

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE BELAS-ARTES



**ESTUDO COMPARATIVO DO USO DE GÉIS E  
EMULSÕES NA LIMPEZA DE TINTAS DE  
EMULSÃO ACRÍLICA**

*Aline Assumpção de Oliveira*

Dissertação

Mestrado em Ciências da Conservação, Restauro e Produção de Arte Contemporânea

Dissertação orientada pela Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Maria dos Santos Bailão e pela Prof<sup>a</sup>.

Doutora Márcia de Almeida Rizzutto

2021

## RESUMO

A presente dissertação avalia os efeitos de géis e emulsões selecionados, nomeadamente agar, goma gelana, goma xantana e Pemulen® TR-2, na limpeza de tintas de emulsões acrílicas. Os materiais selecionados representam alternativas a metodologias tradicionalmente utilizadas na limpeza de pinturas, e procuram contornar problemáticas específicas atuais da limpeza de pinturas acrílicas. A limpeza é uma das atividades mais comuns dos tratamentos de conservação e restauro, e ainda assim, um dos processos que oferece maiores risco à integridade da obra por ser intrinsecamente irreversível. A procura por sistemas que reduzam a quantidade de solvente/água utilizada nos tratamentos, e ao mesmo tempo a sensibilidade das tintas de emulsões acrílicas a certos sistemas de limpeza, fomenta a pesquisa por metodologias alternativas, que sejam eficazes em sua proposta e ofereçam menor risco à saúde dos profissionais e às superfícies pictóricas, e com menor impacto ambiental.

Sistemas gelificados oferecem maior controle sob a ação de limpeza e podem representar boas alternativas para a limpeza de pinturas acrílicas. Este trabalho foi proposto de forma a analisar comparativamente a eficácia da ação dos materiais selecionados e a influência destes na camada pictórica original. Os testes foram realizados em maquetes e os resultados de cada etapa foram analisados a fim de perceber efeitos de eficácia de limpeza, presença de resíduos, sensibilização da tinta e alterações de cor da camada pictórica. Estes parâmetros foram avaliados com o auxílio da microscopia digital, registo fotográfico, FORS, espectrofotometria, e espectroscopia ATR-FTIR. Os testes evidenciaram que os géis de goma xantana e Pemulen® obtiveram maior eficácia na remoção de sujidades e maior adaptabilidade às irregularidades da superfície. A cor obtida após a limpeza também foi a mais próxima das amostras de controle. No entanto, foram os géis que mais sensibilizaram tendo ocorrido remoção de pigmento nas amostras. Com os géis rígidos de agar e goma gelana conseguiu-se ter mais controle na difusão da água, e mostraram-se mais adequados para superfícies sensíveis a tratamentos aquosos. Variáveis de tempo de aplicação e método de remoção de resíduos também tiveram influência nos resultados obtidos com cada material.

Palavras-Chave: géis; emulsões; tintas acrílicas; limpeza; conservação-restauro

## ABSTRACT

This dissertation evaluates the effects of selected gels and emulsions, namely agar, gellan gum, xanthan and Pemulen® TR-2, in the cleaning of acrylic emulsion paints. The selected materials represent alternatives to methodologies traditionally used in the cleaning of paintings and seek to overcome current specific problems in the cleaning of acrylic paintings. Cleaning is one of the most common activities within conservation and restoration treatments, and still, one of the processes that offers great risk to the integrity of the artwork because it is intrinsically irreversible. The search for cleaning systems that reduce the amount of solvent/water used in treatments, and at the same time the sensitivity of acrylic emulsion paints to certain cleaning systems encourages the research for alternative methodologies, which are effective in their purpose and offer less risk to the health of professionals and to pictorial surfaces, with a lower environmental impact.

Gellified systems offer greater control over the cleaning action and may represent good alternatives for the cleaning of acrylic paintings. The aim of this work is to comparatively analyse the effectiveness of action of the selected materials and their influence on the original pictorial layer. Tests were performed on mock-ups and results were analysed to perceive cleaning efficiency, presence of residues, paint sensitivity and colour alterations of the pictorial layer. These parameters were evaluated with the aid of digital microscopy, photography, FORS, spectrophotometry, and ATR-FTIR spectroscopy. Tests showed that xanthan gum and Pemulen® gels had better dirt removal efficiency and better adaptability to surface irregularities. Resulting colours after cleaning were more similar to the ones in the control samples. However, these gels resulted in greater pigment removal. Agar and gellan gum rigid gels presented greater control in water diffusion and appear to be more suitable for water-sensitive surfaces. Application time and rinsing variables also influenced results obtained with each material.

Keywords: gels; emulsions; acrylic paints; cleaning; conservation-restoration

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para esta dissertação, de diversas maneiras, e aos que estiveram ao meu lado nos últimos anos.

Às orientadoras Ana Bailão, da Universidade de Lisboa, e Márcia Rizzutto, da Universidade de São Paulo, por todo o tempo, dedicação e disponibilidade. Estou certa de que saio desta experiência uma profissional melhor graças aos seus conselhos e empenho.

Agradeço ao Dr. Pedro Herzilio Ottoni Viviani de Campos, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, e Dr. Cleber Lima Rodrigues, do Laboratório de Análises de Materiais com Feixes Iônicos da Universidade de São Paulo, pelo auxílio no registro fotográfico e processamento de dados.

Ao Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand, MASP, aos meus colegas de equipe pelo apoio e por acreditarem na formação continuada de seus profissionais.

Às conservadora-restauradoras da 20|21 Conservação e Restauro de Arte Contemporânea pelo encorajamento e interesse.

Aos meus amigos, pessoas que tanto admiro e sou grata por ter do meu lado. Ao Renan pelo companheirismo de sempre. Agradeço a todos estes que passaram e ficaram na minha vida durante esta trajetória acadêmica e pessoal dos últimos anos por Rio, Lisboa, Porto e São Paulo.

À minha mãe, pai, padrasto, irmão, avós, e Elis que chegou trazendo luz às nossas vidas. Obrigada pelo carinho e apoio de sempre.

# ÍNDICE

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS .....	8
ÍNDICE DE FIGURAS .....	9
ÍNDICE DE TABELAS .....	12
INTRODUÇÃO.....	13
1. METODOLOGIAS DE LIMPEZA EM PINTURAS.....	16
1.1    Sistemas líquidos.....	16
1.2    Géis e emulsões.....	20
2. EMULSÕES ACRÍLICAS.....	27
2.1    Composição.....	29
2.1.1    Copolímeros.....	29
2.1.2    Aditivos.....	29
2.2    Propriedades físico-químicas.....	31
2.2.1    Temperatura de transição vítrea.....	31
2.2.2    Formação e propriedades da película.....	32
2.2.3    Sensibilidade a solventes.....	34
2.2.4    Migração de surfactantes.....	36
3. MATERIAIS SELECIONADOS.....	37
3.1    Goma gelana.....	38
3.2    Goma xantana.....	41
3.3    Agar.....	43
3.4    Pemulen® TR-2.....	47
4. METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	51
4.1    Preparação de amostras.....	51
4.2    Aspetos analisados.....	54
4.2.1    Eficácia de limpeza.....	55
4.2.2    Alterações de cor.....	55
4.2.3    Remoção de pigmento.....	57
4.2.4    Presença de resíduos.....	59
4.3    Exames e análises.....	60
4.3.1    Registo fotográfico.....	60
4.3.2    Espectroscopia de Refletância por Fibra Ótica (FORS) e Espectrofotometria.....	60

4.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) .....	62
4.4	Envelhecimento artificial .....	63
4.5	Sujidade artificial .....	68
4.6	Testes de limpeza .....	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	75
5.1	Registo fotográfico e microscopia digital .....	75
5.2	Medidas da Espectroscopia de Refletância por Fibra Ótica (FORS) e Espectrofotometria .....	83
5.3	Remoção de pigmento.....	93
5.4	Medidas da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) .....	95
5.4.1	Remoção de sujidade.....	97
5.4.2	Presença de resíduos.....	107
	CONCLUSÃO.....	112
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	118

## LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

AFM	Microscopia de Força Atômica
ATR	Reflexão Total Atenuada
CIE	Commission Internationale de l'éclairage
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
EA	Acrilato de etilo
FORS	Espectroscopia de refletância por fibra ótica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
LCA	Life-Cycle Assessment
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFFT	Temperatura Mínima de Formação da Película
nBA	Acrilato de n-butilo
PEO	Óxidos de polietileno
PMMA	Poli metilmetacrilato
PVA	Álcool de polivinila
PVC	Cloreto de polivinilo
PVP	Polivinilpirrolidona
Py-GC-MS	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas
TEA	Trietanolamina
Tg	Temperatura de transição vítrea
TMA	Análise termomecânica
UV	Ultravioleta

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Fig. 1** – Esquema de formação de micela em meio aquoso. Emulsão óleo em água (O/A).

**Fig. 2** – Esquema de formação de película ©Aline Assumpção.

**Fig. 3** – Pormenor de orifícios na película de tinta que retiveram sujidade após limpeza. Magnificação x220.

**Fig. 4** – Exemplo de migração heterogénea de surfactantes na superfície – alterações de brilho. Obra: *Maternidade Compulsória*, 2016, emulsão acrílica sobre tela, Marcela Cantuária. Acervo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand©.

**Fig. 5** – Esquema do processo de transição sol-gel, com aquecimento e arrefecimento. Adaptado do esquema do *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies* (2015).

**Fig. 6** – Representação esquemática da transição estrutural da goma xantana. Tradução do esquema de Xu *et al.* (2013).

**Fig. 7** – Formação do gel de agarose. Tradução do esquema de Arnott *et al.*, 1974.

**Fig. 8** – Imagem de microscopia eletrónica de varredura de gel de agarose a 2% (Medin, 1995).

**Fig. 9** – Representação do aumento do tamanho do polímero mediante hidratação e neutralização (Speedy, 2014).

**Fig. 10** – Maquetes de amostras de tintas – painéis 1 e 2. ©Pedro Campos

**Fig. 11** – Esquema ilustrativo das amostras.

**Fig. 12** – Espaço CIE L\*a\*b\* (Minolta, 2007).

**Fig. 13** – Câmaras de envelhecimento produzidas no Instituto de Física de São Paulo (Aguero, 2017) ©.

**Fig. 14** – Espectro de emissão das lâmpadas UV utilizadas na câmara de envelhecimento do IFUSP.

**Fig. 15** – Gráfico de temperatura e humidade relativa internas – câmara 1.

**Fig. 16** – Gráfico de temperatura e humidade relativa internas – câmara 2.

**Fig. 17** – Maquetes de amostras de tintas - Painéis 1 e 2 após aplicação de sujidade. ©Pedro Campos

**Fig. 18** – Espectros ATR-FTIR da amostra amarela A1: (a) amostra antes da aplicação da sujidade, (b) sujidade e (c) amostra com sujidade.

**Figs. 19 e 20** – 19: Géis de agar rígido preparados em forma de silicone/ 20: amostras dos géis e emulsões em frascos para análises.

**Figs. 21 e 22** – Aplicação e remoção de agar fluído.

**Figs. 23 e 24** – Processo de remoção de resíduos com swab e com esponja.

**Figs. 25 e 26** – 25: Processo de preparação de emulsão de goma xantana e *white spirit*/26: gel de Pemulen® TR-2

**Fig. 27** – Pormenor de amostra limpa com goma gelana – orifícios retiveram sujidades.

**Fig. 28** – Espectros FORS obtidos para as cores amarelo de cádmio, azul ultramarino, branco de titânio, terra de sombra queimada – Tintas Liquitex®.

**Fig. 29** – Espectros FORS obtidos das tintas analisadas antes e após a aplicação de sujidade.

**Fig. 30** – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Branco de titânio.

**Fig. 31** – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Amarelo de cádmio.

**Fig. 32** – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Azul ultramarino.

**Fig. 33** – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Terra de sombra queimada.

**Fig. 34** – Espectros FORS – amarelo de cádmio – painel 1: comparação de espectros após a limpeza em comparação ao espectro inicial.

**Fig. 35** – Espectros FORS: comparação de desempenho entre os géis de agar e goma gelana entre os painéis 1 e 2.

**Fig. 36** – Espectros ATR-FTIR: Espectros iniciais medidos para as tintas branco de titânio, terra de sombra queimada, amarelo de cádmio, azul ultramarino. Tintas acrílicas do fabricante Liquitex®.

**Fig. 37** – Espectros ATR-FTIR: Comparação espectros iniciais x após aplicação de sujidade.

- Fig. 38** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X1 – painéis 1 e 2.
- Fig. 39** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X2 – painéis 1 e 2.
- Fig. 40** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X3 – painéis 1 e 2.
- Fig. 41** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X1 – X2- X3 – painel 2.
- Fig. 42** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A1 – painéis 1 e 2.
- Fig. 43** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A2 – painéis 1 e 2.
- Fig. 44** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A3 – painéis 1 e 2.
- Fig. 45** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A1-A2-A3 – painel 2.
- Fig. 46** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G1 – painéis 1 e 2.
- Fig. 47** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G2 – painéis 1 e 2.
- Fig. 48** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G3 – painéis 1 e 2.
- Fig. 49** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G1-G2-G3 – painel 2.
- Fig. 50** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P1 – painéis 1 e 2.
- Fig. 51** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P2 – painéis 1 e 2.
- Fig. 52** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P3 – painéis 1 e 2.
- Fig. 53** – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P1-P2-P3 – painel 2.
- Fig. 54** – Espectro ATR-FTIR da água (Mojet, Ebbesen & Lefferts, 2010).
- Fig. 55** – Espectros ATR-FTIR: Formulações G1 e G2 e respectivas amostras após limpeza.
- Fig. 56** – Espectros ATR-FTIR: Formulação G3 e respectivas amostras após limpeza.
- Fig. 57** – Espectros ATR-FTIR: Formulações P1 e P3 e respectivas amostras após limpeza.
- Fig. 58** – Espectros ATR-FTIR: Formulação P2 e respectivas amostras após limpeza.
- Fig. 59** – Espectros ATR-FTIR: Formulação X2 e respectivas amostras após limpeza.
- Fig. 60** – Espectros ATR-FTIR: Formulações X1 e X3 e respectivas amostras após limpeza.
- Fig. 61** – Espectros ATR-FTIR: Agar e respectivas amostras após limpeza.

## ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela 1** – Aditivos mais comuns em tintas de emulsões acrílicas. Tradução de Learner (2007).

**Tabela 2** – Comparação de diferentes tipos de Pemulen® (Tegeli *et al.*, 2011).

**Tabela 3** – Valores das medidas médias de T e HR das caixas de envelhecimento durante período total de medidas de 69 dias.

**Tabela 4** – Componentes e proporções utilizados da sujidade artificial.

**Tabela 5** – Nomenclatura e formulações dos géis e emulsões testados.

**Tabela 6** – Tempo de aplicação e métodos de remoção de resíduos utilizados nos painéis 1 e 2.

**Tabela 7** – Materiais e metodologia utilizados.

**Tabela 8** – Registo fotográfico das etapas do processo – Amarelo de cádmio

**Tabela 9** – Registo fotográfico das etapas do processo – Branco de titânio

**Tabela 10** – Registo fotográfico das etapas do processo – Azul ultramarino

**Tabela 11** – Registo fotográfico das etapas do processo – Terra de sombra queimada

**Tabela 12** – Registo fotográfico Dino-Lite – Amarelo de cádmio

**Tabela 13** – Registo fotográfico Dino-Lite – Branco de titânio

**Tabela 14** - Critério Hardeberg para a interpretação prática do  $\Delta E$  medindo a diferença colorimétrica entre duas cores (Hardeberg, 1999).

**Tabela 15** – Valores  $\Delta E$  obtidos – CIE  $L^*a^*b^*$  - Amarelo de cádmio.

**Tabela 16** – Valores  $\Delta E$  obtidos – CIE  $L^*a^*b^*$  - Azul ultramarino.

**Tabela 17** – Valores  $\Delta E$  obtidos – CIE  $L^*a^*b^*$  - Branco de titânio.

**Tabela 18** – Valores  $\Delta E$  obtidos – CIE  $L^*a^*b^*$  - Terra de sombra queimada.

**Tabela 19** – Observações realizadas durante o processo de limpeza da superfície.

**Tabela 20** – Observações acerca dos materiais testados e resultados de limpeza.

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho procura analisar os resultados de limpeza de diferentes formulações de géis e emulsões, nomeadamente de agar, goma gelana, goma xantana e Pemulen® TR-2 em pinturas acrílicas não-envernizadas. A escolha destes materiais baseia-se nas suas potenciais vantagens, tanto para a obra de arte, havendo maior controle da intervenção, quanto para o profissional e meio ambiente, representando alternativas potencialmente menos tóxicas que permitem a redução da quantidade de solvente utilizado e controle da difusão do mesmo no substrato. Além disso, as pinturas acrílicas sem camadas de proteção tornam-se cada vez mais presentes na arte contemporânea, apresentando problemáticas específicas e por vezes desafiadoras ao conservador-restaurador. A pesquisa almeja então comparar algumas destas metodologias disponíveis utilizadas em conservação e restauro na tentativa de contornar os desafios de limpeza apresentados pelas emulsões acrílicas, levando também em consideração sua eficácia e interação com a superfície pictórica acrílica.

Em uma definição literal, a limpeza pode ser descrita como a remoção de sujidades, gorduras e outros elementos, orgânicos e inorgânicos, depositados numa superfície. No entanto, em conservação e restauro, a limpeza pode ser entendida de um modo ainda mais abrangente, ao incluir a remoção de vernizes oxidados indesejados e elementos acrescentados posteriormente à criação da obra (Casoli, Di Diego & Isca, 2013). Em uma profissão cuja ética enfatiza os princípios da reversibilidade/removibilidade, a limpeza é um dos processos que é inerentemente irreversível (Khandekar, 2004) e, portanto, é um tratamento que deve ser conduzido com consciência de seu impacto estético e físico em uma obra.

A constante pesquisa por novos materiais a serem aplicados ao património tem tido como uma de suas bases a sustentabilidade e a procura por materiais menos nocivos à saúde dos profissionais. Esta preocupação deriva de um movimento global e crescente de conscientização ambiental e do impacto das escolhas quotidianas, também no contexto de uma nova agenda de desenvolvimento sustentável e dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. Em paralelo, a disseminação dos

princípios do uso de uma química verde tem fomentado a pesquisa por metodologias alternativas de limpeza. Géis, emulsões, soluções aquosas e líquidos nanoestruturados são áreas crescentes de estudo devido às suas propriedades físico-químicas promissoras. Muitas destas novas metodologias procuram a otimização qualitativa dos materiais utilizados, mas também quantitativa através da potencialização do efeito pretendido do tratamento para evitar o uso de maiores quantidades de solventes. A adoção destas medidas alternativas não tem somente uma função de salvaguarda ambiental, mas é igualmente uma forma de proteção ao profissional de conservação e restauro, por reduzir a exposição a solventes, e por potencialmente se apresentar também como forma menos invasiva de tratar objetos artísticos – devido à proporção e natureza das substâncias utilizadas na superfície pictórica. O uso de materiais em quantidades reduzidas e com suas funções otimizadas traz benefícios em diversas instâncias, e faz parte da constante evolução da prática de conservação e restauro.

O emprego de alguns materiais e metodologias ainda permanece restrito na prática de conservação e restauro. Este fenómeno dá-se em parte pelo distanciamento da produção científica no campo da ciência da conservação em relação à prática diária dos conservadores-restauradores, principalmente para conservadores-restauradores fora do eixo Europa - América do Norte, cujo acesso a materiais e informações muitas vezes encontra dificuldades geográficas, idiomáticas e culturais. Então, a importância da disseminação de informação acerca das novas possibilidades de tratamento é essencial para a criação de uma demanda destes novos materiais, e conseqüentemente sua disponibilidade e acessibilidade no mercado.

Três aspetos de risco devem ser avaliados na escolha da metodologia de limpeza: o risco de danificar permanentemente a pintura original; o risco de utilizar substâncias tóxicas ou prejudiciais à saúde humana e o risco para o meio-ambiente (Volpi, 2017). Este trabalho leva em consideração estes princípios no processo de tomada de decisão acerca das metodologias de limpeza, e está estruturado de forma a perceber a atuação dos solventes líquidos e sistemas gelificados em camadas pictóricas, a explorar as propriedades e problemáticas da limpeza de emulsões acrílicas, e a avaliar comparativamente os materiais selecionados a partir de testes e análises.

Para serem testados, alguns géis foram aplicados em amostras de tinta acrílica, e depois foram analisados aspetos com relação a eficácia de limpeza, alterações colorimétricas, remoção de pigmentos e a presença de resíduos. Os resultados foram obtidos através da observação visual juntamente com técnicas analíticas, nomeadamente espectroscopia de refletância por fibra ótica (FORS), espectrofotometria, e espectroscopia ATR-FTIR, em comparação a um grupo controle. A interpretação dos resultados obtidos pretende ser elucidativa ao avaliar a atuação destes materiais e ao contribuir para a integração destas metodologias enquanto possibilidades na prática diária de conservação e restauro. A pesquisa acerca dos efeitos – ainda que não visíveis de imediato - de cada material sob uma superfície pictórica tem em consideração que a limpeza é um tratamento impactante e tem efeitos a longo prazo na vida de uma obra, que provavelmente passará por outros tratamentos no futuro.

De acordo com a resolução aprovada pelos membros do ICOM-CC em 2008<sup>1</sup>, a limpeza é considerada uma ação de restauro por ser exercida de forma direta sobre um bem cultural em condição estável e que tem como objetivo melhorar o seu usufruto, compreensão e uso, tendo como princípio o respeito pelo material original. No entanto, restaurar é também conservar; perceber que toda intervenção afeta em algum nível a integridade da obra e, por esta razão, deve-se procurar conduzir tratamentos que não sejam apenas esteticamente aprazíveis, mas que levem em consideração os efeitos dos materiais que trazemos à superfície de um bem cultural. Finalmente, lembrar que a saúde dos profissionais e o impacto ambiental dos produtos não devem ser colocados em segundo plano, e que estes fatores devem continuar a fomentar novas pesquisas e serem fatores essenciais a serem considerados na escolha de um sistema de limpeza.

---

<sup>1</sup> Resolução adotada pelos membros do ICOM-CC durante a 15ª Conferência Triannual, Nova Delhi, 22-26 de setembro de 2008.

