Cicloexano	28,00
0,45 : 0,55 - Acetato de Isoamila / Cicloexano	16,20

Fonte: Mariah Boelsums

Para analisar os resultados é importante compreender que quanto mais elevada à pressão de vapor, maior número de moléculas haverá no estado de vapor no recipiente fechado. Em um recipiente aberto, portanto, o líquido se evaporará mais rapidamente. Desta forma, quanto mais elevado o valor de kPa, mais volátil a substância.

Sendo assim, se considerarmos a pressão de vapor de referência do xileno e os solventes e sistemas com os valores mais baixos temos: EcoSolv® (1,53 kPa); acetato de isoamila (0,9 kPa) e 0,45 : 0,55 - acetato de isoamila / cicloexano (16,2 kPa). Por sua vez, o solvente que mais se afastou do valor de referência foi a acetona, apresentando valor de 50,7 kPa a 37,8°C.

3.3. VISCOSIDADE

Os resultados das viscosidades obtidas nas resinas solúveis nos solventes e sistemas de solventes testados estão descritos nas tabelas abaixo (tabelas 4 e 5):

Tabela 4 - Valores para as formulações de vernizes a 5 % em solventes para cada resina

Resinas a 5 %	Viscosidades (st)					EcoSolv®
	Xileno	Acetato de Etila	Acetato de Isoamila	Acetona	Cicloexano	
Damar	7,92	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Laropal K80®	8,54	5,43	10,63	3,94	Insolúvel	Insolúvel
Paraloid B72®	24,45	19,67	32,49	14,17	Insolúvel	Insolúvel
Regalrez 1094®	7,69	Insolúvel	9,83	Insolúvel	11,48	13,35

Fonte: Mariah Boelsums

Tabela 5 - Valores de viscosidade para as formulações de vernizes a 5 % em sistemas de solventes para cada resina.

Resinas a 5 %	Viscosidades (st)				
	Xileno (Controle)	0,26 : 0,74 - Acetato de Etila/ Cicloexano	0,33 : 0,67 - Acetato de Etila/ Cicloexano.	0,50 : 0,50 - Acetato de Etila/ Cicloexano	0,45 : 0,55 - Acetato de Isoamila/ Cicloexano
Damar	7,92	7,99	Insolúvel	Insolúvel	8,38
Laropal K80®	8,54	7,99	Insolúvel	6,55	9,91
Paraloid B72®	24,45	Insolúvel	16,18	Insolúvel	23,21
Regalrez 1094®	7,69	7,40	Insolúvel	5,97	8,90

Fonte: Mariah Boelsums

De acordo com a análise dos resultados obtidos com a resina Damar e os variados sistemas de solventes aos quais ela foi solúvel, percebe-se que todos os valores de viscosidade podem ser considerados próximos ao valor de referência (com xileno), sendo o sistema de solventes composto por 0,26 : 0,74 - acetato de etila/cicloexano o mais próximo.

Analisando os resultados obtidos com a resina Laropal K80® e variados sistemas de solventes aos quais ela foi solúvel, percebe-se que a menor viscosidade foi encontrada com o solvente acetona e a maior com o solvente acetato de isoamila.

A combinação mais próxima do valor de referência foi alcançada com o sistema de solventes na proporção 0,26 : 0,74 - acetato de etila / cicloexano. O sistema 0,45 : 0,55 - acetato de isoamila / cicloexano apresentou o segundo resultado consideravelmente próximo ao de referência.

Todas as combinações com a resina Paraloid B72® apresentaram resultados muito altos de viscosidade, em especial se comparados aos valores das demais resinas. Esses dados evidenciam e confirmam as explicações no item 2.2 a respeito da relação entre peso molecular e viscosidade. Segundo René De La Rie (2003), resinas de alto peso molecular tendem a ser mais viscosas em relação às resinas de baixo peso molecular. Considerando que o Paraloid B72® é a única resina de alto peso molecular dentre as selecionadas para o teste, pode-se concluir que realmente quanto maior o peso molecular da resina, mais potencial ela tem para gerar soluções de alta viscosidade.

Percebe-se, também, que os valores de viscosidade das soluções das resinas de baixo peso molecular (Damar, Laropal K80®, Regalrez 1094®) diluídas em xileno são próximos uns dos outros, explicando em certa medida as semelhanças ópticas no aspecto final do filme de verniz.

A solução menos viscosa é composta pelo solvente acetona.

A solução mais viscosa é composta pelo solvente acetato de isoamila.








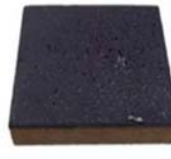




O sistema de solventes com viscosidade mais próxima à da referência é a formulação com 0,45 : 0,55 - acetato de isoamila / cicloexano.

3.4. BRILHO

Todos os vernizes (composição de resina + solvente ou sistema de solventes solúveis) foram aplicados nos corpos de prova (tabela 6), conforme já explicitado metodologicamente no subitem 2.1. DOS CORPOS DE PROVA.