# 1. METODOLOGIAS DE LIMPEZA EM PINTURAS

Os métodos tradicionais de limpeza de superfícies policromadas podem ser, de forma simplificada, divididos em três principais categorias: mecânica, físico-química e sem contato. A limpeza mecânica mostra-se como alternativa interessante para superfícies sensíveis a sistemas líquidos, e pode apresentar boa eficácia na remoção de sujidades superficiais e materiais aderidos. A limpeza sem contato pode ser exemplificada com a limpeza a laser, que recentemente tem tido diversas aplicações no património cultural. A limpeza físico-química faz uso de solventes e pode ser aplicada na remoção de camadas de proteção, repintes, ou de sujidades superficiais. Nesta metodologia, outras divisões podem ser feitas, como aquosa/não-aquosa, solventes orgânicos/inorgânicos, nível de polaridade, entre outros, a depender do aspeto analisado. Metodologias como o dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>), laser, enzimas e líquidos iónicos também se apresentam como alternativas mais recentes e potencialmente mais verdes a serem estudadas para a limpeza de superfícies artísticas.

## 1.1 Sistemas líquidos

Os sistemas aquosos são comumente utilizados na remoção de sujidades de uma superfície, seja somente com água ou esta com a adição de algum componente solúvel como iões solúveis, agentes quelantes, enzimas e surfactantes (Khandekar, 2004). Estes sistemas têm sido utilizados há séculos, existindo registos do uso de vinho, cinzas, soluções com amónia, potássio, lixívia, sabões, urina, sangue, saliva, entre outros, na limpeza de obras de arte (Conti, 1988; Hubbard, 1795; De Piles, 1776). Enquanto alguns são hoje de impensável uso, a saliva, por exemplo, continua a ser utilizada em alguns tratamentos de limpeza devido ao seu carácter iónico, tensioativo, quelante e enzimático. Paralelamente, o uso de solventes orgânicos foi difundido conforme o desenvolvimento da indústria petroquímica e à medida que progressivamente a conservação e restauro ganhavam autonomia científica e pautavam os seus tratamentos em conhecimentos físico-químicos.

Os solventes orgânicos são metodologias não aquosas, dentre os quais são de uso recorrente o álcool etílico, álcool isopropílico, acetona, álcool benzílico, acetato de etilo, *white spirit*, ligroína, xileno, entre outros. Diferentes formulações e misturas de solventes foram propostas ao longo das décadas, muitas vezes de forma experimental, ajustando a polaridade de acordo com os parâmetros de solubilidade de um material específico. Dentre os modelos científicos propostos ao longo do século XX, pode-se ressaltar os profissionais Liliane Masschelein Kleiner, Sheldon Keck, Robert Feller, Richard Wolbers, Paolo Cremonesi. A solubilidade e seus parâmetros passam a ter papel fundamental no século XX nos tratamentos de limpeza. Em um primeiro momento, os esquemas de solubilidade eram maioritariamente baseados na observação e em conceitos empíricos. Com a evolução desta área científica, diversos modelos teóricos foram propostos, a fim de prever o comportamento termodinâmico de diferentes materiais. Dentre eles, os mais bem-sucedidos são os baseados nos parâmetros de Hildebrand, como o modelo tridimensional de Hansen e o triângulo de Teas (Burke, 2011) que na década de 60 e até hoje se apresentam como ferramenta acessível e inteligível para auxiliar na escolha de solventes.

Tradicionalmente, as limpezas com solventes líquidos são feitas com um cotonete/*swab* de algodão que é embebido no solvente e então rolado na superfície. Neste caso, a ação mecânica do rolar do *swab* também tem papel auxiliar no processo de solubilização. No entanto, algumas desvantagens desta prática já foram expostas nas últimas décadas (Casoli *et al.*, 2013; Kampasakali *et al.*, 2011), como uma falta de controle sob a ação de solubilização, potencial de redistribuição da sujidade nas camadas subjacentes e rápida difusão do solvente entre a superfície e o substrato. Efetivamente, o solvente ao entrar em contato com a camada pictórica irá penetrá-la e difundir-se pelos seus diferentes estratos, de maneira pouco controlada. Esta penetração – de velocidade média 10mm/s (Michalski, 1990) – irá variar de acordo com a volatilidade, tensão superficial e propriedades de capilaridade de cada solvente. As características da camada pictórica também irão influenciar esse processo, como a sua porosidade, fissuras e fraturas presentes. A escolha do solvente deve, então, ter diversos fatores em consideração. Sua volatilidade irá determinar o seu tempo de atuação e contato com o substrato e sua tensão superficial irá definir seu grau de penetração. Das consequências

importantes a serem analisadas nesta interação entre solvente e camada pictórica estão o inchamento e a lixiviação.

O inchamento é um fenómeno físico no qual o aglutinante orgânico torna-se menos rígido e ganha volume devido à absorção do solvente durante a limpeza. O aumento do volume gera um acúmulo de tensões internas do filme, além do amolecimento e da menor coesão deste, tornando-o mais propenso à lixiviação de elementos móveis/solúveis, como pigmentos, durante a ação mecânica do cotonete/*swab* (Wolbers, 2000). O fenómeno de lixiviação da camada pictórica, isto é, a extração de elementos solúveis/móveis, não reticulados na cadeia polimérica do aglutinante, foi primeiramente descrito em uma série de publicações nas décadas de 1950 a 1970 por Stolow (Stolow, 1953; Stolow, 1957a; Stolow, 1957b; Stolow, 1961; Stolow, 1976). Deve ser feita uma reflexão sobre este fenómeno no momento da limpeza, uma vez que se pode retirar da camada pictórica elementos originais e também resultar na reorganização dos mesmos dentro do filme, gerando mudanças estruturais e óticas na pintura. De acordo com a idade e a natureza da tinta – óleo, acrílica, têmpera, entre outras – a camada pictórica pode comportar-se de maneiras distintas. Uma vez que o solvente residual evapora, as moléculas organizam-se em uma nova conformação espacial, diferente da original. É observada uma redução considerável do volume da camada pictórica devido à lixiviação e uma perda não controlada de coesão, tornando a camada pictórica mais densa e quebradiça, no caso dos óleos (Baglioni *et al.*, 2014). Estes efeitos muitas vezes manifestam-se ao longo prazo e são, portanto, intangíveis no momento da limpeza. Nas décadas seguintes às pesquisas de Stolow, testes sistemáticos foram feitos para melhor compreender a interação dos solventes orgânicos com a pintura durante o processo de limpeza. Sendo assim, a limpeza procura um solvente que cause o menor inchamento possível da tinta original, removendo de forma eficaz e seletiva aquilo que se deseja remover (Phenix & Sutherland, 2001).

Nas últimas décadas, materiais alternativos foram incorporados nas práticas de limpeza. Detergentes – ou agentes surfactantes – começaram a ser usados na limpeza de pinturas na segunda metade do século XX, após terem sido utilizados na conservação de têxteis e objetos (Stavroudis, Doherty & Wolbers, 2007). A sua principal vantagem reside

no facto de serem constituídos de moléculas de carácter anfipático<sup>2</sup>, sendo solúveis em meios polares e apolares. Do mesmo modo, agentes quelantes – capazes de sequestrar iões metálicos- e agentes espessantes/gelificantes – que permitem a adaptação das propriedades mecânicas de limpeza e maior controle da penetração – trouxeram grandes avanços na seletividade dos sistemas de limpeza.

Com o avanço na pesquisa de sistemas gelificados consequentemente também evoluíram os sistemas aquosos de limpeza, e o primeiro parâmetro a se considerar nestes sistemas é o pH. O processo inerente da degradação dos materiais leva à oxidação e este gera nos materiais orgânicos a formação de grupos funcionais ácidos na superfície. Estes grupos serão mais solúveis em soluções de pHs altos, uma vez que estas geram a deprotonação do ácido e formação de sais. A remoção ou manutenção de certo elemento em uma superfície pode então ser auxiliada pelo controle do pH, ao passo que se aumenta a seletividade dos processos de limpeza. O controle do pH é feito pela adição de ácidos ou bases fracas em solução aquosa para manter um determinado pH da solução estável conforme se dissolvem outros elementos durante a limpeza.

Outro fator que tem sido estudado nas últimas décadas é a condutividade de uma solução. O controle da condutividade, ou força iónica, pode reduzir os riscos de mudanças físicas e lixiviação, principalmente tratando-se de pinturas acrílicas. As camadas pictóricas possuem características de porosidade que podem variar, e permitem trocas com o meio externo, como é o caso das tintas acrílicas que se comportam como uma membrana semipermeável (Stavroudis & Doherty, 2013). Isto significa que, ao entrar em contato com uma solução, este sistema irá procurar o equilíbrio osmótico. Isso ocorre com a movimentação dos iões do meio hipertónico para o hipotónico, ou da água presente no meio hipotónico para o hipertónico, até que o sistema alcance um equilíbrio. Ao utilizarmos uma solução hipotónica – com menor concentração iónica em relação à película de tinta - para limpeza da camada pictórica, é removido material original da tinta e ocorre o inchamento da película de tinta, cenário este não desejável. Ao utilizarmos uma solução hipertónica- com maior concentração iónica-, por outro lado, podemos resultar

---

<sup>2</sup> Moléculas anfipáticas apresentam uma parte hidrofílica (solúvel em meio aquoso) e hidrofóbica (insolúvel em água, porém solúvel em lipídios e solventes orgânicos apolares). Estas moléculas atuam como emulsificantes: a parte hidrofílica irá interagir com o meio aquoso, e a hidrofóbica com o meio oleoso. Esta interação gera a formação de micelas (Stavroudis, 2009).

no encolhimento da película. Desta forma, é preferível e mais seguro que o solvente e a camada pictórica sejam um sistema isotónico durante a limpeza e remoção de resíduos<sup>3</sup> da superfície. Para isto, é necessário medir a condutividade superficial da pintura antes do tratamento – ainda que esta medição não seja totalmente precisa, uma vez que este valor varia pela extensão de uma pintura.

Desta forma, atualmente é possível construir e adaptar as propriedades de sistemas aquosos de limpeza de acordo com a superfície pictórica. O controle do pH, condutividade, a possibilidade de adição de agentes quelantes, surfactantes e agentes espessantes trouxeram versatilidade a estes sistemas, o que tem sido importante ao lidar com as problemáticas que trazem as novas tintas.

Os solventes aplicados de forma líquida têm baixa seletividade e difusão pouco previsível. Este baixo controle juntamente com o potencial carácter nocivo à saúde e ao meio-ambiente - devido à exposição a substâncias voláteis e ao descarte muitas vezes inapropriado destes solventes - têm concentrado os esforços em meios de contornar estes problemas. Ainda que os solventes orgânicos continuem sendo amplamente utilizados devido ao seu comportamento e capacidade de solubilização conhecidos, nas últimas décadas cada vez mais pesquisas procuram aprimorar sistemas de limpeza aquosos, sistemas de retenção (ex.: géis físicos e químicos), limpeza baseada em bactérias e enzimas (*biocleaning*), líquidos iónicos, líquidos nanoestruturados (ex.: soluções micelares e microemulsões).

## 1.2 Géis e emulsões

Uma emulsão é um sistema coloidal<sup>4</sup> líquido-líquido, que necessita da adição de uma substância emulsificante para sua estabilização. Já os géis são sistemas coloidais no qual o líquido está disperso num sólido. Enquanto emulsões são sistemas líquidos, os géis

---

<sup>3</sup> A remoção de resíduos constitui no processo de remoção de elementos não-voláteis residuais do sistema de limpeza que permanecem na camada pictórica após a limpeza. Em inglês, o termo *rinsing* descreve esse processo, e nesta pesquisa é referido como ‘remoção de resíduos’ ou ‘lavagem’. Entende-se que o termo ‘remoção de resíduos’ não representa necessariamente a inexistência dos mesmos na superfície após o processo, uma vez que os resíduos nem sempre são removidos completamente, e tampouco essa remoção pode ser avaliada visualmente.

<sup>4</sup> Sistemas coloidais são aqueles nos quais as partículas dispersas têm entre 1nm e 1µm e não são visíveis a olho nu. Apesar de aparentarem ser misturas homogêneas, são heterogêneas.

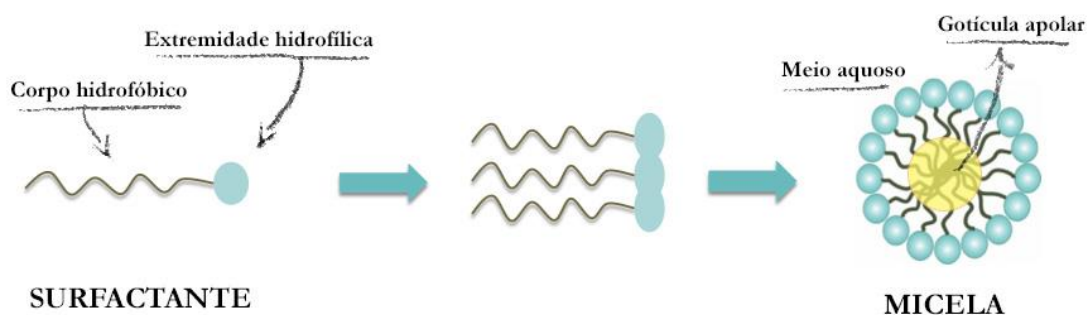
comportam-se como semissólidos. Os géis podem até mesmo servir de sistemas de retenção para emulsões, representando estas a fase líquida do sistema.

Ambos os sistemas têm sido amplamente utilizados como metodologias de limpeza na conservação e restauro nas últimas décadas. Como consequência da penetração e espalhamento pouco controlado dos fluídos de limpeza nas obras de arte, sistemas espessados/gelificados vêm sendo estudados para restringir e controlar a área e velocidade de atuação de solventes e soluções (Baglioni *et al.*, 2018). Estes sistemas podem ser retentores de um solvente e de outros elementos como tensoativos, agentes quelantes e emulsões. Desde a década de 1980, Richard Wolbers contribuiu imensamente para a pesquisa de metodologias alternativas com a elaboração de sistemas gelificados aquosos de limpeza e os *solvent gels*, que ofereciam diversas vantagens em comparação ao uso de solventes orgânicos puros e misturas de solventes. Dentre as principais vantagens do uso de sistemas gelificados na limpeza de pinturas, pode-se ressaltar a redução da taxa de evaporação do solvente, liberação gradual do solvente, maior controle em relação à sua penetração na obra, maior tempo de contato entre solvente-substrato, limitação da redissolução do material dissolvido na matriz porosa, redução da quantidade de solvente utilizado, menor nível de inchamento/lixiviação e otimização da sua ação. Conservadores-restauradores de todos os tipos de materiais têm adotado o uso de agentes espessantes e gelificantes. Estes permitem a obtenção de uma gama variada de propriedades físicas, como fluidez e densidade, ampliando as possibilidades de aplicações.

Os conceitos de gel, espessante e emulsão por vezes e sobrepõem-se, e por isso é importante defini-los.

- **Emulsão:** é um sistema coloidal que mistura dois líquidos normalmente imiscíveis, sendo um líquido disperso (fase dispersa) no outro (fase contínua). É o caso das tintas acrílicas, tintas vinílicas e também de alguns sistemas de limpeza, que visam o uso concomitante de substâncias de polaridades distintas. Devido à imiscibilidade destes dois líquidos, este sistema é cineticamente instável. Como mencionado anteriormente, a estabilidade das emulsões é proporcionada com a adição de um emulsificante que atua na interface destes dois líquidos de forma anfipática (figura 1). A fase contínua de uma emulsão pode ser hidrofílica (emulsão óleo em água - O/A) ou hidrofóbica

(emulsão água em óleo - A/O) (Binks, 1998; Wolbers, 2000). Geralmente, a fase que se encontra em maior quantidade é a fase contínua. O surfactante é o agente que atua como emulsificante na interface das duas substâncias, diminuindo a tensão superficial entre esses dois meios. Sua molécula tem geralmente um corpo de cadeia de carbono apolar e uma extremidade polar, o que gera a formação de micelas<sup>5</sup> (Stavroudis, 2009). A natureza da extremidade polar de um surfactante irá classificá-lo como aniônico, catiónico ou não-iônico. A adição de surfactante irá mudar as propriedades da solução, diminuindo a tensão superficial e viscosidade, conferindo ao sistema um menor estado energético.



**Fig. 1 – Esquema de formação de micela em meio aquoso. Emulsão óleo em água (O/A).<sup>6</sup>**

- Polímeros emulsificantes/modificadores de viscosidade: Enquanto as emulsões tradicionais são estabilizadas com a adição de surfactantes, as emulsões denominadas *pickering* são estabilizadas por partículas sólidas, sem a adição de surfactantes, mas sim de polímeros – naturais ou sintéticos – que possuem regiões polares e apolares. Estes polímeros atuam como emulsificantes e espessantes, modificando a viscosidade do sistema. Estes materiais são também frequentemente referidos como géis, e podem se encaixar em uma definição mais ampla do termo (formulação de base aquosa espessada com um polímero ou outro material de alto peso molecular) (Khandekar, 2004). Dentre eles, podemos destacar alguns polímeros emulsificantes amplamente utilizados na conservação e restauro: goma xantana, Carbopol®, Pemulen® TR2, Velvessil Plus® e os éteres de celulose como a metilcelulose, hidroxipropilmetil

<sup>5</sup> Agregado de moléculas surfactantes dispersas em um líquido coloidal

<sup>6</sup> Esquema elaborado pela autora, com imagem de referência em [http://www.stolaf.edu/academics/positron/micelle\\_theory.htm](http://www.stolaf.edu/academics/positron/micelle_theory.htm)

celulose, carboximetil celulose. Wolbers e Chris Stavroudis introduziram e difundiram o uso de modificadores de viscosidade de origem sintética ou natural ao longo das décadas de 80 e 90 (Stulik *et al.*, 2004). Estes materiais atuam como ferramentas de controle de penetração e volatilidade, além de serem sistemas de retenção para solventes imiscíveis entre si.

- **Gel:** O gel é um sistema coloidal no qual, diferentemente das emulsões, a fase dispersa é líquida e a fase contínua é sólida. São sistemas reticulados tridimensionais que incham em contato com determinado líquido, até certo limite. Nestes sistemas, as redes poliméricas (fase contínua) são fixas, enquanto os solventes (fase dispersa) são móveis (Almdal *et al.*, 1993; Baglioni *et al.*, 2013). A fase líquida permeia a rede polimérica e este sistema pode tornar-se tão viscoso a ponto de comportar-se como um sólido em alguns aspectos. Os géis podem ser separados entre físicos e químicos<sup>7</sup>.

**Físicos:** os géis físicos podem usar de polímeros de origem natural, como o agar, a goma gelana, éteres de celulose, ou de origem sintética, como o PVC (cloreto de polivinilo). Estes possuem entre si propriedades mecânicas e reológicas distintas, e são reversíveis mediante mudanças de condições – temperatura, pH, força iônica (por exemplo concentração salina). São sistemas reticulados dinâmicos estruturados a partir de ligações físicas entre as cadeias poliméricas. O processo de gelificação se dá a partir das mudanças nas condições termodinâmicas acima mencionadas, e este estado é reversível uma vez que estas condições são revertidas. Durante a gelificação são formadas estruturas helicoidais, que formam agregados e então redes poliméricas, cujas subunidades são unidas por interações físicas. Irá formar-se o gel, alterando as propriedades mecânicas do sistema. O sistema poderá tornar-se fluído novamente quando estas condições forem revertidas e as interações físicas forem rompidas (Djabourov, 1985; Duncan, 2017).

**Químicos:** os géis químicos são produzidos a partir de reações entre polímeros, formando ligações covalentes que os unem. Estes géis possuem propriedades físico-químicas únicas, e os parâmetros de síntese podem ser adaptados para se obter uma variedade de características de acordo com as necessidades. As ligações covalentes são

---

<sup>7</sup> Maior aprofundamento na definição do termo “gel” em “Towards a phenomenological definition of the term ‘gel’”(Almdal *et al.*, 1993)

ligações químicas e, portanto, de maior força do que as ligações intermoleculares. Sendo assim, os géis químicos são estruturalmente diferentes dos géis físicos, tendo maior coesão e menor possibilidade de deixar resíduos. Não são reversíveis e a sua estrutura não é afetada pelas condições externas (Baglioni *et al.*, 2014).

Dentre estas duas classes de géis existe ainda a classificação de acordo com o solvente que permeia a rede polimérica. São os hidrogéis – compatíveis com sistemas aquosos, alguns solventes polares e emulsões óleo em água (O/A) e os organogéis, compatíveis com solventes orgânicos apolares (Duncan, 2017).

Uma das principais questões levantadas relativamente às metodologias propostas na década de 1980 era sobre os potenciais resíduos deixados sob a superfície, em especial com os géis de solventes orgânicos, sobre os seus efeitos a longo prazo e o melhor modo de garantir sua remoção (Khandekar, 2004). A questão dos resíduos é particularmente importante quando se trata de polímeros emulsificantes, como o Carbopol®, derivados de celulose, e para os géis físicos. Esses sistemas possuem as desvantagens de terem uma baixa capacidade de reter um solvente e a tendência de deixar resíduos, quando comparados aos géis químicos, devido às fracas interações entre as cadeias poliméricas. Estes também são os mais utilizados entre os conservadores-restauradores devido à fácil preparação, acesso e boa eficácia. Os *solvent gels* propostos por Wolbers na década de 1980 e 1990 tinham intuito de veicular um solvente orgânico apolar em um sistema de contenção para otimizar a sua função. Fazem uso do Carbopol® enquanto polímero emulsificante e do Ethomeen como surfactante catiónico e base neutralizante, sistema que permite o espessamento de solventes orgânicos de diferentes polaridades. O Ethomeen é adicionado pois tem propriedades de base fraca, e causa a deprotonação (neutralização) das funções ácidas do ácido poliacrílico (Carbopol®) (Baglioni *et al.*, 2015). A adição de água induz a formação imediata do gel. O solvente orgânico fica preso na rede polimérica tridimensional, com maior tempo de contato com o substrato e menor volatilidade.

Esta questão levou ao Gels Cleaning Research (1998-2003), do Getty Conservation Institute em parceria com outras instituições, a fim de investigar sistematicamente o problema dos resíduos deixados em superfícies depois da limpeza com um sistema contendo elementos não-voláteis (Stavroudis & Doherty, 2013).

A remoção completa dos componentes gelificados e não voláteis é complexa, e não pode ser avaliada a olho nu. A questão que tem sido estudada até hoje é se estes resíduos apresentam algum risco a longo prazo para a superfície pictórica, como uma maior solubilidade da tinta ou alteração de sua estrutura química. O uso dos *solvent gels* e de outros espessantes que deixam resíduos não voláteis ressalta a importância da limpeza de resíduos posterior. A remoção de resíduos neste caso constitui no passar do solvente líquido – normalmente o mesmo confinado no gel – com um *swab* após remoção do gel. No entanto, isso implica diretamente nas mesmas desvantagens relativas ao uso de solventes líquidos e da ação mecânica. Ainda que a quantidade de solvente utilizada seja reduzida consideravelmente, a remoção de resíduos com solventes irá apresentar os mesmos problemas de penetração pouco controlada e baixa seletividade dos solventes líquidos.

Em 1990 já se reconhecia a necessidade deste processo para sistemas de limpeza gelificados, não só com os *solvent gels*, mas também com sistemas que abriguem surfactantes, quelantes ou enzimas (Khandekar, 2004). Os resíduos de éteres de celulose podem requerer a realização de várias lavagens para a completa remoção de resíduos. Estes podem ser atacados por microrganismos e são instáveis sob radiação UV (Cremonesi, 1997). Os géis químicos possuem a vantagem de, devido à sua maior força de coesão interna, deixarem menor ou nenhum resíduo, e liberarem menos água, quando comparados aos géis físicos. Outros avanços no uso dos géis químicos aplicados à limpeza patrimonial incluem os géis responsivos, que são dos mais promissores atualmente, pois reagem ou respondem a um estímulo externo como pH, temperatura e campos magnéticos. Um exemplo destes géis são os formulados pela Nanorestore®, como os de base polimérica de álcool polivinílico, ou de metil metacrilato, que de facto oferecem muitas vantagens como a facilidade de remoção, grande capacidade de retenção, grande gama de compatibilidade (água, solventes polares e apolares), resistência e eficácia de limpeza. O avanço da nanotecnologia também tem sido essencial para o estudo dos sistemas coloidais aplicados ao património, ganhando destaque o grupo de pesquisa CSGI, *Research Center for Colloids and Nanoscience*, responsável pelos géis da Nanorestore®, entre outras instituições que formulam novas possibilidades de géis. A utilização de nanoflúidos, microemulsões, soluções micelares enquanto cargas destes géis químicos tem apresentado casos bem-sucedidos na limpeza de pinturas, e, portanto, é uma

área atualmente em crescimento e que apresenta novas possibilidades. As vantagens apresentadas por esses sistemas têm contornado algumas questões relativas aos espessantes físicos mais comumente utilizados na conservação e restauro, por exemplo, éteres de celulose e ácidos poliacrílicos, como a questão dos resíduos e necessidade de remoção dos mesmos. A maior desvantagem atual destes materiais é, portanto, a questão de sua acessibilidade. Uma vez que são materiais relativamente recentes e formulados em laboratórios, a acessibilidade e o custo permanecem sendo os principais obstáculos para sua difusão. Além disso, nanomateriais têm questões a serem pensadas em relação à sua sustentabilidade, e muito tem se debatido acerca da toxicidade dos subprodutos e do alto consumo de energia da fabricação destes materiais (Backx, 2020).

De forma resumida, os materiais que são referidos como géis podem ser divididos em categorias:

- Géis físicos: sistemas coloidais cujas subunidades do polímero ligam-se por interações intermoleculares e são reversíveis. Exemplos: agar, goma gelana, PVC.
- Polímeros emulsificantes/modificadores de viscosidade: são os sistemas com adição de polímeros para modificar a viscosidade de um sistema e/ou estabilizar uma emulsão. Exemplos: Carbopol®, éteres de celulose, goma xantana, Pemulen® TR2, Velvesil Plus.
- Géis químicos: sistemas coloidais cujas reticulações são feitas por ligações covalentes e tem alta coesão interna. Tem como base polímeros como polivinilpirrolidona (PVP), álcool polivinílico (PVA), polimetilmetacrilato (PMMA), poliacrilamida, polietileno, entre outros.

## 2. EMULSÕES ACRÍLICAS

Dentre os materiais que fomentam esta pesquisa por novas metodologias de limpeza estão as tintas de aglutinantes sintéticos, como tintas acrílicas, vinílicas, alquídicas devido à complexidade das formulações e comportamentos por vezes imprevisíveis. As tintas acrílicas, desde a década de 1960, ganharam cada vez mais espaço na produção dos artistas devido a particularidades técnicas e visuais. Seu surgimento trouxe novas possibilidades e meios de expressão distintos do óleo tradicional. Das vantagens percebidas, as tintas acrílicas produziam filmes de clareza e elasticidade, eram de fácil manuseio, em sua maioria solúveis em água, de rápida secagem, apresentando alta resistência à degradação ultravioleta (Jablonski *et al.*, 2004). Entretanto, rapidamente se percebeu que as tintas acrílicas possuíam suas problemáticas próprias de degradação, e algumas pinturas começaram a apresentar a necessidade de tratamento. Jablonski *et al.* (2004) descrevem alguns dos problemas percebidos nas décadas seguintes relativos à conservação deste tipo de pintura: um deles estava relacionado às técnicas de conservação e restauro, que por estarem adaptadas prioritariamente a pinturas a óleo tradicionais, poderiam ser inadequados para pinturas acrílicas, que se mostravam sensíveis ao calor e a muitos solventes orgânicos. Outro problema indicado estava associado à falta de conhecimento acerca das tintas acrílicas, em particular acerca da sua composição. A informação insuficiente sobre a mesma por parte dos fabricantes e as constantes mudanças na fórmula eram e ainda são um problema.

Historicamente, pouca atenção foi dada em conservação ao restauro à limpeza de superfícies, quando comparado à remoção de vernizes de superfícies. A ausência de uma camada de proteção, como é o caso de muitas pinturas acrílicas, potencialmente leva à absorção de sujidades cuja remoção pode tornar-se desafiadora ou até mesmo impossível de se realizar de forma segura (Hackney, 2010). A incorporação de sujidades na camada pictórica original torna a limpeza de pinturas não-envernizadas problemática, sobretudo em situações nas quais é necessário o uso de solventes, que em contato direto com a pintura podem penetrar rapidamente na camada pictórica e camadas adjacentes. Druzik e Cass (2000) mostraram que, mesmo em um ambiente museológico controlado, o lento depósito de sujidades gera alterações visuais discerníveis nas superfícies acrílicas não-envernizadas em aproximadamente 50 anos. No período moderno, a aplicação de verniz

foi questionada, primeiro como uma reação ao controle das academias, e como próprio questionamento sobre o conceito de permanência. Muito da arte contemporânea fundamenta-se na originalidade e criatividade, o que nem sempre é compatível com a ideia de um acabamento ou longevidade (Learner, 2000).

As tintas acrílicas historicamente podem ser divididas em soluções acrílicas e emulsões acrílicas. A atual pesquisa está limitada às tintas de emulsões acrílicas, que, ao contrário das soluções acrílicas, são solúveis em água. As soluções acrílicas surgiram comercialmente em meados da década de 1940, e em 1947, já havia sido introduzida a primeira tinta acrílica para artistas, uma solução acrílica da marca Magna® (Jablonski *et al.*, 2004). A emulsão acrílica foi introduzida na década de 1950, distribuída comercialmente pela primeira vez em 1956, pela Liquitex® (Permanent Pigments). As emulsões acrílicas são das tintas sintéticas mais utilizadas atualmente. A principal diferença entre as duas é que a solução acrílica é solúvel na maioria dos solventes orgânicos, como o *white spirit* – e permanece solúvel com o tempo - enquanto a tinta da Liquitex® é uma emulsão acrílica, sendo solúvel em água – mas depois de seca torna-se insolúvel na mesma<sup>8</sup>. O caráter micelar da emulsão acrílica, responsável pela sua solubilidade em água, foi um fator que contribuiu para a sua ampla disseminação entre os artistas na década de 1960. A solução acrílica da Magna®, apesar de não ter obtido grande sucesso comercial e de ter tido a sua produção interrompida na década de 1970, teve um papel importante e figurou em obras de muitos artistas da época, por exemplo, de Roy Lichtenstein (Learner, 2007).

Dentre as principais problemáticas das tintas de emulsão acrílica estão a tendência a absorver sujidades, adesão em materiais adjacentes, por vezes, a sensibilidade à água e a outros solventes tradicionalmente utilizados na sua conservação (Hayes, Golden & Smith, 2007), e o inchaço e lixiviação de componentes da tinta em processos de limpeza que podem resultar em alterações visuais e físicas a longo prazo.

---

<sup>8</sup> No entanto pode ser sensibilizada/amolecida em contato com água e determinados solventes

## 2.1 Composição

### 2.1.1 Copolímeros

As emulsões acrílicas podem ser expressas como a dispersão coloidal de um polímero hidrofóbico – o aglutinante – em uma fase aquosa, sendo necessária, por isso, a ação de um agente emulsificante. As tintas acrílicas são compostas de longas cadeias poliméricas de alto peso molecular. São produzidas pela polimerização em emulsão de monómeros acrílicos, possível graças às ligações duplas entre carbonos (C=C) nos monómeros (Silva, 2011). Nas tintas acrílicas são utilizados pelo menos dois monómeros, estes que resultam num copolímero.

A composição do copolímero irá variar de acordo com as propriedades desejadas, como formação da película, elasticidade, brilho, etc. As primeiras emulsões acrílicas eram copolímeros de metil metacrilato com acrilato de etilo – p(EA/MMA). Desde o final da década de 1980, muitas formulações passaram a utilizar o acrilato de n-butilo com o metil metacrilato – p(nBA/MMA) – mostrando-se mais rígidas e hidrofóbicas que a anterior (Jablonski *et al.*, 2004). Por vezes o estireno substituiu inteiramente ou parcialmente o metil metacrilato por ser mais barato, no entanto, por ser um monómero muito reativo, é mais suscetível ao amarelecimento e perda de brilho (Pilz, 2004).

O monómero do metil metacrilato é obtido a partir do ácido acrílico. Este monómero é polimerizado a fim de formar o PMMA. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) deste polímero varia em torno dos 105 °C, tornando-o um polímero relativamente rígido. O acrilato de etilo ou acrilato de butilo, de T<sub>g</sub>s respetivamente -23 e -53°C (Polymer Database, 2015-2020), são adicionados na composição do copolímero das tintas para conferir flexibilidade e facilidade de uso.

### 2.1.2 Aditivos

As propriedades das emulsões acrílicas serão determinadas pela sua composição, nomeadamente o aglutinante e aditivos. Na formulação da tinta e na escolha de aditivos, é possível controlar propriedades como a flexibilidade e rigidez da película, tempo de secagem, brilho e textura, propriedades reológicas, quantidade de pigmento, temperatura

de transição vítrea. No entanto, estes mesmos aditivos podem resultar concomitantemente em características indesejáveis na tinta, que devem ser toleradas ou mitigadas com a adição e de ainda mais substâncias. A maioria dos aditivos introduzidos na formulação das tintas, com exceção de alguns compostos voláteis, permanece na película de tinta depois de seca (Jablonski *et al.*, 2004). As propriedades das tintas irão variar consideravelmente entre cores e fabricantes diferentes. Isso significa que, ainda que haja premissas básicas, não existe um protocolo padrão de limpeza de pinturas acrílicas, e estas são de maior imprevisibilidade quando comparadas com tintas de composição menos complexa. Learner (2007) criou uma tabela capaz de resumir os aditivos comumente presentes nas emulsões acrílicas e suas funções:

<b>Aditivo</b>	<b>Função</b>
Surfactante	Formar uma dispersão com o polímero acrílico hidrofóbico na água
Antiespumante	Prevenir formação de excesso de espuma na tinta quando mexida ou agitada
Espessantes	Melhorar o manuseio da tinta através de alterações de consistência
Agente gelo-degelo	Prevenir o congelamento da formulação em ambientes frios
Solvente coalescente	Temporariamente amolecer as partículas dos polímeros durante a formação da película
Solução tampão de pH	Manter o pH em nível ótimo para todos os aditivos
Biocidas	Prevenir o crescimento de fungos
Dispersante de pigmentos	Garantir a dispersão e prevenir a floculação de pigmentos finamente moídos
Agente humectante	Reduzir a tensão superficial para que se espalhe mais facilmente ao redor dos pigmentos (especialmente os orgânicos)

**Tabela 1 – Aditivos mais comuns em tintas de emulsões acrílicas. Tradução de Learner (2007).**

Dentre os aditivos mais comumente usados nas tintas de emulsão acrílica, podemos destacar a importância dos surfactantes, enquanto responsáveis pela formação de micelas e consequente solubilidade em água. Além disso, diversas outras substâncias atuam com as funções citadas na tabela 1. Alguns exemplos de aditivos que podem ser encontrados nas tintas são: polifosfatos, policarboxilatos, ésteres de álcool, éteres glicólicos, ésteres de benzoato, óleos minerais, óleos de silicone, etileno, propileno glicol, surfactantes não iônicos/aniônicos. Enquanto espessantes, são comumente utilizados os derivados de celulose (ex: hidroxietilcelulose, carboximetilcelulose, metilcelulose), polissacarídeos (ex.: goma xantana, goma guar), poliacrilatos alcalinos, entre outros (Jablonski *et al.*, 2004). Esta listagem exemplifica a complexidade e heterogeneidade dos sistemas de emulsões acrílicas. A interação destes aditivos entre si e com o aglutinante é variante e requer estudo mais aprofundado. Do mesmo modo, o comportamento e envelhecimento das tintas irá variar conforme suas diferentes formulações, pela qualidade e quantidade destes aditivos.

## 2.2 Propriedades físico-químicas

### 2.2.1 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea é uma das propriedades que afeta consideravelmente a película acrílica e sua conservação. Trata-se da temperatura acima da qual um polímero amorfo<sup>9</sup> tem a movimentação das suas cadeias moleculares, ou seja, torna-se mais flexível. Polímeros podem ser usados acima de sua respectiva Tg, tornando-se mais amolecidos, ou abaixo de sua Tg, sendo mais rígidos e quebradiços. Isso caracteriza estes materiais como termoplásticos, o que, no caso das emulsões acrílicas traz prós e contras. Para tintas de emulsões acrílicas, o copolímero é escolhido de forma a ter uma Tg ligeiramente abaixo da temperatura ambiente, por volta de 10-15° C, o que é ideal para que a tinta permaneça flexível e não quebradiça, e também não amolecida o suficiente a ponto de absorver sujidades (Learner, 2007). Quando armazenadas em ambiente de temperatura acima de sua respectiva Tg irão ter sua superfície amolecida e consequentemente mais propensa à adesão de sujidades e a deformações permanentes

---

<sup>9</sup> Ou polímeros semicristalinos com porções amorfas

causadas por forças físicas, assim como quando armazenadas em ambientes muito abaixo de sua Tg, irão tornar-se rígidas e quebradiças (Silva, 2011). A Tg de uma tinta estará diretamente relacionada com as Tgs de seus respectivos monómeros (ex: metil metacrilato – Tg  $\approx$  105°C – e acrilato de butilo – Tg  $\approx$  -53 °C) e suas proporções.

As propriedades físicas e o comportamento de inchamento e lixiviação de uma emulsão acrílica serão determinados por diversos fatores como a quantidade de pigmentos, cargas, endurecimento da película superficial, elasticidade do polímero, velocidade e dinâmica de secagem da película, espessura da película, natureza do suporte e da camada de preparação sob a película acrílica, transporte de solventes e água através da película, tratamentos anteriores, idade da pintura e fatores ambientais (humidade relativa, flutuações de temperatura) (Ormsby & Learner, 2009).

### 2.2.2 Formação e propriedades da película

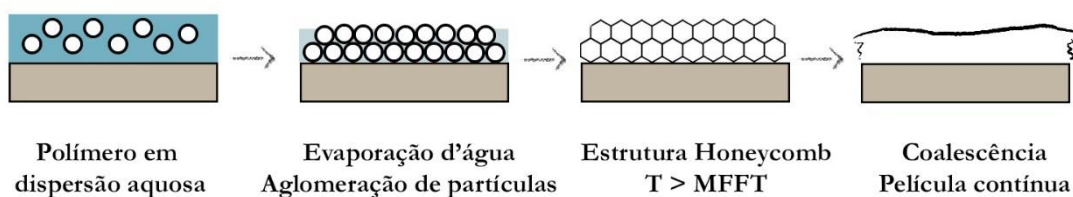
O processo de reticulação da emulsão acrílica ocorre desde seu processo de produção/polimerização, durante a coalescência da película e durante o seu envelhecimento. O processo de formação da película das tintas de dispersão aquosa tem grande papel nas suas propriedades físicas e químicas (Provder, Winnik & Urban, 1996) devido à produção de microestruturas heteromórficas com uma rede contínua de aditivos entre as partículas poliméricas, mesmo após a secagem (Zumbühl *et al.*, 2007). A emulsão acrílica é formada pela suspensão de partículas poliméricas em meio aquoso, e é estabilizada pela presença de surfactantes e/ou outros emulsificantes. No processo de evaporação da água, as partículas poliméricas tornam-se cada vez mais concentradas e arranjam-se de maneira ordenada. Com a crescente proximidade destas partículas e maior densificação do sistema, ocorre a união e deformação das mesmas em forma de dodecaedro (Ludwig, 2008), na chamada estrutura *honeycomb*. A coalescência<sup>10</sup> das partículas poliméricas ocorre de forma irreversível com a evaporação da água até a formação de uma película contínua, e pode ser também auxiliada com a adição de um solvente coalescente enquanto aditivo à composição da tinta (figura 2). A formação de

---

<sup>10</sup> Coalescência sendo o processo de agregação das gotículas dispersas em uma mistura multifásica, resultando em um glóbulo maior.

uma película coerente e mecanicamente estável só ocorre acima de certa temperatura, a temperatura mínima de formação de película (MFFT). Em temperaturas abaixo da MFFT do polímero, o processo de coalescência fica comprometido e não há formação da película (Learner, 2000).

As condições de secagem e de formação da película – como a Tg e MFFT do polímero e a temperatura/umidade relativa do ambiente - irão influenciar no processo de coalescência e nas propriedades da tinta.

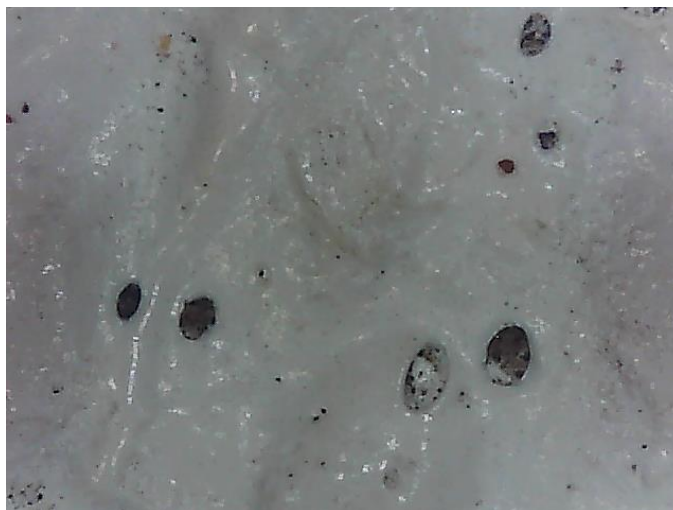


**Fig. 2 – Esquema de formação de película © Aline Assumpção.**

Neste processo já foi evidenciado a presença de poros ou microlacunas no filme formado (Jablonski *et al.*, 2004 apud Stringari & Pratt, 1993), o que tem consequências diretas na porosidade da película. A porosidade das películas de emulsão acrílicas pode ser interessante ao permitir a passagem do vapor d'água, reduzindo o risco de delaminação e formação de bolhas (Feller, 1969). Entretanto, em um objeto artístico, a porosidade e permeabilidade da tinta pode implicar em problemas como a retenção de sujidades e poluentes (Jablonski *et al.*, 2004), assim como de agentes de limpeza utilizados na conservação e restauro que a longo prazo podem ser prejudiciais à obra.

A porosidade está então diretamente relacionada à permeabilidade da película e aos caminhos da capilaridade dentro da mesma. Essa permeabilidade (ou neste caso, semipermeabilidade) irá afetar o modo como esta interage com os solventes em processos de conservação e restauro. Conforme mencionado anteriormente, o inchaço da camada pictórica é um fenômeno físico e químico que ocorre na película e que deve ser controlado no momento de limpeza, podendo resultar na maior absorção de sujidades e na remoção de elementos da película.

A presença de orifícios ou pequenas bolhas na formação da película é também comum e foi observada durante a preparação de amostras desta pesquisa. Estas também podem reter sujidades ou aditivos não-voláteis de sistemas de limpeza (figura 3).



**Fig. 3 – Imagem de microscopia ótica de pormenor de orifícios na película de tinta que retiveram sujidade após limpeza. Magnificação x220.**

### 2.2.3 *Sensibilidade a solventes*

As emulsões acrílicas podem mostrar-se sensíveis a sistemas aquosos de limpeza, mesmo depois de secas. A sensibilidade da película está diretamente ligada com a sua relação de inchamento com determinado solvente. De acordo com Zumbühl *et al.* (2007), o efeito de inchaço das emulsões acrílicas ocorre em maior proporção com solventes clorados e aromáticos, e em menor proporção com solventes apolares, como hidrocarbonetos alifáticos. Solventes altamente apolares, como os alifáticos, e altamente polares, como a água, parecem ser os menos prejudiciais neste contexto. A sensibilidade à água, neste caso, se dá pela afinidade com aditivos hidrofílicos, como surfactantes. Os microcanais formados para a saída da água durante o processo de secagem da película também podem futuramente servir como caminhos de difusão da água durante um tratamento aquoso. Além disso, a composição do copolímero também influencia nesta sensibilidade à água. O aumento da proporção da fase rígida do copolímero – metil metacrilato (MMA) – também diminui a taxa de absorção de água. (Ormsby *et al.*, 2006).

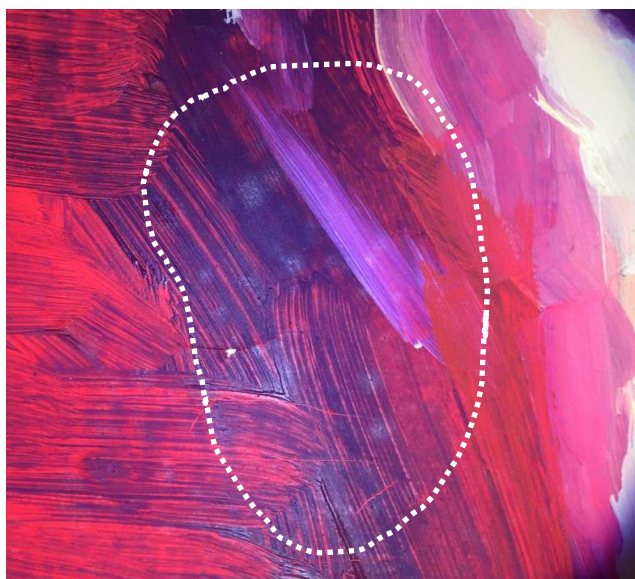
Zumbühl também conclui que a capacidade de inchamento das tintas acrílicas é consideravelmente maior do que uma película de tinta a óleo (cerca de 10x maior). Kampasakali *et al.* (2011) fizeram diversos testes sobre o comportamento de inchaço da camada de emulsão acrílica com ampla gama de produtos: água, água com pH ajustado, água com surfactantes não-iônicos, água com citrato de triamônio (agente quelante), diferentes soluções aquosas de citrato de triamônio com pH ajustado (pHs 4, 5, 6, 8) e dois hidrocarbonetos. Os testes comprovaram que os hidrocarbonetos de baixo teor aromático têm pouco efeito de inchaço nas emulsões, e que o pH, condutividade e força iônica das soluções aquosas exercem papel fundamental no comportamento das emulsões.