Após a aplicação nos corpos de prova, o brilho de cada filme gerado foi medido e os resultados estão nas tabelas 7 e 8.

Tabela 6 – Corpos de prova com a camada de aplicação dos vernizes.

Solvente ou Formulações	Resinas			
	Damar	Laropal K80	Paraloid B72	Regalrez 1094
Xileno				
Acetato de Etila + Cicloexano 0,26 : 0,74			Insolúvel	
Acetato de Etila + Cicloexano 0,33 : 0,67	Insolúvel	Insolúvel		Insolúvel
Acetato de Isoamila + Cicloexano 0,45 : 0,55				

Fotos: Mariah Boelsums, 2019

Tabela 7 - Valores de brilho (Gu) para as formulações selecionadas.

Resinas a 5 %	Brilho (Gu)					
	Xileno (Controle)	Acetato de Etila	Acetato de Isoamila	Acetona	Cicloexano	EcoSolv®
Damar	3,0	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Laropal K80®	3,1	4,7	3,2	5,5	Insolúvel	Insolúvel
Paraloid B72®	3,9	4,6	3,7	4,7	Insolúvel	Insolúvel
Regalrez 1094®	3,4	Insolúvel	3,4	Insolúvel	4,2	4,3

Fonte: Mariah Boelsums

Tabela 8 - Valores de brilho (Gu) para as formulações selecionadas

Resinas a 5 %	Brilho (Gu)				
	Xileno (Controle)	0,26 : 0,74 - Acetato de Etila/ Cicloexano	0,33 : 0,67 - Acetato de Etila/ Cicloexano.	0,50 : 0,50 - Acetato de Etila/ Cicloexano	0,45 : 0,55 - Acetato de Isoamila/ Cicloexano
Damar	3,0	4,3	Insolúvel	Insolúvel	2,8
Laropal K80®	3,1	4,4	Insolúvel	5,7	3,1
Paraloid B72®	3,9	Insolúvel	3,2	Insolúvel	3,8
Regalrez 1094®	3,4	4,2	Insolúvel	5,8	3,7

Fonte: Mariah Boelsums

A maior parte dos solventes testados apresentou facilidade para aplicação, secagem adequada e não foram detectados defeitos visíveis na formação dos filmes. As exceções foram para os vernizes formulados com acetona (para as resinas Laropal K80® e Paraloid B72®) e com o verniz composto pelo sistema 0,33 : 0,67 acetato de etila/cicloexano para a resina Paraloid B72®.

Os vernizes formulados com acetona apresentaram defeitos na formação do filme atribuídos à evaporação muito rápida do solvente, pressão de vapor de 50,7 kPa. Em relação aos demais solventes ou sistemas testados, esse valor de pressão de vapor é o mais alto de todos. Além disso, a aplicação deste verniz foi dificultada e os filmes apresentaram secagem heterogênea, causando manchas, acúmulos em algumas áreas da superfície e brilho disforme, com variações consideráveis entre as partes de brilho intenso e plástico e as outras, de brilho moderado.

O verniz composto pelo sistema 0,33 : 0,67 acetato de etila/cicloexano para a resina Paraloid B72® apresentou defeito filmico caracterizado pela presença de texturas das gotículas aspergidas do verniz na superfície pictórica, o que também pode estar relacionado ao valor da pressão de vapor da mistura (28,7 kPa), o segundo mais alto entre os testados, e a alta viscosidade imposta pela resina que altera o nivelamento do verniz à superfície. Como o solvente evapora rapidamente, o verniz não tem tempo necessário para se nivelar à superfície, o que é corroborado pela alta viscosidade da solução. A secagem ocorre logo após as gotículas entrarem em contato com a camada pictórica, gerando texturas.

O solvente acetato de etila alcançou resultado satisfatório para a resina Paraloid B72®. A solução apresentou valor um pouco acima da referência, mas em análise qualitativa (organoléptica), o verniz alcançou, esteticamente, efeito óptico adequado em relação ao brilho e à saturação. As formulações com acetato de isoamila alcançaram resultados satisfatórios para as resinas: Laropal K80®, Paraloid B72® e Regalrez 1094®.

As composições com o solvente EcoSolv® e o solvente cicloexano puro e a mistura 0,50 : 0,50 - acetato de etila/cicloexano apresentaram valores de brilho acima da referência e em uma análise qualitativa não foram considerados bons substitutos ao xileno no que tange aos aspectos ópticos obtidos.

Os vernizes compostos por 0,26 : 0,74 - acetato de etila/cicloexano apresentaram valores um pouco diferentes dos de referência, porém os aspectos ópticos dos filmes formados foram adequados em uma análise qualitativa.

Tendo como referência o valor de brilho dos vernizes com o solvente xileno, percebe-se que o sistema de solventes 0,45 : 0,55 - acetato de isoamila/cicloexano alcançou resultados de brilho muito semelhantes aos de referência para todas as resinas.