Bronwyn Ormsby tem desenvolvido nos últimos anos diversos estudos acerca do comportamento de emulsões acrílicas e a relação entre o pH e condutividade e os comportamentos da camada pictórica durante a limpeza (Ormsby *et al.*, 2006; Ormsby *et al.*, 2009), além de estudos sobre as formulações das tintas e seus aditivos. Uma iniciativa que tem tido um papel fundamental na pesquisa por soluções de limpeza de acrílicos é o projeto “Cleaning of Acrylic Painted Surfaces”, do Getty Conservation Institute, Tate, Dow Chemical Company e a University of Delaware. Este projeto contribuiu ao realizar uma série de workshops a oferecer um método de ajustar água destilada ou desionizada com um pH ideal para aquele substrato e a condutividade aproximada ao da superfície acrílica a ser limpa e reduzindo assim os efeitos de inchaço e lixiviação (Keynan & Hugues, 2013).

É impossível atualmente criar fórmulas fixas para a limpeza dos acrílicos, uma vez que seu comportamento está diretamente relacionado com sua formulação e aditivos. Ainda que hidrocarbonetos alifáticos afetem pouco a camada pictórica, frequentemente não são eficazes na remoção de sujidades. O caráter hidrofílico dos surfactantes presentes nas emulsões acrílicas tornam-nas mais suscetíveis à sensibilidade a água, e por isso a limpeza de pinturas acrílicas hoje levanta questões que precisam ser estudadas e contornadas, além de reforçar a importância da conservação preventiva como melhor meio de preservação destas obras.

#### 2.2.4 Migração de surfactantes

A presença de emulsificantes - agentes tensioativos que garantem a dispersão do polímero em fase aquosa - é também um fator determinante na secagem e degradação das emulsões acrílicas. Os surfactantes permanecem na película formada após a secagem e tem tendência a migrarem para a superfície, cristalizando-se e alterando propriedades óticas da camada pictórica. Estes surfactantes, de acordo com estudos (Learner, Chiantore & Scalzone, 2002; Boom & Learner, 2002), tem base em óxidos de polietileno (PEO), e geram áreas de aspeto mate na superfície, além de terem caráter higroscópico – o que indica um potencial de remoção dos mesmos em tratamentos aquosos (Digney-Peer *et al.*, 2004). Isto é, os surfactantes, por terem natureza hidrofílica, ao migrarem para a superfície, aumentam a sensibilidade superficial da emulsão acrílica a sistemas aquosos.



**Fig. 4 – Exemplo de migração heterogénea de surfactantes na superfície – alterações de brilho. Obra: *Maternidade Compulsória*, 2016, emulsão acrílica sobre tela, Marcela Cantuária. Acervo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand©.**

Esta migração – que se dá de forma heterogénea pela superfície da pintura - também resulta numa diminuição da Tg e conseqüente amolecimento da tinta e propensão à adesão de sujidades. Os fabricantes de tinta procuram soluções para mitigar a questão de migração dos surfactantes, uma vez que por ora estes são essenciais para a estabilidade da emulsão, e os conservadores-restauradores procuram soluções para lidar com sensibilidade à água e solventes (Hayes *et al.*, 2007).

### 3. MATERIAIS SELECIONADOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais selecionados para avaliação da ação de limpeza em pinturas acrílicas. Os materiais selecionados já são atualmente utilizados na prática de conservação e restauro, e foram escolhidos de forma a comparar sistematicamente os seus efeitos na camada pictórica: goma gelana, goma xantana, agar, Pemulen® TR-2. A escolha destes materiais justifica-se em vantagens potenciais que apresentam para a limpeza de acrílicos, como o controle do tempo e da liberação de água e conseqüente menor inchamento da camada pictórica. Enquanto sistemas que fazem uso da água, estes devem idealmente ter o pH e condutividade controlados para evitar o inchamento ou encolhimento da camada pictórica. A questão dos resíduos e a necessidade de sua remoção é comum nos géis à base de ácidos poliacrílicos e de éteres de celulose, e continua a ser uma questão pertinente a ser debatida. Um dos modos de se contornar esse problema tem sido otimizar a rigidez dos géis físicos, adaptando-os para superfícies mais sensíveis à água e reduzindo a quantidade de resíduos na superfície pictórica (Kanth, Singh & Pandey, 2018).

A procura por materiais de origem natural e biodegradáveis deriva de uma preocupação com a sustentabilidade no campo da conservação. Efetivamente, a origem natural e biodegradabilidade exerceram um papel importante no momento de escolha dos materiais selecionados, e são frequentemente associados a um caráter ecológico. Entretanto, é importante ressaltar que essa análise de sustentabilidade deve ir além do dualismo “natural × sintético”. Na realidade, essa relação deve ser avaliada caso a caso, e ao se propor um material enquanto sustentável, deve-se pensar igualmente no seu impacto ambiental em todos os estágios da vida deste produto, desde a extração da matéria-prima, processamento, manufatura, transporte, distribuição, uso, até o descarte e degradação dos materiais envolvidos. Além disso, os sistemas aquosos têm frequentemente a adição de elementos como surfactantes e agentes quelantes, que apresentam por si só os seus impactos ambientais. A essa metodologia de análise dá-se o nome de *Life-cycle Assessment (LCA)* (ou Avaliação do ciclo de vida), que pode ser aplicada a um produto, a um processo ou atividade. Essa análise é complexa e pode gerar

resultados contraintuitivos, alguns produtos sintéticos podem ter até mesmo menor impacto ambiental do que alguns produtos naturais (Horn, Grant & Verghese, 2009).

Nos últimos anos, tem crescido o banco de dados relativo ao LCA<sup>11</sup>, e ainda que esta análise seja fundamental para quantificar questões de impacto ambiental, uma análise individual de cada um dos materiais selecionados não cabe no escopo desta dissertação<sup>12</sup>. Embora uma abordagem simplista não resulte em conclusões, percebe-se que produtos naturais, biodegradáveis e não tóxicos possuem pontos positivos nesta análise. Estudos relacionados ao LCA em materiais aplicados ao património (Franzoni, Spinelli & Volpi, 2018) também comprovam que métodos aquosos têm um impacto ambiental consideravelmente menor do que o uso de solventes orgânicos.

O grande desafio na opção por materiais mais “verdes” em conservação e restauro está na eficácia que se pretende obter. Por vezes é difícil achar substitutos para alguns solventes orgânicos e para sua respetiva eficácia. Ressalta-se então a importância da constante pesquisa da química verde por materiais e processos menos tóxicos.

### 3.1 Goma gelana

A goma gelana é um polissacarídeo aniónico de alto peso molecular. É utilizado como agente gelificante/espessante na indústria alimentar, farmacêutica e de cosméticos. É produzida pela fermentação da bactéria *Sphingomonas elodea*, sendo um produto de origem natural, biodegradável e atóxico. Na conservação e restauro, este material foi introduzido mais recentemente, no século XXI. O uso de géis de base polissacarídea como base para um sistema de limpeza altamente controlável para superfícies pictóricas foi primeiramente introduzido por Richard Wolbers em 2000, trazendo também a possibilidade de controle do pH e adição de elementos surfactantes, quelantes e enzimas (Maheux, 2015).

A rigidez e as propriedades físicas do gel de goma gelana dependem da sua composição. Isto porque a goma gelana é comercializada em duas formas: de alto acil e

---

<sup>11</sup> Importante notar que qualquer modelo é uma simplificação da realidade, e, portanto, pode representar uma distorção da mesma.

<sup>12</sup> Mais detalhes sobre o LCA em “Life cycle Assessment: Principles, Practices and Prospects” (Horne, Grant & Verghese, 2011)

baixo acil. Estas formas são correspondentes à presença do grupo acila responsável pelas características do gel formado. A goma gelana baixo acil forma um gel rígido, firme, frágil e não elástico, enquanto a forma alto acil forma um gel flexível e elástico. Em conservação e restauro, utiliza-se a forma baixo acil, pois forma um gel mais resistente, mais transparente, menos propenso a deixar resíduos e requer menor temperatura para ser preparado (30°-50° C). (Maheux, 2015)

O gel de goma gelana libera humidade de forma gradual e controlada no substrato adjacente, e deixa pouco ou nenhum resíduo. Além disso, quando usada para limpeza, a goma gelana possui a capacidade de absorver componentes solúveis oriundos da degradação para o interior do gel através da osmose (Maheux, 2015). Isto reduz os efeitos de inchamento da camada pictórica. Um gel de maior concentração será mais rígido, e liberará menor quantidade de humidade para o substrato, assim como terá menor probabilidade de deixar resíduos. Na última década, um número crescente de estudos sobre o material tem sido conduzido. Estes estudos mostraram a goma gelana como formadora de um gel mais transparente que o agar e mais eficaz em termos de retenção de água, além de requerer cerca da metade da concentração que seria usada de agar para se obter a mesma rigidez do gel (Iannuccelli & Sotgiu, 2010).

A goma gelana apresenta fácil preparação e remoção. Promove uma limpeza homogênea e controlada, a flexibilidade pode ser controlada para adaptar-se a superfícies com relevos, tem boa transparência o que permite a observação durante tratamento, pode ser utilizada de forma local ou geral, pode ser usada com solventes, e é estável em ampla gama de pHs (Nitta, 2005). É compatível com solventes miscíveis em água, como álcool etílico e álcool isopropílico, que podem ser adicionados na mistura antes da formação do gel ou por imersão. No entanto, altas quantidades destes solventes podem levar à precipitação da goma gelana. É também compatível com surfactantes: no caso de surfactantes não-iónicos, o gel suporta quantidades de 25-30%; para surfactantes aniónicos ou anfotéricos, até 15%, e é de forma geral incompatível com surfactantes catiónicos (CP Kelco, 2008).

O material se tornará eventualmente suscetível a fungos e bactérias, mas pode ser mantida refrigerada entre uma a duas semanas (Russick *et al.*, 2018). Enquanto pó não

hidratado, a goma gelana baixo acil é muito estável e pode ser armazenada por anos sem a perda de suas propriedades originais (CP Kelco, 2008).

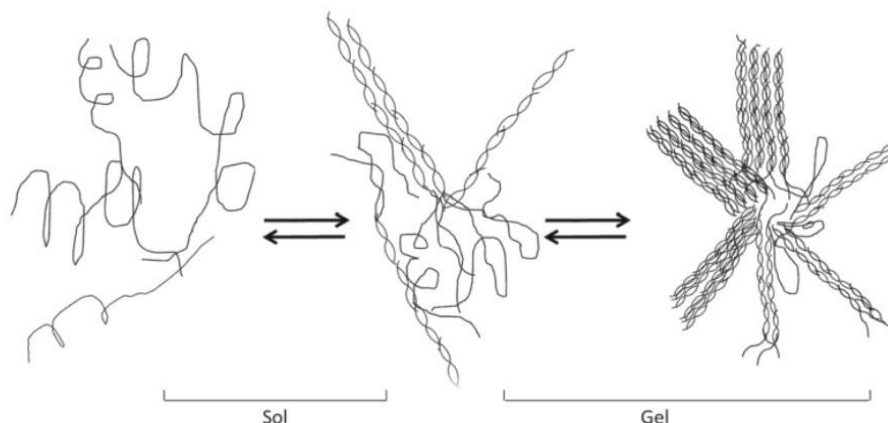
Quando aquecida em solução aquosa, a molécula do polissacarídeo encontra-se desordenada em cadeias únicas e, ao arrefecer, formam uma composição ordenada helicoidal dupla, como representando na figura 5. Estas hélices irão associar-se entre si através de interações fracas como ligações de hidrogénio e forças de Van der Waals (Iannuccelli & Sotgiu, 2010). Géis de goma gelana baixo acil não são termorreversíveis na presença de catiões divalentes.

Há três etapas a serem consideradas na preparação de um sistema de goma gelana: dispersão, hidratação e gelificação. Uma dispersão falha irá resultar na hidratação incompleta e perda das propriedades desejadas do material. A goma gelana é insolúvel em água fria, porém irá inchar na presença de catiões. O pó pode ser adicionado na água desionizada enquanto a solução é mexida. Conforme se aumenta a concentração iónica, esta dispersão é facilitada. O processo de gelificação da solução ocorre quando esta arrefece, passando pela transição sol-gel<sup>13</sup> (figura 5). Na presença de catiões, o gel formado será mais rígido e quebradiço (Sworn, 2009).

A goma gelana baixo acil é bastante sensível ao ambiente iónico, principalmente a iões divalentes. A temperatura de hidratação e de gelificação da goma gelana é influenciada pela presença destes iões e pode ser controlada através da adição dos mesmos. Na ausência de catiões adicionados, a goma gelana baixo acil irá formar o gel em torno de 25°C, e na presença dos catiões, essa temperatura aumenta gradativamente (CP Kelco, 2008).

---

<sup>13</sup> A transição sol-gel é o fenómeno no qual uma suspensão coloidal ou solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas ou moléculas, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Após essa transição, a fase sólida permanece aberta e permeada pela fase líquida. Temperatura, pH e concentração iónica influenciam a dinâmica desta transição.



**Fig. 5 – Esquema do processo de transição sol-gel, com aquecimento e arrefecimento.**  
 Adaptado do esquema do *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies* (2015).

A goma gelana usada no âmbito desta pesquisa foi a Goma Gelana 700 da C.E. Roeper. Potenciais vantagens a serem consideradas:

- liberação gradual da água/solvente
- capacidade de formação de um gel rígido
- transparência
- biodegradável e de proveniência natural
- estabilidade em ampla gama de pHs
- compatibilidade com solventes miscíveis em água
- compatibilidade com surfactantes
- baixa temperatura de preparo (30-50°C)
- funcional em baixas concentrações (1%- 5%)
- poucos resíduos após remoção
- atóxico

### 3.2 Goma xantana

A goma xantana é um polímero normalmente derivado do meio de cultura da bactéria *Xanthomonas campestris*, como produto exsudado pelas mesmas. Assim como

a goma gelana, é utilizada em indústrias farmacêutica, alimentar, entre outras, e é atualmente um dos mais importantes polissacarídeos microbianos no meio comercial (figura 6). Possui qualidades excepcionais de controle de reologia em sistemas aquosos, atuando como espessante e estabilizador de emulsões e suspensões (Hublik, 2012).



**Fig. 6 – Representação esquemática da transição estrutural da goma xantana. Tradução do esquema de Xu *et al.* (2013).**

A goma xantana é produzida comercialmente pela fermentação com base em hidratos de carbono renováveis, além de serem facilmente biodegradáveis e ecologicamente seguros. Seu uso na prática de conservação e restauro se fundamenta nas vantagens que apresenta, como a capacidade de formar emulsões altamente viscosas em baixas concentrações (0,5 – 2%) e boa estabilidade térmica.

Na dispersão e hidratação da goma xantana, deve-se evitar os grumos, a solução deve ser mexida vigorosamente. É solúvel na água fria e a sua viscosidade é estável numa ampla gama de pHs e temperaturas, além de ser resistente à degradação enzimática (Sworn, 2009) e capaz de formar emulsões com solventes orgânicos, agentes quelantes, ácidos e sais (Kanth, Singh & Pandey, 2017). Mudanças na temperatura ou concentração iônica irão afetar a viscosidade do sistema, passando de sua forma ordenada para desordenada.

A goma xantana atua como polímero emulsificante, isto é, estabilizando uma emulsão. Ao ser adicionada em um sistema de dois líquidos imiscíveis entre si, esta atua aumentando a viscosidade da fase aquosa e resultando numa emulsão óleo em água (O/A), estável (Krstonosic *et al.*, 2015). Isso significa que pode ser utilizada para formar emulsões com até 20% com solventes orgânicos sem a necessidade de adição de um

surfactante, além de atuar ela mesmo como surfactante ao absorver a sujidade superficial (Kanth *et al.* 2017).

Para os testes realizados no âmbito desta pesquisa, utilizou-se a goma xantana Ziboxan® F200. Potenciais vantagens a serem consideradas:

- emulsões altamente viscosas em baixas concentrações (0,5%-2%)
- biodegradável e de proveniência natural
- estabilidade térmica
- estabilidade em ampla gama de pHs (2-12)
- resistente à degradação enzimática
- compatibilidade com água e solventes miscíveis em água
- capacidade de formar emulsões estáveis com solventes orgânicos apolares (<20% w/w)
- não requer uso de surfactante para estabilização da emulsão
- atóxico
- poder emulsificante na remoção de sujidades

### 3.3 Agar

O agar é um dos géis mais populares na conservação e restauro. É um polissacarídeo composto por dois hidratos de carbono, a agarpectina e a agarose, e é extraído de uma variedade de espécies de algas marinhas vermelhas, como a *Gelidium*, *Gracilaria*, *Gelidiella* e *Pterocladia*. A agarpectina é um polissacarídeo sulfatado, fração não-gelificante do agar. A agarose é o polissacarídeo linear responsável pela gelificação, compõe cerca de 70% da mistura (Lee Scott, 2012), e é vendida também separadamente, formando géis mais transparentes do que o agar (Kanth *et al.*, 2018).

O agar permite a formação de géis físicos semirrígidos, hidrofílicos e termorreversíveis, normalmente produzidos em concentrações de 0,5 – 5%. São produzidos pela simples dispersão do pó em água, aquecimento e arrefecimento. Sua grande reversibilidade se dá pela presença das ligações de hidrogénio, que é responsável pela temperatura de sol-gel. O agar não formará um gel em água fria (figura 7). A solução deve ser aquecida, no mínimo, a uma temperatura de 85°C, e a gelificação ocorrerá

quando a temperatura baixar para cerca de 33°C – 45°C (Armisen & Galatas, 2009; Lee Scott, 2012). Este processo é igualmente reversível ao se aquecer o material. Este ciclo pode ser repetido diversas vezes sem a perda das propriedades do gel (Anzani *et al.* 2010).

Os géis de agar são estáveis até 65°C, são resistentes à degradação enzimática da maior parte das bactérias, estáveis em ambientes alcalinos e ácidos, além de serem atóxicos e naturais. A porosidade do gel de agar (figura 8) permite que o agar atue como uma “esponja molecular” na limpeza, absorvendo elementos a serem removidos da superfície. O nível de absorção varia de acordo com a concentração de agar, e o tamanho da partícula do soluto (Anzani *et al.*, 2010).

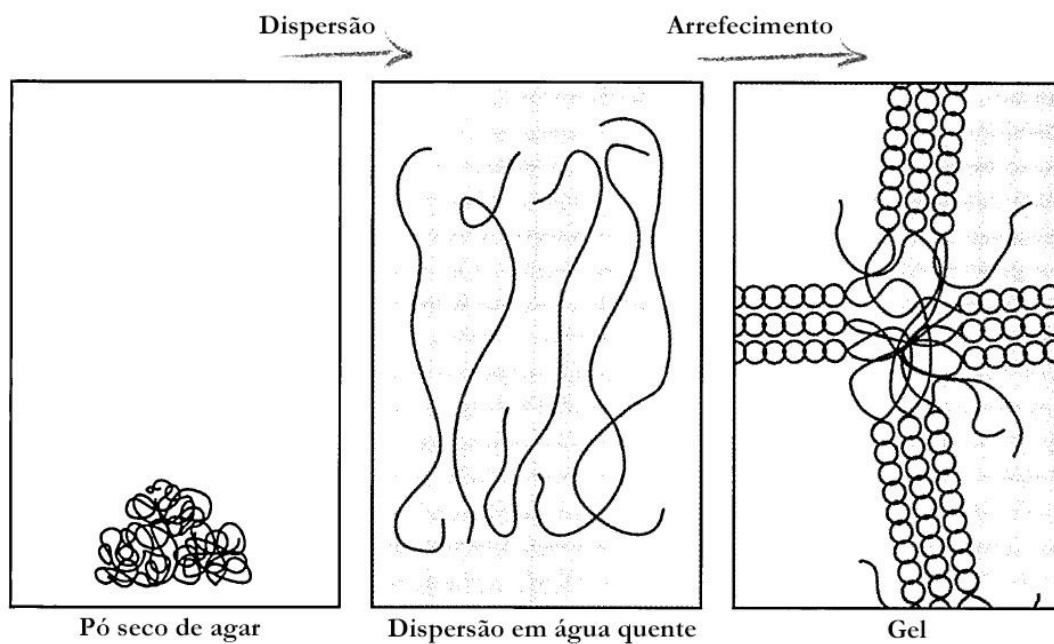
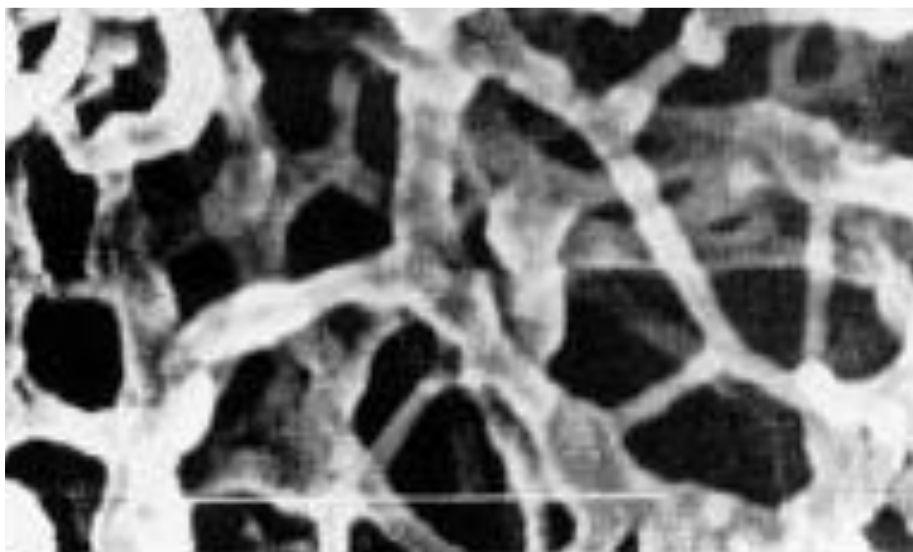


Fig. 7 – Formação do gel de agarose. Tradução do esquema de Arnott *et al.*, 1974.



**Fig. 8 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de gel de agarose a 2% (Medin, 1995).**

Assim como a goma gelana, os géis de agar permitem a liberação gradual e controlada do solvente na interface entre gel e substrato, além de uma ação mecânica reduzida e o controle da liberação de água através do ajuste da rigidez do gel. Têm versatilidade na eficácia de remoção de sujidades, baixo impacto na obra de arte, caráter natural, atóxico, biodegradável e fácil aplicabilidade (Sansonetti *et al.*, 2020). Estas características são interessantes ao lidar com substratos sensíveis à água, como as tintas acrílicas ou superfícies porosas, possibilitando conduzir tratamentos aquosos nessas superfícies com maior controle do tempo de contato e liberação de água.

Anzani *et al.* (2010) fizeram uma pesquisa acerca da difusão da água de géis de agar em diferentes concentrações, concluindo que uma concentração de 3%-4% seria ideal para substratos mais sensíveis, enquanto em superfícies muito porosas ou texturizadas, não devem ser usadas concentrações menores que 2% devido à dificuldade de remoção dos resíduos secos. Deve-se ter atenção ao uso deste tipo de polissacarídeo em superfícies frágeis com camada pictórica em destacamento, devido às propriedades adesivas do mesmo. Quando usado puro e como gel rígido, são poucos os resíduos que ficam na superfície, pois o gel forma uma película coesa que pode ser removido por inteira. Pequenos resíduos em uma superfície não porosa, depois de secos, tenderão a se desprender do substrato espontaneamente, ou podem também depois ter a superfície limpa com *swab* humedecido para remoção de resíduos (Lee Scott, 2012). Os géis podem

ter seu pH controlado, assim como podem ser adicionados solventes polares e agentes quelantes.

Lee Scott (2012) observa que algumas classes de surfactantes podem afetar a temperatura de transição sol-gel, podendo inibir a formação do gel, ou causar a dissociação do mesmo quando adicionado após a gelificação.

Assim como a goma gelana e a goma xantana, o agar é um produto natural, mas difere, pois, é extraído de uma alga, e não produto de bactérias. É interessante ressaltar também que está comprovada a influência do ambiente de crescimento das algas vermelhas na composição da matéria extraída, consequentemente influenciando a estrutura do gel formado e seu desempenho de limpeza (Sansonetti *et al.*, 2020 apud Bertasa *et al.*, 2017). Isto quer dizer que géis de agar de diferentes fornecedores irão ter desempenhos distintos, ainda que com propriedades gerais similares.

Para os testes realizados no âmbito desta pesquisa, utilizou o agar Agarart comercializado pela CTS. Potenciais vantagens a serem consideradas:

- pode ser aplicado na forma rígida e fluída<sup>14</sup>
- liberação gradual da água/solvente
- possibilidade de adição de outros solventes/agentes de limpeza
- resistente à degradação enzimática
- proveniência natural e biodegradável
- ação mecânica reduzida
- transparência
- adaptabilidade a diferentes formatos e superfícies
- menor probabilidade de deixar resíduos após remoção
- compatível com solventes miscíveis em água
- atóxico

---

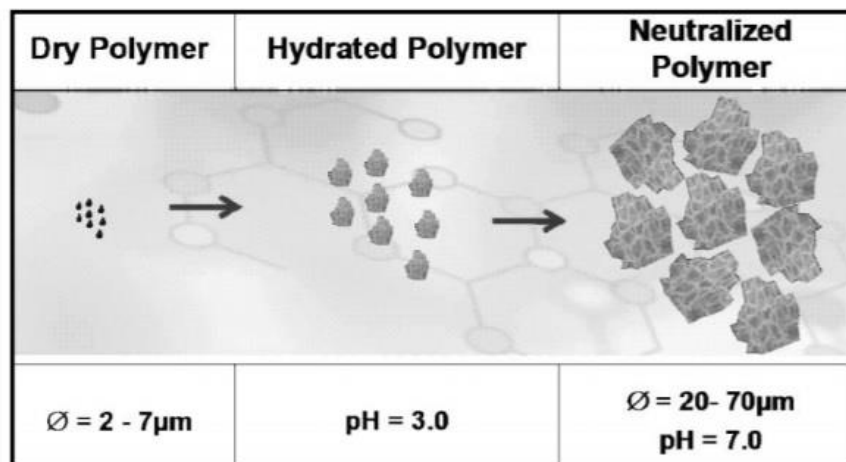
<sup>14</sup> O gel aplicado na forma fluída representa a aplicação deste enquanto *sol*, ou seja, não passou ainda pela transição *sol-gel*. Encontra-se na forma semilíquida, ainda quente, de forma que se adapta à superfície e se gelifica já em contato com o substrato. Importante observar para que a temperatura do gel no momento de aplicação não seja muito alta.

### 3.4 Pemulen® TR-2

O Pemulen® TR-2 é um polímero emulsificante, capaz de formar emulsões estáveis sem adição de surfactante. Assim como o Carbopol®, é um ácido poliacrílico. É um polímero de alto peso molecular, possuindo uma pequena parte da molécula lipofílica (o metacrilato), e grande parte hidrofílica (o ácido acrílico), o que faz com que atuem como emulsificantes primários nas emulsões, ou seja, não requerem o uso de tensioativos para a estabilidade da emulsão (Ravenel, 2010). É amplamente utilizado na indústria farmacêutica e cosmética devido à sua versatilidade enquanto emulsificante.

O Pemulen® TR-2 apresenta-se como boa solução para limpezas que requerem o uso de soluções aquosas e solventes orgânicos simultaneamente. De mesma forma, reduzem consideravelmente a quantidade de solvente que seria utilizada sem o espessante.

A polimerização de um monómero de ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) ocorre pelo rompimento da ligação dupla formando uma macromolécula de ácido poliacrílico. Essa é composta por uma longa cadeia carbônica com grupos carboxílicos ácidos ( $-\text{COOH}$ ) conjugados ao longo da cadeia (Rodriguez, 2017). Isso resulta em uma molécula de alto peso molecular e de caráter iônico e ácido. A gelificação é obtida com a neutralização do ácido através de uma substância de caráter básico. No caso dos géis de Carbopol®, o polímero ácido é adicionado em água e convertido em sal através da adição de uma base, por exemplo, o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), trietanolamina (TEA), Ethomeen C25/C12 (este último que atua na estabilização da emulsão e também tem ação detergente). A polimerização do ácido, anteriormente feita com benzeno, atualmente é feita com acetato de etilo e ciclohexano, reduzindo a toxicidade. O processo de hidratação e neutralização do ácido poliacrílico é responsável pela sua capacidade de modificar a viscosidade de um sistema (figura 9).



**Fig. 9 – Representação do aumento do tamanho do polímero mediante hidratação e neutralização (Speedy, 2014).**

A escolha de uma base para neutralização do Pemulen® TR-2 é abordada por Rodriguez (2017) e de acordo com Wolbers, esta escolha está diretamente ligada à solução que será utilizada na remoção de resíduos, uma vez que o sal formado durante a neutralização deverá ser solúvel nesta solução. A escolha da base pode influenciar na quantidade de resíduos deixados, assim como nas propriedades da emulsão formada.

As emulsões preparadas com este polímero apresentam diversos benefícios como uma boa capacidade de retenção de água, capacidade de formação géis viscosos em baixíssima concentração (o que é vantajoso pois quanto mais viscoso o sistema, mais estável a emulsão), baixo poder adesivo (o que diminui o risco de permanência de resíduos e facilita sua remoção), solubilidade em água e em teoricamente em todos os tipos de solventes orgânicos (Rodriguez, 2017). Emulsões são normalmente estabilizadas com o uso de surfactantes em níveis de 3-7%, para se atingir o equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL)<sup>15</sup>. O Pemulen® forma emulsões O/A estáveis com nenhuma ou pouca adição de surfactantes (Tegeli et al, 2011).

O Pemulen® é comercializado em vários tipos, com diferentes características estruturais e físico-químicas (ver Tabela 2). Em conservação e restauro usa-se o Pemulen® TR-2 devido ao seu menor grau de reticulação, e, portanto, maior capacidade

<sup>15</sup> É o equilíbrio que ocorre entre a fase oleosa e a fase aquosa dentro de uma emulsão. É uma escala numérica (0-20) em que cada surfactante possui um valor de acordo com sua afinidade.

emulsificante. Tem capacidade de formar uma emulsão com, em teoria, todos os tipos de fases oleosas, ou seja, solventes orgânicos apolares, e no caso do TR-2 pode contar com 60-80%<sup>16</sup> de fase oleosa. Esta capacidade pode substituir o uso de solventes puros, otimizando a ação do solvente e reduzindo a quantidade utilizada, sua evaporação e a exposição do conservador a vapores nocivos.

Properties	Pemulen-1621	Pemulen-1622	Pemulen-TR-1	Pemulen-TR-2
<b>Primary Emulsification</b>	Yes	Yes	Yes	Yes
<b>Oil Loading</b>	Up to 30%	Up to 70%	Up to 30%	Up to 70%
<b>Relative Viscosity</b>	Medium	Low	High	Low
<b>Yield Value</b>	High	High	High	High
<b>Effective pH Range</b>	4 – 9	4 – 9	4 – 9	4 – 9
<b>Typical Use Conc.</b>	0.2 – 0.5%	0.15 – 0.3%	0.2 – 0.5%*	0.15 – 0.3%*

\* Higher levels may be needed in high electrolyte

**Tabela 2 – Comparação de diferentes tipos de Pemulen® (Tegeli *et al.*, 2011).**

Em relação à sua toxicologia, o Pemulen® é considerado pelo Food and Drugs Administration (FDA) como GRAS (Generally Recognized as Safe). No entanto, enquanto ácido poliacrílico reticulado, não é biodegradável, e não deve ser descartado na rede de esgoto, pois pode representar a longo prazo danos à vida aquática.

A escolha desse material baseou-se na sua grande gama de compatibilidade com solventes, por não necessitar da adição de surfactantes para estabilização da emulsão, e pela sua capacidade de emulsificação em concentrações muito baixas. Estas características podem potencialmente ser alternativas para a utilização de uma gama de solventes orgânicos na limpeza de acrílicos.

Para os testes realizados no âmbito desta pesquisa, utilizou o Pemulen® TR-2 comercializado pela CTS. Potenciais vantagens a serem consideradas:

<sup>16</sup> De acordo com a ficha técnica da Lubrizol, fabricante do Pemulen®

- Forma emulsões estáveis em concentrações baixas (0,1% -0,3%)
- Em teoria, compatível com todos os solventes orgânicos
- Possibilidade de tratamento aquoso e com solventes orgânicos simultaneamente
- Capaz de reter >50% de solventes orgânicos apolares
- Não necessita de surfactante na estabilização da emulsão
- Poder emulsificante na remoção de sujidades
- Redução da quantidade de solvente utilizado

## 4. METODOLOGIA DE ANÁLISE

A metodologia de análise desta pesquisa baseia-se na preparação de maquetes de tintas acrílicas, a submissão das mesmas a uma simulação de sujidades e de envelhecimento artificiais, e a testes de limpeza com os materiais selecionados. A aplicação de sujidades foi realizada 28 dias após o início do período de envelhecimento das amostras, que totalizou 69 dias. Foi feito o uso de técnicas analíticas e da observação empírica para a avaliação dos resultados obtidos. Detalhamento técnico e teórico acerca da preparação de maquetes, aspectos a serem analisados, técnicas utilizadas, processo de envelhecimento artificial e formulação dos géis e emulsões são dados neste capítulo.

### 4.1 Preparação de amostras

Para a realização dos testes de limpeza foram elaboradas maquetes de tintas acrílicas sobre tela. Foram utilizadas tintas da marca Liquitex®, linha Heavy Body, nas cores branco de titânio (PW6), amarelo de cádmio (PY35), azul ultramarino (PB29) e terra de sombra queimada (PBr7). A escolha destas cores baseou-se no seu uso recorrente na pintura, além de figurarem em grande parte das análises de tintas acrílicas das pesquisas atuais, existindo conseqüentemente um número significativo de referências sobre as mesmas na literatura. De acordo com os resultados obtidos por Izzo *et al.* (2015) e Pintus, Wei & Schreiner (2012), através da técnica pirólise acoplada a cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Py-GC-MS), as tintas da marca Liquitex® utilizadas e analisadas neste estudo apresentam como aglutinante uma emulsão copolimérica de acrilato de n-butilo e metil metacrilato.

As tintas foram aplicadas em áreas retangulares de aproximadamente 20 x 25 mm em painéis telados<sup>17</sup> de 190 x 270 mm. Foram feitos três painéis com 48 amostras de tinta em cada um. Os painéis identificados com a numeração 1 e 2 (figura 10) foram submetidos a simulações de sujidade e de envelhecimento artificiais. Posteriormente,

---

<sup>17</sup> Telas de algodão com três camadas de imprimação acrílica

procedeu-se aos testes de limpeza. O painel nº3 não passou por estes processos, permanecendo como grupo controle.

A aplicação da tinta nos painéis foi feita com um pincel chato e com o mesmo número de camadas, almejando pela homogeneidade de espessuras entre amostras. Foram feitas um total de 144 amostras de tinta, 36 de cada pigmento (figura 10). Esta quantificação baseou-se no número de materiais a serem testados, na existência de um grupo controle, e na intenção de impor algumas variáveis de tempo e de técnica de remoção de resíduos entre o painel 1 e 2.

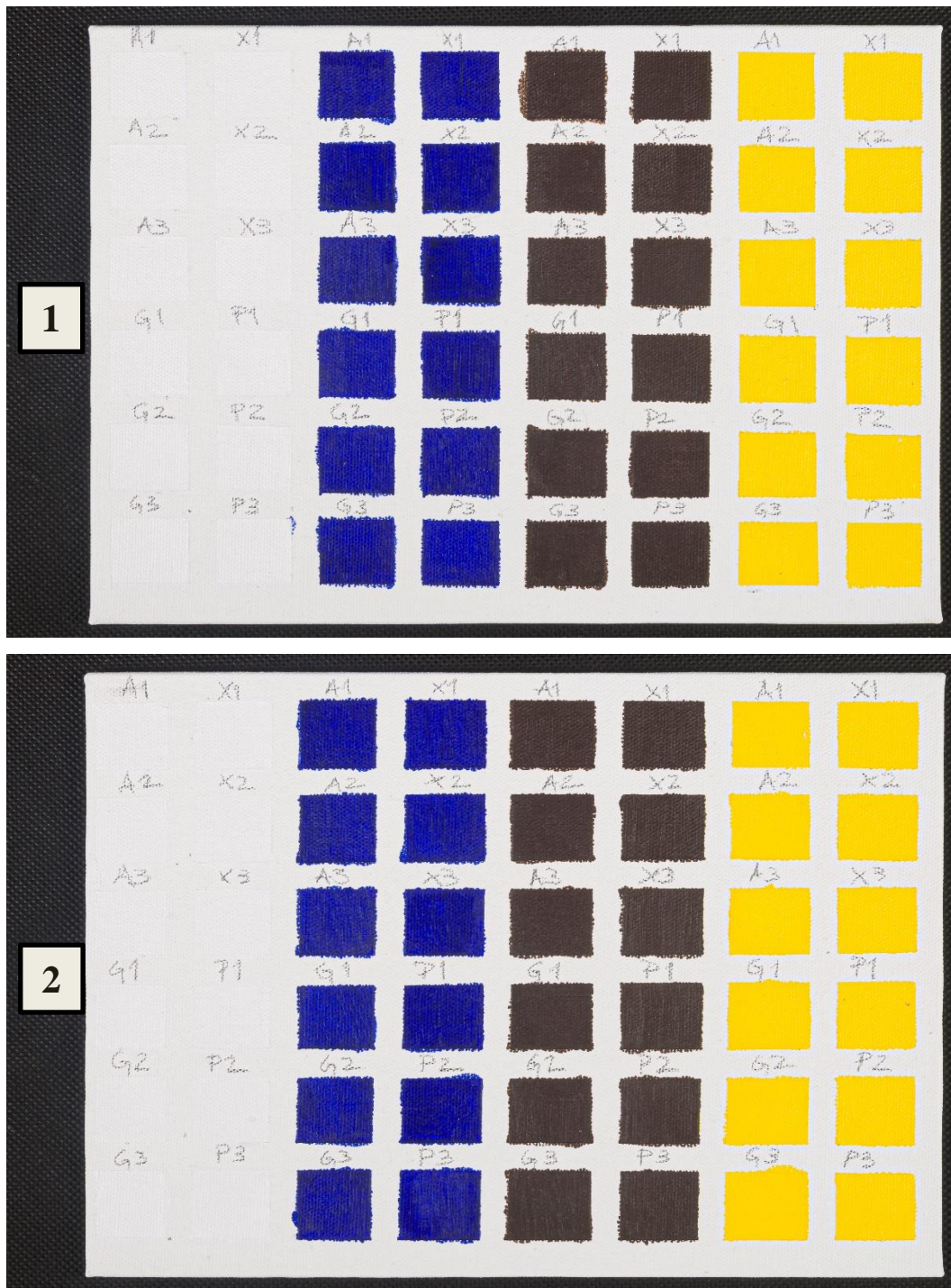
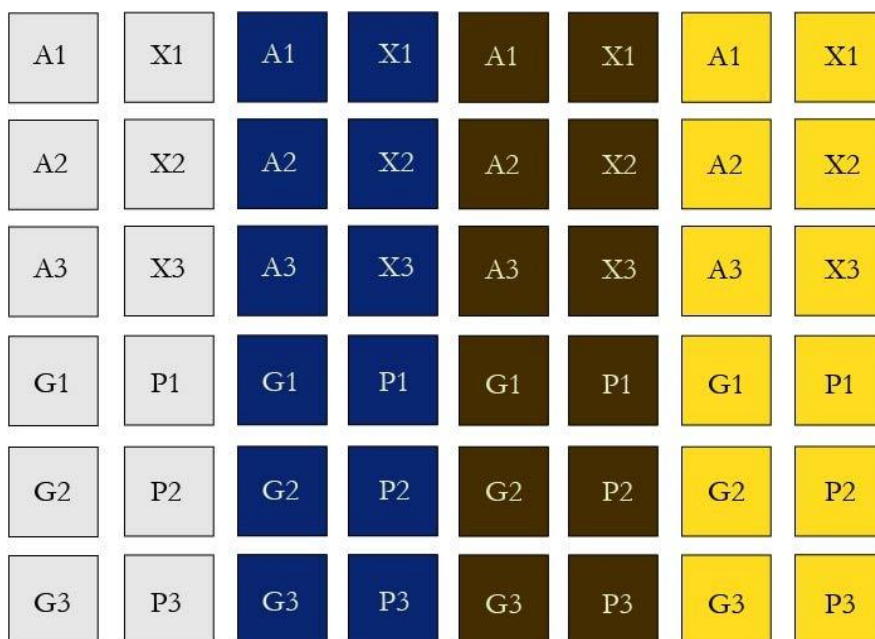


Fig. 10 – Maquetes de amostras de tintas – painéis 1 e 2. ©Pedro Campos

Cada amostra corresponde a um teste de limpeza, sendo avaliadas 12 formulações diferentes de sistemas de limpeza (3 receitas para cada um dos quatro materiais selecionados). Na figura abaixo, vemos a representação esquemática das amostras correspondentes às diferentes receitas de agar (**A**), goma gelana (**G**), goma xantana (**X**) e Pemulen® TR-2 (**P**). A combinação ‘letra + número’ é utilizada ao longo do texto para identificar cada formulação de gel/emulsão utilizada, assim como suas respectivas amostras.



**Fig. 11 – Esquema ilustrativo das amostras.**

## 4.2 Aspectos analisados

Ao se testar sistemas de limpeza, diversos aspectos podem ser analisados. Ao longo das últimas décadas, o uso de técnicas analíticas na ciência da conservação tem permitido avaliar estes sistemas a nível não só empírico, mas também técnico. Isso contribuiu para o desenvolvimento de novos sistemas de limpeza e para a avaliação do que melhor atende às especificidades de cada obra de arte. No caso desta pesquisa, são estudadas as relações dos materiais de limpeza selecionados com emulsões acrílicas não envernizadas. Optou-

se por analisar a eficácia de limpeza, alterações de cor, remoção de pigmento e presença de resíduos.

#### *4.2.1 Eficácia de limpeza*

A prática de limpeza em pinturas pode ser subjetiva, ao não possuir limites definidos para esse procedimento. O nível de limpeza em uma obra deve então levar em conta não somente fatores estéticos, mas também a interação com o substrato artístico original, para não oferecer riscos imediatos ou futuros ao mesmo. Idealmente uma limpeza remove qualquer acréscimo, produtos de degradação e sujidade depositada, ou camadas de proteção oxidadas que podem estar a desvirtuar a obra esteticamente, sem remover ou alterar elementos da camada pictórica original. Na prática, este processo se adapta à realidade de cada obra, como, por exemplo, a remoção somente parcial de um verniz oxidado, ou a manutenção de repintes em virtude da sensibilidade de cada camada pictórica. A decisão é então subjetiva, pois, parte dos parâmetros estéticos e de segurança da obra estabelecidos pelo conservador-restaurador. No caso das tintas de emulsão acrílica não envernizadas, a deposição de sujidades pode representar um problema ao longo prazo se forem adsorvidas pela película de tinta, por vezes sendo até mesmo irreversíveis. Além disso, a tinta acrílica possui especificidades e qualidades óticas que devem ser preservadas no processo de conservação e restauro. Por isso, uma análise da eficácia de limpeza, neste caso da remoção das sujidades depositadas na camada pictórica, deve ser acompanhada com uma avaliação das alterações visuais na camada pictórica. A avaliação da eficácia de limpeza foi feita conjuntamente pela observação visual, análise do registo fotográfico, análise dos espectros FTIR, macrofotografia e os resultados colorimétricos obtidos.

#### *4.2.2 Alterações de cor*

Sistemas de limpeza podem alterar a cor e o brilho de uma camada pictórica – quando comparada às suas propriedades óticas originais – efeitos estes que, ainda que sutis, devem ser evitados. Estas alterações podem ser causadas tanto pela remoção de elementos do filme quanto pela redistribuição dos mesmos, alterando as propriedades óticas. No caso das emulsões acrílicas, as alterações óticas da película estão diretamente ligadas à migração de surfactantes presentes na sua composição para a superfície, de

forma heterogênea. A presença de surfactantes na superfície pode não ser sempre detetada à vista desarmada. Podem aparecer como pontos mates na película e, dependendo da extensão da migração, podem formar um efeito mate homogêneo na pintura. A combinação de sujidades e surfactantes na superfície pode desvirtuar a aparência original da pintura (Ormsby, Kampasakali & Learner, 2013).

Um sistema de limpeza aquoso tenderá a remover parte destes surfactantes depositados na superfície devido ao caráter hidrofílico dos mesmos (Digney-Peer *et al.*, 2004). Essa remoção gera mudanças óticas na camada pictórica, conferindo um aspeto mais homogêneo, o que se almeja num processo de limpeza. Frequentemente, a limpeza desta combinação sujidades-surfactantes resulta num aumento da saturação da cor da superfície da obra, retornando a qualidades óticas mais próximas das originais. Esta migração dos surfactantes da película para a superfície estará relacionada à concentração de surfactante na tinta, à espessura da película de tinta, ao tipo de substrato e às condições ambientais (Ormsby *et al.*, 2013). Sabe-se que a concentração destes tensioativos está diretamente ligada à sua composição, e, portanto, com a marca da tinta. Por exemplo, as tintas acrílicas de branco de titânio da Liquitex®, de acordo com estudo realizado por Ormsby *et al.* (2012), apresentam pouca ou quase nenhuma presença de surfactantes na superfície, enquanto as da Talens® apresentam quantidade consideravelmente maior.