A análise qualitativa, organoléptica, ficou de acordo com a análise quantitativa, sendo os aspectos ópticos de brilho e saturação cromática entre os vernizes com xileno e os vernizes com o sistema 0,45 : 0,55 - acetato de isoamila/cicloexano muito semelhantes.

Segundo FAZANO (1995) nenhuma medição objetiva de brilho superficial forneceu uma correlação perfeita com aquela obtida imediatamente pelo olho humano, por isso os dados coletados quantitativamente foram relacionados às análises qualitativas na tentativa de buscar resultados com o máximo de recursos.

Por fim, pode-se observar que os valores de viscosidade e de pressão de vapor são fundamentais para as propriedades ópticas finais dos filmes.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa foram satisfatórios em relação aos parâmetros analisados e ao objeto de controle (xileno). Como pode ser analisado na tabela abaixo (tabela 9), cada resina apresentou, no mínimo, duas possibilidades de solventes ou sistemas de solvência menos tóxicos que o xileno para formulação dos vernizes utilizados no restauro de pinturas e de esculturas policromadas.

Tabela 9 – Resultados finais de solventes substitutos para cada resina testada.

Damar	Laropal K80®	Paraloid B72®	Regalrez 1094®
0,26 : 0,74 acetato de etila/ cicloexano	0,26 : 0,74 acetato de etila/ cicloexano	acetato de etila	0,26 : 0,74 acetato de etila/ cicloexano
0,45 : 0,55 acetato de isoamila/ cicloexano	Acetato de isoamila	acetato de isoamila	acetato de isoamila
	0,45 : 0,55 acetato de isoamila/ cicloexano	0,45 : 0,55 acetato de isoamila/ cicloexano	0,45 : 0,55 acetato de isoamila/ cicloexano

Fonte: Mariah Boelsums

Isso aumenta o espectro de alcance da pesquisa e garante que o profissional conservador-restaurador possa fazer escolhas para selecionar o solvente de acordo com seus critérios de acesso aos produtos, custo, nível de toxicidade e facilidade de manipulação com os instrumentos que dispõe.

Além das possibilidades específicas para cada resina, o sistema 0,45 : 0,55 acetato de isoamila/cicloexano apresentou resultado satisfatório para todas as quatro resinas, ótima aplicação em virtude do equilíbrio entre pressão de vapor e viscosidade da solução, bom nivelamento filmico e manipulação facilitada devido à proporção entre os dois solventes.

Desta forma, uma análise baseada no sistema GHS permite a previsão da menor toxicidade dos solventes e sistemas propostos nesta dissertação. Pode-se concluir também que esses dados são diretrizes e devem ser analisados em conjunto com outras variáveis.

Além de analisar os valores numéricos de tolerância, foram realizadas pesquisas a respeito dos sintomas associados ao uso desses solventes, sendo os danos de maior gravidade os causados pelos xilenos - tanto na toxicidade aguda quanto na crônica.

Considerando isso, acredita-se que todos os solventes selecionados na tabela 5 apresentam menor toxicidade que o solvente aromático xileno, sendo o acetato de etila o menos tóxico, chegando a ter o valor de tolerância 4 vezes maior que o do xileno.

REFERÊNCIAS

BAILÃO, Ana Maria dos Santos. **Riscos ocupacionais durante a reintegração cromática**. In ESTUDOS DE CONSERVAÇÃO E RESTAURO 5, 2014, pp. 31-57.

BERGER, Mira & Gustav, et al., Low Molecular Weight Resins. In PAINTING CONSERVATION CATALOG, Volume I, **Varnishes and Surface Coatings**, editado por Wendy Samet, Paintings Specialty Group of the AIC, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Washington, 1997.

BERTON, Silvia Mara Haluch. **Estudo da toxicidade de hidrocarbonetos monoaromáticos utilizando Vibrio fischeri, Daphnia magna e Desmodemus subspicatus**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO (MTE). Norma Regulamentadora (NR) nº15: **Atividades e operações insalubres**. Brasília, DF. Jun. 1978 BRASKEM - Ficha de segurança FISPQ nº: 1108 (2008) Xilenos, [on line] acesso em: 12 de junho de 2023.

DE LA RIE, René. **The influence of varnishes on the appearance of paintings**. IN STUDIES IN CONSERVATION, volume 32, edição 1, 1987, pp 1-13.

FAZANO, Carlos Alberto T. V. **Tintas: métodos de controle de pinturas e superfícies**. 4.ed. São Paulo: Hemus, 1995.

FAZENDA, Jorge M. R. org. **Tintas e vernizes: Ciência e tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, volume 2, 1993.

GARBELOTTO, Paulo et al. **Solventes industriais: seleção, formulação e aplicação**. São Paulo: Blucher: Rhodia, 2007.

MASSCHELEIN-KLEINER, Liliane. Les solvants. Bruxelles: Institut Royal Du Patrimoine Artistique, 1981