Entretanto, há um debate ético crescente acerca da remoção destes surfactantes (Learner & Ormsby, 2009), por tratar-se de elementos originais pertencentes à tinta, sendo uma problemática comparável à remoção de pigmentos. Ainda que o argumento da originalidade destes surfactantes seja válido, uma remoção de sujidades que não comprometa os surfactantes migrados para a superfície é complexa e requer futura investigação. É por isso de suma importância compreender se a remoção destes elementos hidrofílicos da camada pictórica contribui para a alteração das propriedades físicas da película – como a flexibilidade – ou para a deterioração a longo prazo (Ormsby *et al.*, 2007). Além disso, a permanência desta camada de surfactantes na superfície altera a sensibilidade superficial da pintura, tornando-a mais sensível à humidade. Efetivamente, sistemas não aquosos como solventes orgânicos ou a limpeza a seco também podem remover ou redistribuir, em menor nível, os surfactantes através da ação mecânica. Nesse aspeto, a diminuição da ação mecânica proporcionada pelos géis é vantajosa ao diminuir

a fricção com a tinta. A questão da remoção destes elementos pode ser extensiva, uma vez que tangencia questões de intencionalidade do artista, fator por vezes determinante na preservação de arte contemporânea.

Após uma limpeza aquosa com remoção dos surfactantes, estes provavelmente voltarão a migrar para a superfície até que se esgotem na película de tinta ou até que as forças causadoras desta migração cessem (Ormsby *et al.*, 2013). Dada a complexidade da questão que envolve diversos fatores tanto técnicos quanto éticos, nesta pesquisa a remoção de possíveis surfactantes na superfície foi considerada parte do processo de limpeza, e, portanto, uma avaliação quantitativa ou qualitativa da presença/remoção dos mesmos não foi abordada. Ainda assim, não foram observadas após o envelhecimento diferenças de brilho na superfície que pudessem ter sido causadas pela migração de surfactantes.

Para avaliação das mudanças de cor ocorridas antes e depois do envelhecimento, e antes e depois da limpeza, foi utilizado um espectrofotômetro, assim como os dados obtidos com a espectroscopia de refletância por fibra ótica (FORS).

#### 4.2.3 Remoção de pigmento

A remoção de pigmentos da camada pictórica original é um fenómeno a ser evitado na realização da limpeza. Esta remoção pode dar-se pela sensibilização do aglutinante, tornando os elementos suspensos e móveis mais propensos à remoção pela ação mecânica. Compreende-se que o termo “remoção de pigmento” se refere a um fenómeno de sensibilização da tinta, onde pode haver a remoção também de aglutinante e aditivos. O termo é utilizado para se referir a este fenómeno principalmente em função do pigmento ser o elemento mais visível nesta avaliação, e pela própria bibliografia, na qual se convencionou o termo *pigment pick-up* para descrever esta ação.

A ação mecânica faz parte do processo de limpeza, principalmente no uso do cotonete/*swab* na camada pictórica, mas também em menor escala na aplicação e remoção de compressas ou géis – e em sua remoção de resíduos. Esta ação mecânica pode remover elementos originais da película cromática, dentre eles os pigmentos. Este fenómeno pode estar associado a uma falta de coesão do aglutinante – o que também pode estar

relacionado com as condições de formação da película – potencialmente tornando o pigmento mais suscetível à remoção, ou também como consequência do inchamento da camada pictórica, como previamente mencionado.

O inchamento da camada pictórica é a alteração morfológica da película em contato com um solvente, que por vezes contribui em processos de conservação e restauro (Kampasakali *et al.*, 2011) (como remoção de vernizes e repintes), mas na maioria das vezes é indesejável e deve ser controlado para gerar o menor inchamento possível da camada pictórica. Conforme esta tenta expandir de tamanho, o amolecimento da tinta torna-a mais propensa à absorção de sujidades e à redistribuição ou remoção de elementos móveis da película ou da sua superfície. Este fenómeno será influenciado por diversos fatores como o tipo e a quantidade de materiais solúveis em água, a elasticidade do polímero, a composição do copolímero, o tamanho da molécula original, as condições de secagem e a idade da película (Kampasakali *et al.*, 2011). Ormsby *et al.* (2007) exploram o inchamento de diferentes tintas acrílicas, evidenciando a diferença significativa no comportamento de tintas de diferentes marcas. Muitos tratamentos de conservação e restauro, principalmente tratamentos aquosos, apresentam risco de inchamento para a camada pictórica, portanto é importante procurar meios de contornar e controlar este fenómeno.

Uma das vantagens da utilização de sistemas de retenção para solventes está justamente neste menor nível de inchamento provocado, quando comparado a solventes livres. O controle da condutividade, como descrito antes, também exerce papel importante no controle do inchamento da tinta, de acordo com as movimentações osmóticas entre solução e substrato. Quando a película de tinta incha, o poder do aglutinante é reduzido, e torna-se mais vulnerável à perda de pigmentos devido à ação mecânica (Phenix, 2002) – seja do gel ou da remoção de resíduos.

A medição do inchamento das películas de tinta tende a recorrer a dois métodos:

- determinação de mudanças dimensionais/morfológicas da película
- medição de alterações de peso da película devido à absorção do solvente

Nesta pesquisa, considerando as implicações da película estar aderida a um suporte, e à impossibilidade do uso das técnicas analíticas ideais, possíveis mudanças morfológicas foram observadas de forma empírica e através da macrofotografia. Entende-se que uma medida mais precisa de níveis de inchamento pode ser obtida com outras técnicas analíticas, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Dillon, Lagalante & Wolbers, 2014) TMA (análise termomecânica), AFM (microscopia de força atômica) (Ploeger *et al.*, 2002), DMA (análise dinâmico mecânica) (Ormsby *et al.*, 2007).

O inchamento está diretamente ligado à lixiviação de elementos solúveis ou móveis da camada pictórica. A avaliação da remoção de pigmento em cada metodologia de limpeza deste estudo foi feita pela observação no momento de remoção do gel/emulsão e da remoção de resíduos, nomeadamente da esponja ou do algodão do *swab*.

#### 4.2.4 Presença de resíduos

A questão dos resíduos provenientes de sistemas que limpeza que utilizam agentes espessantes é amplamente abordada na literatura (Stulik *et al.*, 2004; Wolbers, 2000; Sullivan, 2017). Metodologias que fazem uso de éteres de celulose e polímeros emulsificantes enquanto agentes espessantes tem a tendência de deixar mais resíduos na superfície devido à menor coesão interna do coloide, quando comparado aos géis físicos. No caso dos géis físicos, ainda que as propriedades físicas dos polissacarídeos que formam um sistema rígido – como agarose e goma gelana - possam sugerir que estes não deixam resíduos, já foi evidenciado que pode existir presença de resíduos (Sullivan, 2017). Enquanto muitos estudos se desenvolvem de forma a detetar e quantificar os resíduos provenientes dos géis e emulsões em superfícies pictóricas, paralelamente se questiona como estes resíduos interagem com a camada pictórica, se são de fato problemáticos a longo prazo e maneiras de evitá-los.

Até que se melhor compreenda a interação destes resíduos com o substrato e o seu envelhecimento, os tratamentos de limpeza devem procurar evitar deixar qualquer resíduo não-volátil na superfície. Métodos como a otimização da rigidez dos géis polissacarídeos (Kanth *et al.*, 2018) e a utilização de uma camada intermédia de papel japonês entre substrato e gel (Sullivan, 2017) são medidas que já foram adotadas de forma a tentar contornar ou reduzir os resíduos deixados.

A avaliação da presença de resíduos na utilização das metodologias de limpeza deste estudo foi realizada através da microscopia digital para uma análise visual, assim como com o uso do ATR-FTIR para identificação qualitativa da presença de resíduos dos respectivos géis/emulsões. Esta avaliação procura comparar imagens e espectros das amostras antes e depois da limpeza, tendo também em conta o espectro FTIR característico do gel/emulsão utilizado.

### **4.3 Exames e análises**

#### *4.3.1 Registo fotográfico*

O registo fotográfico dos painéis de amostras foi feito utilizando a câmara Nikon D90, lente AF-S DX NIKKOR 18-105mm f/3.5-5.6G ED, e utilização de uma tabela de cores (ColorChecker) com valores RGB conhecidos e o programa ColorChecker Camera Calibration da X-Rite, para garantir a fidelidade na reprodução das cores. As imagens permitem registar, documentar, digitalizar as amostras, e ter uma visão técnica sobre as mudanças ocorridas ao longo do processo. Todas as imagens geradas a partir destes registos encontram-se no anexo II. Também foram feitas imagens com o microscópio digital Dino-Lite das amostras antes e depois da limpeza.

#### *4.3.2 Espectroscopia de Refletância por Fibra Ótica (FORS) e Espectrofotometria*

A cor é a percepção do olho humano da radiação refletida na região visível do espectro eletromagnético (400-700 nm). As tecnologias de medição de cor pretendem contornar as subjetividades de percepções e julgamentos da visão humana, como variáveis de luz incidente, textura da superfície e fatores fisiológicos (Tilley, 2011). A espectroscopia de refletância por fibra ótica (FORS) obtém espectros de refletância em função do comprimento de onda da luz incidente, permitindo ainda a realização de medições colorimétricas. Esta relação entre espectros e cores é feita por convenções e terminologias internacionais aplicadas através de modelos de cor, ou seja, agrupamentos sistemáticos das cores transformando-as em coordenadas numéricas.

A partir da conclusão de que as cores podem ser especificadas por três parâmetros, estas podem ser representadas por pontos num sistema de coordenadas tridimensionais, os chamados *espaços de cor*. Diversos modelos espaciais de cores foram propostos ao longo dos anos. A CIE (*Commission internationale de l'éclairage*) propôs modelos ao longo da história, e em 1976 surgiu o CIE  $L^*a^*b^*$  (ou CIELAB), modelo tridimensional aqui utilizado. Neste modelo-espaço, representado na figura 12, a distribuição de cores é feita em três eixos:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . O eixo vertical  $L^*$  refere-se à luminosidade, com valores de 0 (preto absoluto) a 100 (branco absoluto). O eixo  $a^*$  varia de  $+a^*$  (vermelho) a  $-a^*$  (verde) e o eixo  $b^*$  varia de  $+b^*$  (amarelo) a  $-b^*$  (azul) (Silva *et al.*, 2016).

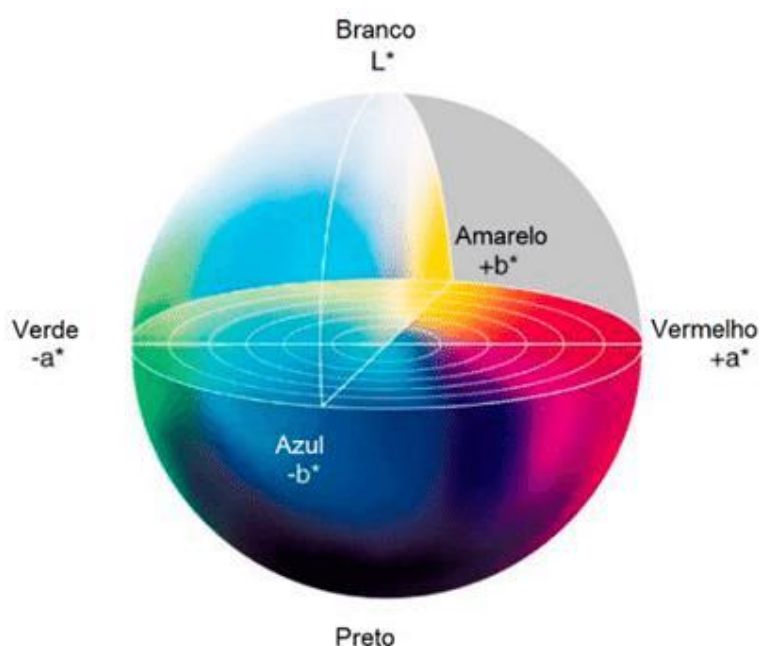


Fig. 12 – Espaço CIE  $L^*a^*b^*$  (Minolta, 2007).

Um espectrofotômetro tem como base a medição do espectro em função do comprimento de onda. A luz incide na amostra e o detetor coleta o espectro de refletância para cada comprimento de onda, gerando valores numéricos, ou seja, coordenadas para aquela cor dentro do espaço  $L^*a^*b^*$ .

Aguero (2017) cita a norma BS EN 15886:2010 como referência para medidas colorimétricas no escopo do património cultural. Segundo esta mesma norma, os instrumentos normalmente utilizados para medidas colorimétricas são colorímetros de *tristimulus* ou espectrofotômetros de refletância caracterizados por um intervalo espectral entre 380 nm e 780 nm, com dados adquiridos a cada 10 nm no mínimo.

O sistema FORS utilizado é composto por um espectrômetro USB4000 da Ocean Optics, faixa de 200-1100 nm, com resolução de 0,1 nm, CCD Sony ILX511 linear silicon com 2048 pixels, acoplado a uma fibra óptica (Ocean Optics) de diâmetro de 50 µm e um conjunto de LEDs para iluminação diretamente da amostra, com iluminante D50.

Este sistema desenvolvido pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) faz a utilização de LEDs para iluminação e uma geometria específica para minimizar influências externas e a necessidade de uma segunda fibra óptica, como é comum em outros aparelhos FORS (Aguero, 2017). Além disso, outros sistemas normalmente usam lâmpadas halógenas que podem dissipar uma maior quantidade de calor. Os dados são coletados e tratados a partir do programa SpectraSuite, da Ocean Optics, que permite obter além dos espectros de refletância, os dados colorimétricos (como o CIE L\*a\*b\*) a partir das medidas coletadas.

Mudanças de cor por vezes não perceptíveis ao olho humano podem ser detetadas numericamente, indicando diferenças nas coordenadas. A diferença total de cor ( $\Delta E$ ) no sistema CIE L\*a\*b\* é calculada através das diferenças em cada um dos três eixos, pela seguinte fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

Por ter sido elaborado no próprio Instituto de Física, foram tiradas medidas consecutivas dos mesmos pontos para avaliar a incerteza instrumental. Após obtenção das médias dos valores obtidos para L\*, a\* e b\* nestes pontos, fez-se o cálculo da razão entre a dispersão dos valores e as médias dos mesmos, obtendo-se a percentagem de variação para L\*, a\*, b\*. Como o  $\Delta E$  leva em consideração a dispersão dos parâmetros L\*a\*b\*, foi calculada a variação instrumental para o  $\Delta E$ , que é soma quadrática destas variações experimentais. A incerteza instrumental ficou em torno de 4% para o  $\Delta E$ .

#### *4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR)*

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica utilizada para identificar compostos (e a natureza de suas ligações) ou a composição química de materiais em estudo. Nesta análise observam-se as transições

vibracionais apresentadas pelas moléculas devido a absorção da radiação de um feixe de infravermelho pelos átomos ligados quimicamente e suas respectivas vibrações devido às ligações existentes. Esta técnica é amplamente utilizada para identificar ligações carbono, oxigênio, hidrogênio, etc., sejam estas ligações simples ou duplas. A medição das energias infravermelhas características (fotões) que correspondem a estas ligações resulta em um espectro. Com base em suas ligações químicas, cada molécula produz um espectro infravermelho único. O número específico e a posição das bandas de absorção para qualquer molécula são governados por seus graus de liberdade e seus grupos funcionais. Um padrão espectral, às vezes chamado de impressão digital, é usado para identificar um material desconhecido estudado (Derrick, Stulik & Landrick, 1999).

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo reflexão total atenuada (ATR – método que aumenta a sensibilidade do experimento) foi utilizado para a caracterização da película de emulsão acrílica, para caracterização dos géis e emulsões utilizados, assim como da sujidade aplicada, e para a possível detecção de resíduos após a limpeza. As análises foram realizadas com um equipamento portátil FTIR Alpha do fabricante Bruker®, com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . O módulo de Refletância Total Atenuada possui faixa espectral de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $600\text{cm}^{-1}$ . No processamento dos dados pode-se, através do software OPUS da Bruker®, utilizar diversas manipulações matemáticas aplicadas aos espectros para corrigir distorções espectrais.

#### **4.4 Envelhecimento artificial**

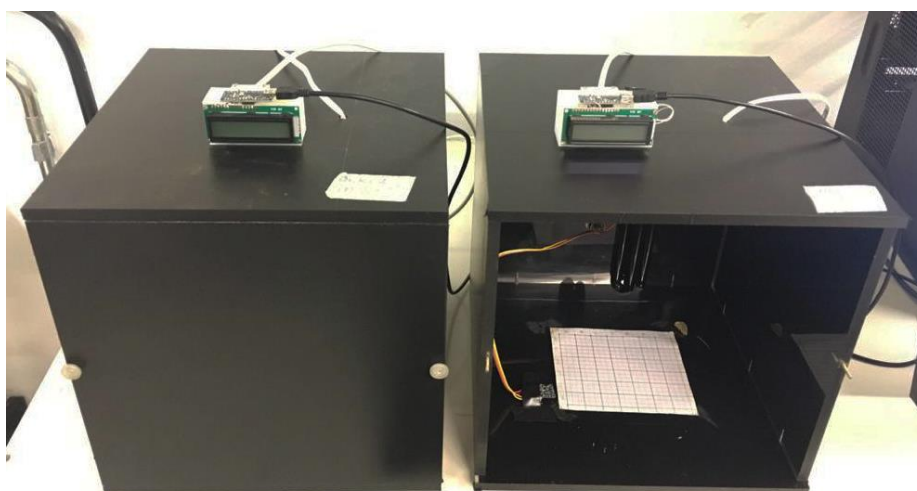
O uso de novos materiais, tanto em conservação e restauro como na produção artística, implica diretamente no processo de deterioração dos mesmos. Ainda que os avanços na ciência dos materiais tenham sido benéficos em termos de possibilidades e versatilidade, ainda existem lacunas em relação ao entendimento de sua composição e processos de deterioração em diferentes circunstâncias. As tintas acrílicas se encaixam nessa descrição, como material moderno amplamente utilizado a partir de meados do século XX.

É essencial então melhor compreender o comportamento e estabilidade dos materiais, assim como os efeitos a longo-prazo dos tratamentos de conservação e restauro. Em conservação e restauro, o envelhecimento artificial aparece como forma de simular o comportamento a longo prazo dos materiais, com variação de aspetos fotoquímicos, térmicos, de humidade, poluentes atmosféricos (Corteza *et al.*, 2014). No caso das emulsões acrílicas, a síntese do polímero em suspensão aquosa, para manter estabilidade e propriedades desejadas, requer uso de surfactantes, espessantes e estabilizantes, entre outros aditivos. O principal desafio é tentar prever o comportamento conjunto destes materiais e seus processos de degradação com o tempo, considerando que são materiais relativamente recentes.

O uso do envelhecimento artificial nesta pesquisa visa simular através de radiação UV possíveis interações entre os sistemas de limpeza e a película de tinta de modo a reproduzir mais fielmente a realidade, considerando que sua organização interna e solubilidade da película cromática se alteram com o passar dos anos. Ou seja, este processo tenciona acelerar reações químicas que estão envolvidas no processo de cura e envelhecimento da tinta e seus efeitos na morfologia da película. Nas últimas décadas, numerosas pesquisas têm sido feitas utilizando o envelhecimento artificial de tintas acrílicas. Isto porque, devido à sua recência, há poucas pinturas acrílicas naturalmente envelhecidas disponíveis para testes e experimentos (Tumosa & Mecklenburg, 2003). O envelhecimento artificial de tintas de emulsões acrílicas é abordado na literatura (Corteza, 2017; Tumosa & Mecklenburg, 2003) evidenciando que estas apresentam uma boa estabilidade à radiação UV.

Dentre os ensaios de envelhecimento comumente utilizados com tintas acrílicas estão o envelhecimento térmico e de luz. Para esta pesquisa foi utilizada uma câmara de envelhecimento por radiação ultravioleta, desenvolvida e construída no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP) (Aguero, 2017) (figura 13). A câmara de dimensões de 30 x 30 x 30 cm é feita de placas de acrílico de espessura de 1 cm pintadas de preto externamente. A câmara possui sistema de monitoramento das condições ambientais – temperatura e humidade relativa – com sensores no interior da caixa e no exterior. A câmara também possui no seu interior um luxímetro para medição da

iluminância<sup>18</sup>. Um display LCD permite o acompanhamento da temperatura, humidade relativa e iluminância em tempo real, e estas informações são transmitidas e armazenadas, por software específico, para o computador. O luxímetro no interior da caixa evidenciou que a iluminância das lâmpadas UV foi reduzindo aos poucos ao longo do período de exposição. Na ausência de um radiómetro não foi possível medir níveis de irradiância<sup>19</sup> UV nas amostras.



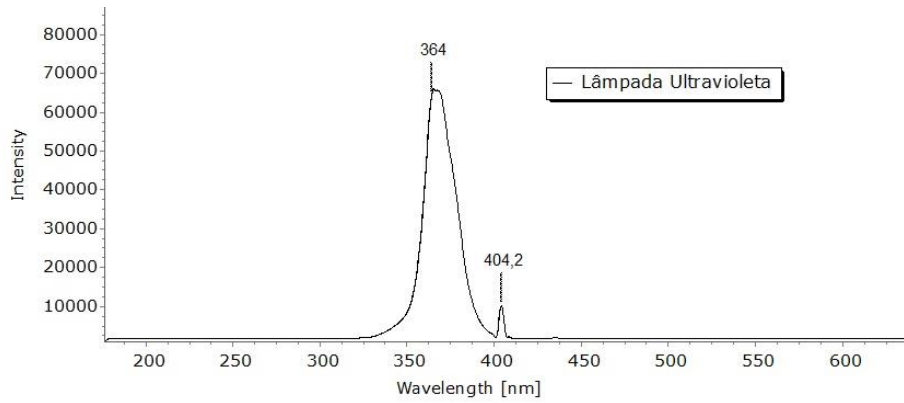
**Fig. 13 – Câmaras de envelhecimento produzidas no Instituto de Física de São Paulo (Aguero, 2017) ©.**

Cada painel com as amostras foi envelhecido separadamente, devido às dimensões das câmaras. Os painéis ficaram nas câmaras por 69 dias, o painel 1 na caixa 1 e o painel 2 na caixa 2. Os espectros das lâmpadas ultravioleta utilizadas (25W) nas câmaras foram obtidos com o espectrofotômetro USB2000 da Ocean Optics. Como mostra a figura 14, as lâmpadas têm seu pico mais intenso entre 330 e 400 nm, com o máximo em 364 nm, estando localizado na zona UVA<sup>20</sup>.

<sup>18</sup> Razão entre o fluxo luminoso que incide perpendicularmente numa superfície e a sua área.

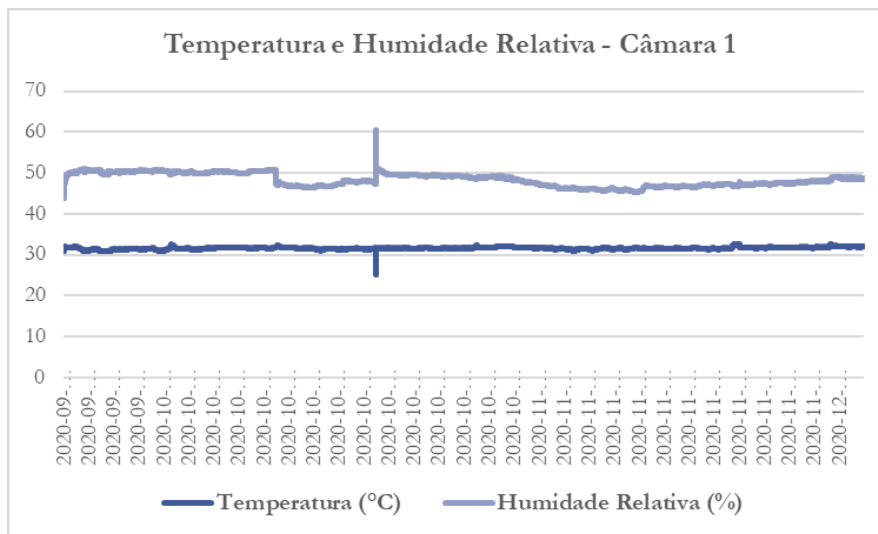
<sup>19</sup> Medida radiométrica usada para descrever a quantidade de radiação eletromagnética recebida por uma superfície por unidade de área.

<sup>20</sup> Zona do espectro compreendida entre 400 – 320 nm, também conhecida como luz negra. A radiação UVA compõe cerca de 90-95% do componente ultravioleta do espectro solar.

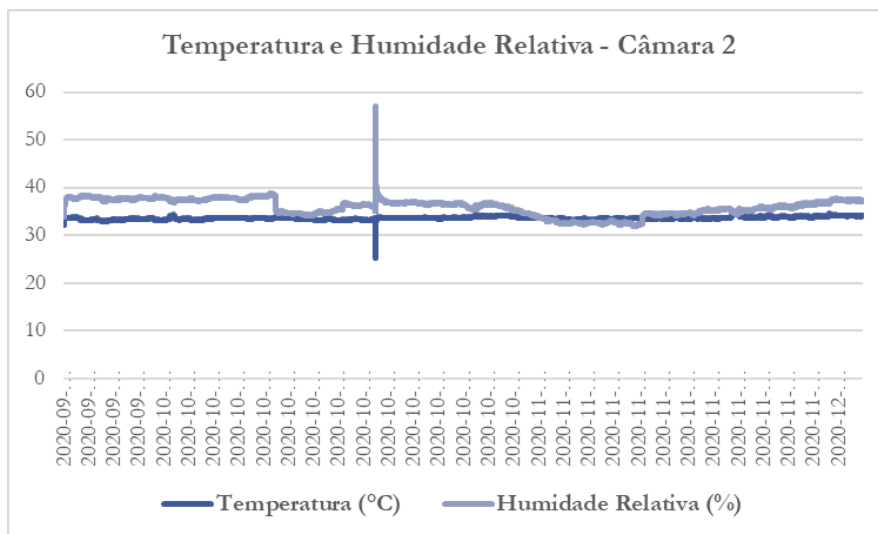


**Fig. 14 – Espectro de emissão das lâmpadas UV utilizadas na câmara de envelhecimento do IFUSP.**

As figuras 15 e 16 mostram os gráficos de temperatura e humidade relativa durante o período que as amostras estiveram dentro das câmaras. Os picos notados no dia 23/10/2020 referem-se à abertura da caixa para aplicação de sujidade nas amostras.



**Fig. 15 – Gráfico de temperatura e humidade relativa internas – câmara 1.**



**Fig. 16 – Gráfico de temperatura e umidade relativa internas – câmara 2.**

A tabela 3 abaixo indica os valores médios obtidos em cada câmara. Entende-se que a temperatura um pouco mais elevada e acima do Tg da tinta acrílica (10-15 °C) contribui para a adsorção das sujidades na tinta, dificultando a sua remoção. Percebeu-se que a temperatura interna das caixas estava condicionada às variações da temperatura externa, com flutuações diárias de décimos de graus Celsius, tornando os valores razoavelmente estáveis durante o período de exposição. Também se notou que a umidade relativa da câmara 2 ficou consideravelmente mais baixa do que a câmara 1 por todo o período expositivo. Este fato pode ser devido a uma descalibragem entre os medidores das duas câmaras.

	<b>Temperatura (T°C)</b>	<b>Umidade Relativa (HR%)</b>
<i>Câmara</i>	31,5	48,4
<i>Câmara</i>	33,5	36

**Tabela 3 – Valores das medidas médias de T e HR das caixas de envelhecimento durante período total de medidas de 69 dias.**

## 4.5 Sujidade artificial

A sujidade artificial foi produzida com base na literatura (Wolbers, 1992; Florio & Mersereau, 1955) com intenção de simular a natureza da sujidade depositada ao longo dos anos numa superfície policromada. Esta sujidade é de natureza complexa, composta por elementos orgânicos e inorgânicos, solúveis ou insolúveis em água, e esta composição pode variar dependendo do local onde está a obra. Para simular esta realidade, é necessário criar um modelo, tanto da superfície pictórica quanto da sujidade. Grande parte dos modelos de sujidade sintética/artificial propostos ao longo dos anos, de forma geral, apresentam os mesmos tipos de materiais em proporções similares (Wolbers, 1992). A presente sujidade foi adaptada aos materiais disponíveis, tendo como base os modelos de Wolbers e Florio & Mersereau (ver tabela 4).

<b>Componente</b>	<b>% (w/w)</b>
Óxido de ferro	0,2%
Negro de fumo	0,1%
Turfa	2,5%
Cimento	2%
Gelatina	1,2%
Amido solúvel	1,2%
Azeite de oliva	1,2%
Óleo Mineral	2%
Isooctano	89,6%

**Tabela 4 – Componentes e proporções utilizados na sujidade artificial.**

A mistura foi aplicada no dia 23/10/2020, quando as maquetes possuíam 4 semanas sob radiação UV dentro da câmara. Procurou-se aplicar a sujidade na metade do tempo total expositivo, para que a sujidade e superfície acrílica interagissem entre si também sob a radiação UV. Foram aplicadas duas camadas da mistura em cada amostra

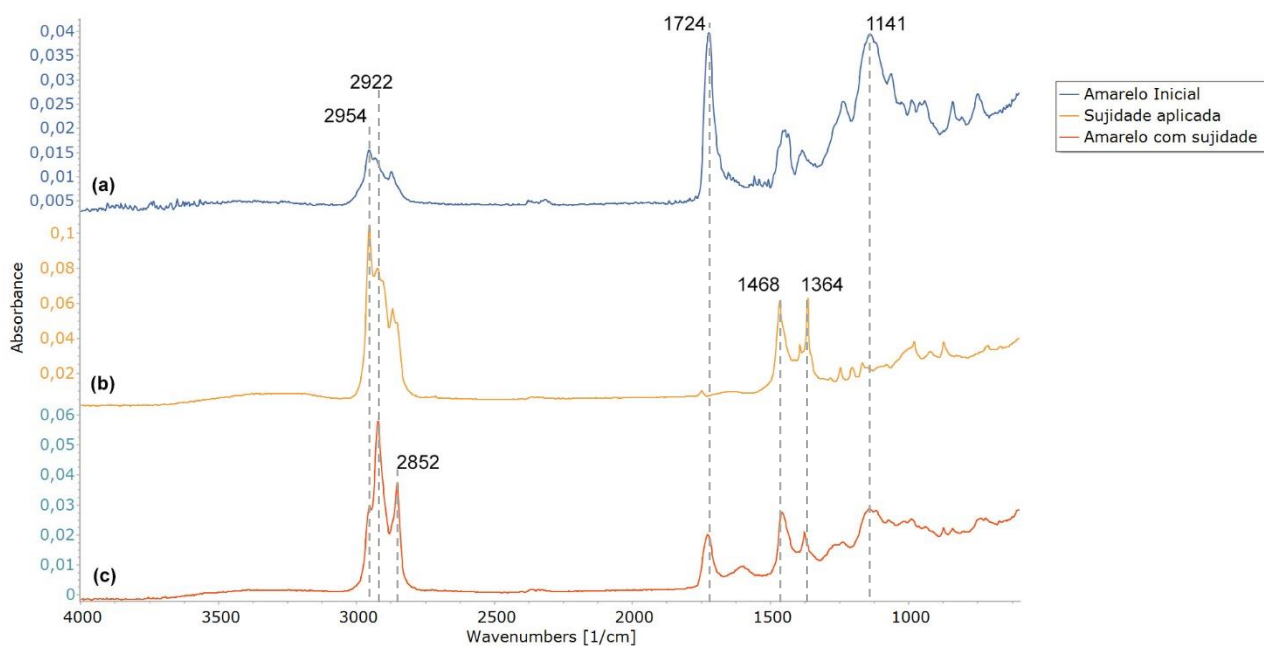
utilizando uma esponja de maquiagem. A escolha do isooctano enquanto meio para esta mistura baseia-se no seu caráter alifático, com baixo teor aromático e à sua baixa interação com a camada acrílica. A figura 17 a seguir evidêcia as telas após a aplicação da sujidade.



Fig. 17 – Maquetes de amostras de tintas - Painéis 1 e 2 após aplicação de sujidade. ©Pedro Campos

Após aplicação da sujidade, as maquetes retornaram para a câmara UV por mais 41 dias, para simular uma interação entre a sujidade depositada e a superfície cromática. Foram então feitas leituras ATR-FTIR da sujidade e das amostras sujas, para, em comparação aos espectros iniciais (sem sujidade), identificar picos próprios da sujidade aplicada. Exemplo dos espectros ATR-FTIR obtidos é mostrado na figura 18 abaixo.

Pode-se identificar na amostra após a aplicação de sujidade (c), a presença de picos característicos da sujidade em 2954  $\text{cm}^{-1}$ , 2922  $\text{cm}^{-1}$ , 1468  $\text{cm}^{-1}$  e 1364  $\text{cm}^{-1}$ . O pico de 1724  $\text{cm}^{-1}$  característico do espectro da tinta acrílica antes da aplicação da sujidade foi atenuado após aplicação da sujidade, assim com os picos compreendidos entre 600-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Maior detalhamento acerca da interpretação do espectro FTIR das tintas acrílicas é dado no capítulo 5.



**Fig. 18 – Espectros ATR-FTIR da amostra amarela A1: (a) amostra antes da aplicação da sujidade, (b) sujidade e (c) amostra com sujidade.**

## 4.6 Testes de limpeza

Foram utilizados 12 sistemas de limpeza diferentes que se encontram listados, com as respectivas formulações, na tabela 5. Todos os géis e emulsões foram preparados com água ajustadas para o pH 6, utilizando as receitas propostas por Stavroudis e com

auxílio de um medidor de pH. A escolha deste pH foi em função de minimizar os efeitos de inchamento da camada pictórica. Isto porque, de acordo com Stavroudis & Doherty (2013), as tintas acrílicas possuem ácidos poliacrílicos adicionados como espessantes em sua formulação. As tintas são formuladas para terem (no tubo) um pH 9,5, assegurando que os grupos ácidos do ácido poliacrílico estejam deprotonados. Após a secagem da tinta, o ácido poliacrílico endurece, mas mantém o potencial de responder ao pH de uma solução aquosa. Em meio alcalino, ou até mesmo neutro, o polímero irá ser hidratado e inchado, alterando a superfície de tinta. Em pHs mais baixos, como entre 5-6, os grupos ácidos das moléculas de ácido poliacrílico irão permanecer em seu estado ácido menos solúvel e serão menos afetadas por um sistema aquoso.

Sistema de limpeza	Gel/Emulsão % (w/v)
A1	Agar 3% (rígido)
A2	Agar 3% (fluido)
A3	Agar 4% (fluido) com 1% citrato de triamônio e 10% etanol
G1	Goma gelana 3%
G2	Goma gelana 3% com 1% citrato de triamônio
G3	Goma gelana 3% com 10% etanol
X1	Goma xantana 2%
X2	Goma xantana 2% com 20% <i>white spirit</i>
X3	Goma xantana 2% com 1% Ecosurf EH-6
P1	Pemulen® TR-2 1% com 1,5% TEA
P2	Pemulen® TR-2 1% com 1,5% TEA, 20% isopropanol e 30% <i>white spirit</i>
P3	Pemulen® TR-2 1% com 1,5% TEA e 1,5% EDTA

**Tabela 5 – Nomenclatura e formulações dos géis e emulsões testados.**

Dentre os painéis 1 e 2 foram estipuladas algumas variáveis no momento de limpeza, nomeadamente método e tempo de aplicação e método de remoção de resíduos. Na tabela 6 estão indicados detalhes relativos ao tempo de aplicação e método de remoção de resíduos para cada técnica, em ambos os painéis.

Sistema	Tempo de aplicação		Remoção de resíduos	
	<i>Painel 1</i>	<i>Painel 2</i>	<i>Painel 1</i>	<i>Painel 2</i>
A1	5 min	15 min (com papel japonês intermediário)	<i>swab</i> seco	esponja
A2	10 min	15 min	<i>swab</i> seco	esponja
A3	5 min	15 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	<i>Swab</i> seco
G1	10 min	20 min	<i>swab</i> seco	esponja
G2	10 min	20 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	esponja
G3	10 min	20 min	<i>swab</i> seco	esponja
X1	3 min	6 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido
X2	3 min	6 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido
X3	3 min	6 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido
P1	3 min	6 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	<i>swab</i> humedecido e <i>swab</i> com <i>white spirit</i>
P2	3 min	6 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	<i>swab</i> humedecido e <i>swab</i> com <i>white spirit</i>
P3	3 min	6 min	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido	<i>swab</i> seco e <i>swab</i> humedecido

Tabela 6 – Tempo de aplicação e métodos de remoção de resíduos utilizados nos painéis 1 e

2.

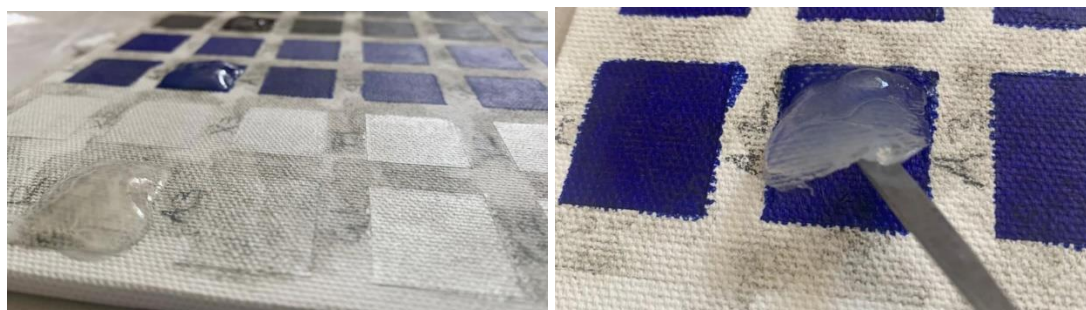
A goma xantana e Pemulen® foram aplicadas com uso de um pincel. Os géis rígidos de agar e goma gelana foram feitos em formas de silicone e aplicados sobre as amostras (figuras 19 e 20). O agar fluído foi aplicado com pincel (figuras 21 e 22).

Foi também utilizado um papel japonês (12 g/m<sup>2</sup>) intermediário entre gel e superfície na amostra A1, painel 2. O objetivo foi perceber se este diminui as hipóteses de permanência de resíduos do gel, em comparação a uma aplicação direta sobre a superfície pictórica, e auxiliar no controle da liberação de água para a amostra.

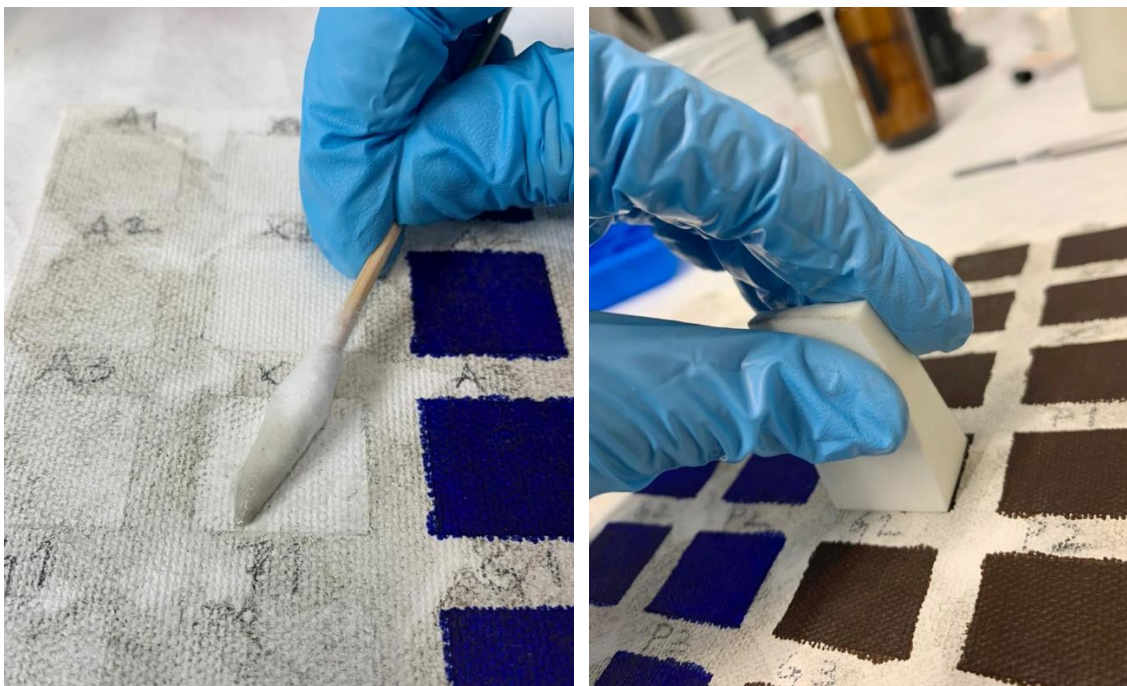
A remoção de resíduos da superfície com swab, inicialmente seco e depois humedecido, e também com a esponja, teve como propósito perceber os prós e os contras na aplicação de cada um, tais como a melhor eficácia na remoção completa e no próprio comportamento da limpeza mecânica da esponja (figuras 23 e 24).



**Figs. 19 e 20 – 19: Géis de agar rígido preparados em forma de silicone/ 20: amostras dos géis e emulsões em frascos para análises.**



**Figs. 21 e 22 – Aplicação e remoção de agar fluído.**



**Figs. 23 e 24 – Processo de remoção de resíduos com *swab* e com esponja.**

As emulsões O/A (neste caso, *white spirit* em água), como o caso das receitas X2 e P2, ficaram esbranquiçadas devido às gotículas de óleo emulsificadas, que possuem um índice de refração da luz incidente distinto (figura 25).



**Figs. 25 e 26 – 25: Processo de preparação de emulsão de goma xantana e *white spirit*/26: gel de Pemulen® TR-2.**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir de observações e análises antes, durante e após a limpeza das amostras. A tabela 7 apresenta uma esquematização dos materiais e metodologia utilizados.

Materiais de limpeza (ver formulações na tabela 5)		Tintas/Pigmentos	Variáveis entre painéis	Aspetos analisados
Agar	A1	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Branco de titânio</li> <li>○ Amarelo de cádmio</li> <li>○ Terra de sombra queimada</li> <li>○ Azul ultramarino</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Tempo de aplicação</li> <li>○ Método de remoção de resíduos</li> <li>○ Papel japonês intermediário</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Eficácia de limpeza</li> <li>○ Remoção de pigmento</li> <li>○ Alterações de cor</li> <li>○ Presença de resíduos</li> </ul>
	A2			
	A3			
Goma Gelana	G1			
	G2			
	G3			
Goma xantana	X1			
	X2			
	X3			
Pemulen® TR-2	P1			
	P2			
	P3			

Tabela 7 – Materiais e metodologia utilizados.

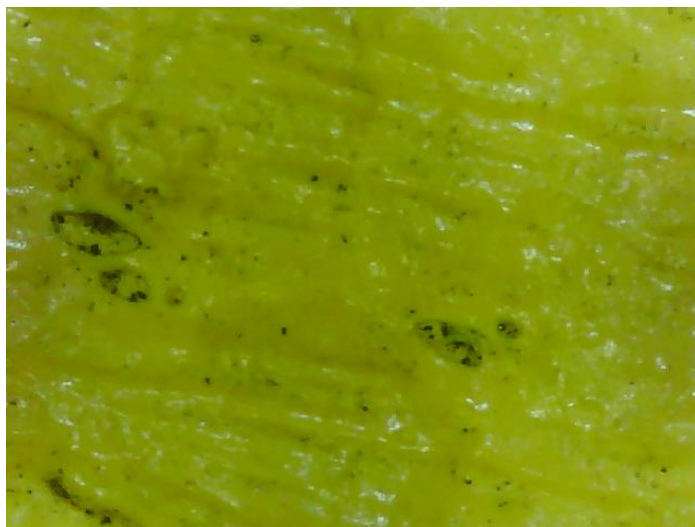
### 5.1 Registo fotográfico e microscopia digital

As imagens apresentadas nas tabelas 8 a 13 mostram o registo fotográfico dos dois painéis de amostras nas três fases: sem sujidade, com sujidade, após limpeza, realizados com a câmara fotográfica em luz visível (tabelas 8 – 11), assim como registo fotográfico com microscópio digital Dino Lite com sujidade e após limpeza (tabelas 12 e 13). As imagens com o Dino Lite são exemplificadas somente nas cores amarelo de cádmio e branco de titânio devido à melhor visibilidade resultante nas imagens geradas, que nas cores mais escuras, terra de sombra queimada e azul ultramarino, ficaram com detalhes pouco discerníveis.

De acordo com a análise visual dos resultados de limpeza e tendo como referência de comparação o conjunto de amostras de controle, verificou-se que:

- Os melhores resultados na remoção de sujidades foram obtidos com o Pemulen® e a goma xantana;
- Os géis rígidos apresentaram visualmente um desempenho de limpeza menos eficaz. Esta avaliação foi feita com base no aspeto da saturação da cor e na presença de sujidades em cada amostra, assim como uma comparação visual com o referido grupo de controle;
- Os emulsificantes foram mais eficazes que os géis rígidos. No entanto, como consequência desta maior ação emulsificante e de limpeza, a goma xantana e o Pemulen® também apresentaram maior sensibilização da tinta e remoção do pigmento;
- O uso da esponja posteriormente aos géis rígidos mostrou um aumento da eficácia de limpeza para estas metodologias. Esta diferença é bem perceptível entre os painéis 1 e 2 para as amostras de agar e goma gelana.
- O uso do papel japonês entre gel e superfície na amostra A1 do painel 2 mostrou grande diferença de limpeza quando comparado ao painel 1, apresentando maior controle da difusão da água, o que permite maior tempo de contato.

Com a utilização do microscópio ótico foi possível perceber a existência de pequenos orifícios originados durante o processo de formação da película, que são propensos à retenção de sujidades e são zonas de difícil limpeza (figura 27). Situação similar ocorre com texturas formadas na película devido aos relevos das pinceladas.



**Fig. 27 – Pormenor de amostra limpa com goma gelana – orifícios retiveram sujidades.**

		Inicial	4 semanas de UV	Com sujidade - painel 1	Com sujidade - painel 2	Após limpeza - painel 1	Após limpeza - painel 2	
		<b>Amarelo de cádmio</b>		A1				
A2								
A3								
G1								
G2								
G3								
X1								
X2								
X3								
P1								
P2								
P3								

Tabela 8 – Registo fotográfico das etapas do processo – Amarelo de cádmio

		Inicial	4 semanas de UV	Com sujidade - painel 1	Com sujidade - painel 2	Após limpeza - painel 1	Após limpeza - painel 2
		Branco de titânio					
A1							
A2							
A3							
G1							
G2							
G3							
X1							
X2							
X3							
P1							
P2							
P3							

Tabela 9 – Registo fotográfico das etapas do processo – Branco de titânio



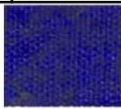
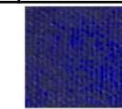


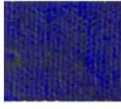
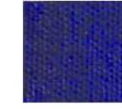
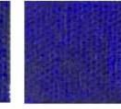
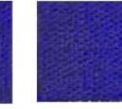



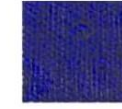
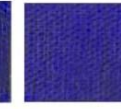
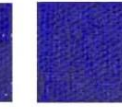



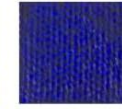
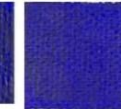
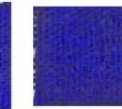



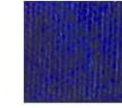
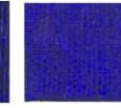
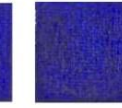



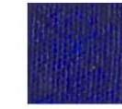
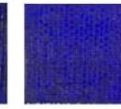
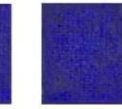

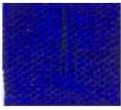
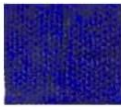
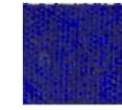
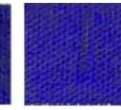
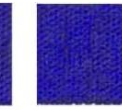


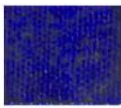
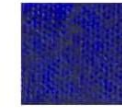
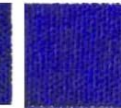
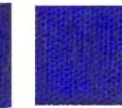

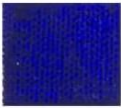
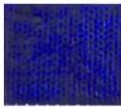
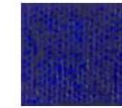
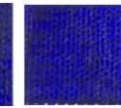
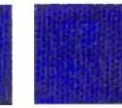


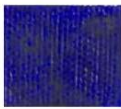
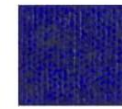
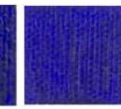
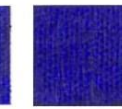



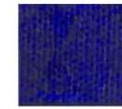
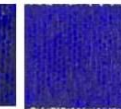
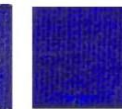



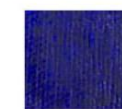
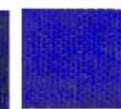
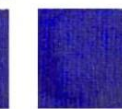
		Inicial	4 semanas de UV	Com sujidade - painel 1	Com sujidade - painel 2	Após limpeza - painel 1	Após limpeza - painel 2
		Azul ultramar	A1				
A2							
A3							
G1							
G2							
G3							
X1							
X2							
X3							
P1							
P2							
P3							

Tabela 10 – Registo fotográfico das etapas do processo – Azul ultramarino








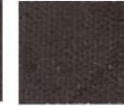









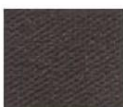











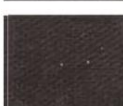



































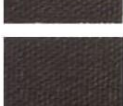




		Inicial	4 semanas de UV	Com sujidade - painel 1	Com sujidade - painel 2	Após limpeza - painel 1	Após limpeza - painel 2
		Sombra queimada	A1				
A2							
A3							
G1							
G2							
G3							
X1							
X2							
X3							
P1							
P2							
P3							

Tabela 11 – Registo fotográfico das etapas do processo – Terra de sombra queimada


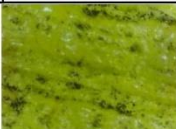

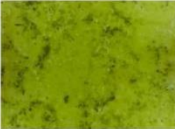























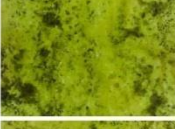



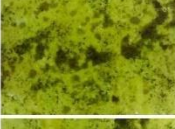

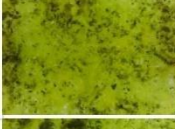



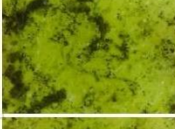

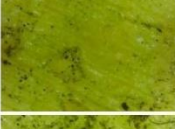







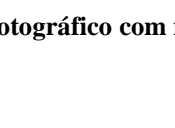
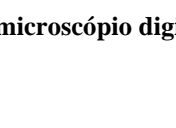

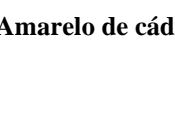
		Com sujidade - painel 1	Após limpeza - painel 1	Com sujidade - painel 2	Após limpeza - painel 2	
		<b>Amarelo de cádmio</b>				
A1						
A2						
A3						
G1						
G2						
G3						
X1						
X2						
X3						
P1						
P2						
P3						

Tabela 12 – Registo fotográfico com microscópio digital Dino-Lite – Amarelo de cádmio














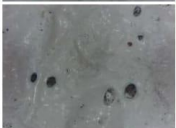



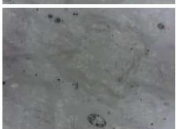





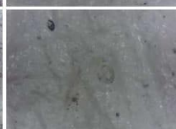

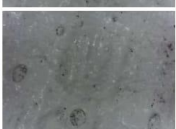

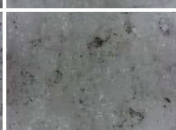



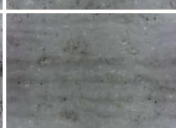

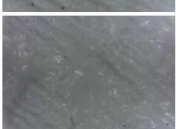

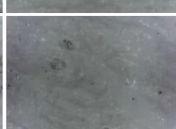












		Com sujidade - painel 1	Após limpeza - painel 1	Com sujidade - painel 2	Após limpeza - painel 2
<b>Branco de titânio</b>	A1				
	A2				
	A3				
	G1				
	G2				
	G3				
	X1				
	X2				
	X3				
	P1				
	P2				
	P3				

Tabela 13 – Registo fotográfico com microscópio digital Dino-Lite – Branco de titânio

Dos materiais selecionados e testados, a goma xantana e o Pemulen® alcançaram bons resultados na remoção de sujidades das reentrâncias da tinta, por se adaptarem mais facilmente a superfícies irregulares. No entanto, estas irregularidades podem também reter em maior nível resíduos destes sistemas gelificados.

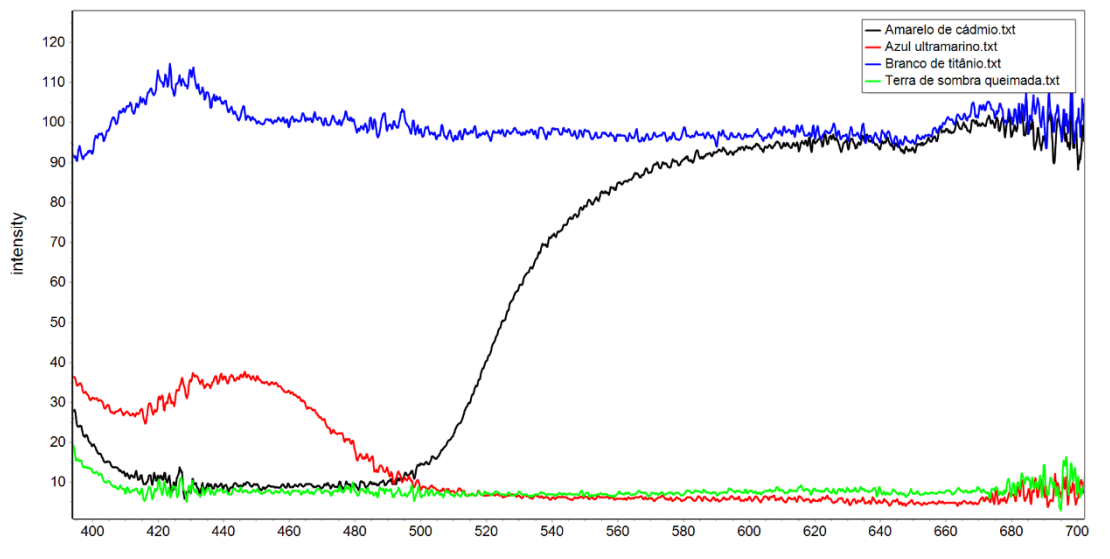
Paralelamente, os géis rígidos não se adaptam tão bem às irregularidades. A aplicação do agar na forma fluída mostra-se como uma boa alternativa para limpeza de relevos e sulcos utilizando estes materiais, pois ele aplicado antes de se gelificar consegue se adaptar às irregularidades da superfície.

Observou-se nas amostras limpas de branco de titânio uma pequena alteração de cor indicando certo amarelecimento das mesmas em comparação ao seu estado inicial e ao grupo controle, provavelmente em função da natureza dos ingredientes da sujidade aplicada, o que não foi completamente revertido com a limpeza e de mais fácil identificação na cor branca.

Enquanto os géis emulsificantes apresentaram melhor remoção de sujidades, os testes evidenciaram que adaptações podem ser feitas aos métodos de aplicação de géis rígidos para se obter uma melhor eficácia de limpeza dos mesmos, com maior controle sob a ação e difusão de água.

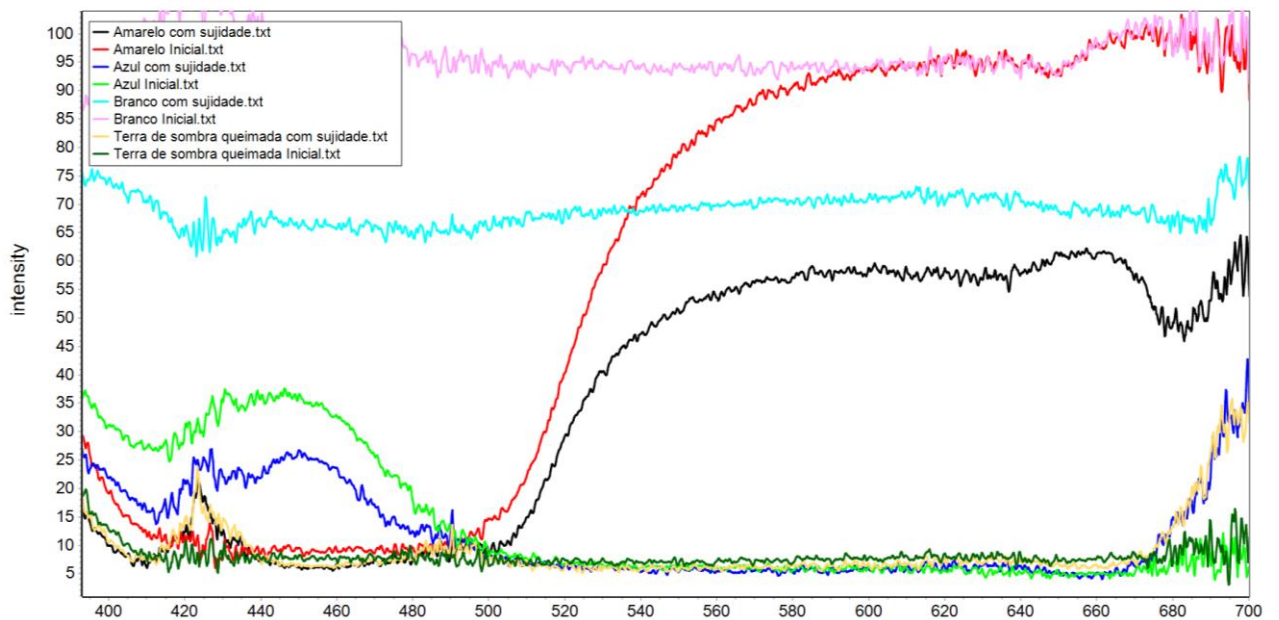
## **5.2 Medidas da Espectroscopia de Refletância por Fibra Ótica (FORS) e Espectrofotometria**

O uso de um equipamento FORS com espectrofotômetro permitiu a obtenção dos espectros das cores e também dos valores CIE  $L^*a^*b^*$ . Os espectros FORS obtidos permitem a comparação dos espectros iniciais das amostras com os mesmos após a limpeza. O cálculo da diferença total de cor ( $\Delta E$ ) entre as amostras iniciais e as amostras após a limpeza avalia de forma quantitativa as metodologias de limpeza que tiveram um resultado colorimétrico mais próximo do inicial. Na figura 28 vemos os espectros FORS iniciais das cores trabalhadas. A partir deste, é possível fazer comparações com cada resultado de limpeza obtido. Percebe-se também que a baixa refletância do pigmento de terra de sombra queimada pode ter prejudicado as medidas de variações para as amostras desta cor.



**Fig. 28 – Espectros FORS obtidos para as cores amarelo de cádmio, azul ultramarino, branco de titânio, terra de sombra queimada – Tintas Liquitex®.**

Na figura 29 percebemos também a influência da aplicação de sujidade no espectro de refletância das cores.



**Fig. 29 – Espectros FORS obtidos das tintas analisadas antes e após a aplicação de sujidade.**

As tabelas 15-18 apresentam os valores da diferença total de cor ( $\Delta E$ ) para cada material testado. No anexo II, é possível encontrar todos os valores CIE L\*a\*b\* obtidos durante o processo. Foi calculado o  $\Delta E$  entre a medida inicial, sem sujidades, e a medida após limpeza. Neste caso, o menor  $\Delta E$  representa a menor variação colorimétrica e, portanto, melhor desempenho de limpeza. Ambos os painéis receberam os mesmos tratamentos de limpeza, com variáveis de tempo, aplicação e método de remoção de resíduos. A tabela 14 apresenta o critério Hardeberg para a interpretação prática do  $\Delta E$  medindo a diferença colorimétrica entre duas cores. Nas tabelas 15-18, esse critério é aplicado de acordo com as cores abaixo demonstradas.

$\Delta E$	Effect
<3	Hardly perceptible
3<6	Perceptible, but acceptable
>6	Not acceptable

**Tabela 14 - Critério Hardeberg para a interpretação prática do  $\Delta E$  medindo a diferença colorimétrica entre duas cores (Hardeberg, 1999).**

		$\Delta E$		$\Delta E$	
		Painel 1	Dispersão	Painel 2	Dispersão
<i>Amarelo de cádmio</i>	A1	12,6	0,5	9,2	0,37
	A2	4,7	0,19	5	0,2
	A3	6,4	0,26	4,9	0,2
	X1	2,1	0,08	3,7	0,15
	X2	1,9	0,08	1,1	0,04
	X3	2,8	0,11	2,5	0,1
	G1	7,1	0,28	2,7	0,11
	G2	8,9	0,36	3	0,12
	G3	4,5	0,18	3,7	0,15
	P1	2,7	0,11	2,6	0,1
	P2	4,6	0,18	2,1	0,08
	P3	4	0,16	4,6	0,18

**Tabela 15 – Valores  $\Delta E$  obtidos - CIE L\*a\*b\* - Amarelo de cádmio.**

		$\Delta E$		$\Delta E$	
		Painel 1	Dispersão	Painel 2	Dispersão
<i>Azul ultramarino</i>	A1	18,4	0,74	11	0,44
	A2	13,8	0,55	16,9	0,68
	A3	16,2	0,65	15,4	0,62
	X1	7,3	0,29	6,9	0,28
	X2	8,4	0,34	8,5	0,34
	X3	5,9	0,24	6,3	0,25
	G1	1,1	0,04	5,2	0,21
	G2	15,3	0,61	19,5	0,78
	G3	20,8	0,83	19,8	0,79
	P1	4,2	0,17	4,6	0,18
	P2	1,9	0,08	2,7	0,11
	P3	9,7	0,39	3,9	0,16

**Tabela 16 – Valores  $\Delta E$  obtidos - CIE L\*a\*b\* - Azul ultramarino.**

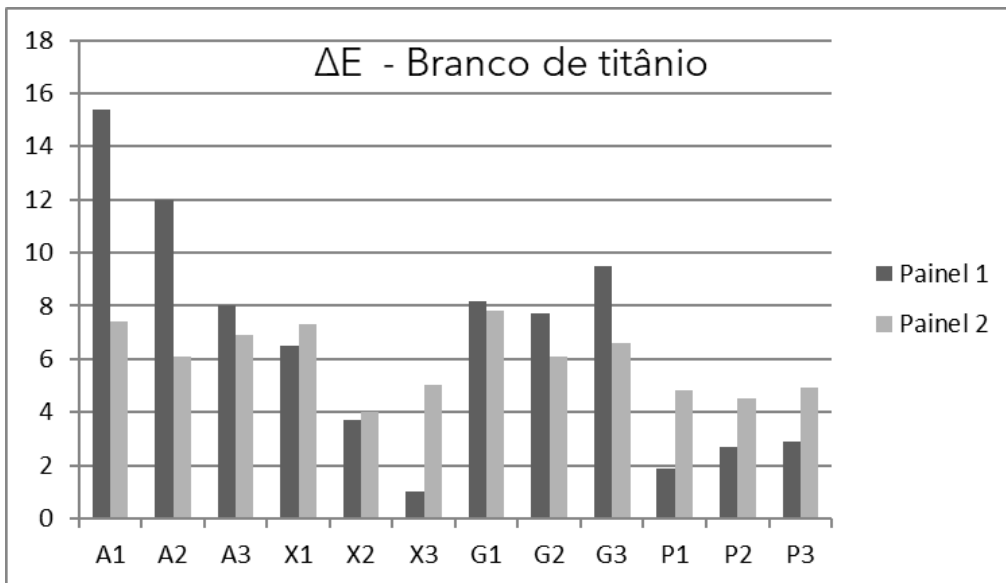
		$\Delta E$		$\Delta E$	
		Painel 1	Dispersão	Painel 2	Dispersão
<i>Branco de titânio</i>	A1	15,4	0,62	7,4	0,3
	A2	12	0,48	6,1	0,24
	A3	8	0,32	6,9	0,28
	X1	6,5	0,26	7,3	0,29
	X2	3,7	0,15	4	0,16
	X3	1	0,04	5	0,2
	G1	8,2	0,33	7,8	0,31
	G2	7,7	0,31	6,1	0,24
	G3	9,5	0,38	6,6	0,26
	P1	1,9	0,08	4,8	0,19
	P2	2,7	0,11	4,5	0,18
	P3	2,9	0,12	4,9	0,2

**Tabela 17 – Valores  $\Delta E$  obtidos - CIE L\*a\*b\* - Branco de titânio.**

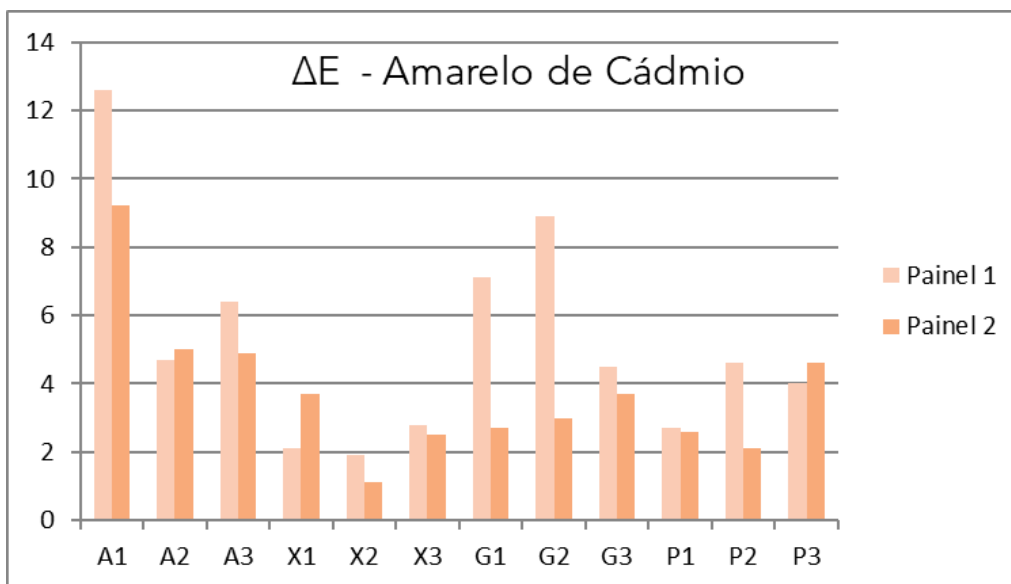
		$\Delta E$		$\Delta E$	
		Painel 1	Dispersão	Painel 2	Dispersão
<i>Terra de sombra queimada</i>	A1	3,7	0,15	4,5	0,18
	A2	3,6	0,14	5,3	0,21
	A3	3,9	0,16	3,7	0,15
	X1	2,4	0,1	3,9	0,16
	X2	1,5	0,06	2,7	0,11
	X3	4,5	0,18	4	0,16
	G1	1,9	0,08	5	0,2
	G2	2,6	0,1	3,4	0,14
	G3	3,1	0,12	5,1	0,2
	P1	1	0,04	5,5	0,22
	P2	3,4	0,14	4,8	0,19
	P3	3	0,12	5,1	0,2

**Tabela 18 – Valores  $\Delta E$  obtidos - CIE L\*a\*b\* - Terra de sombra queimada.**

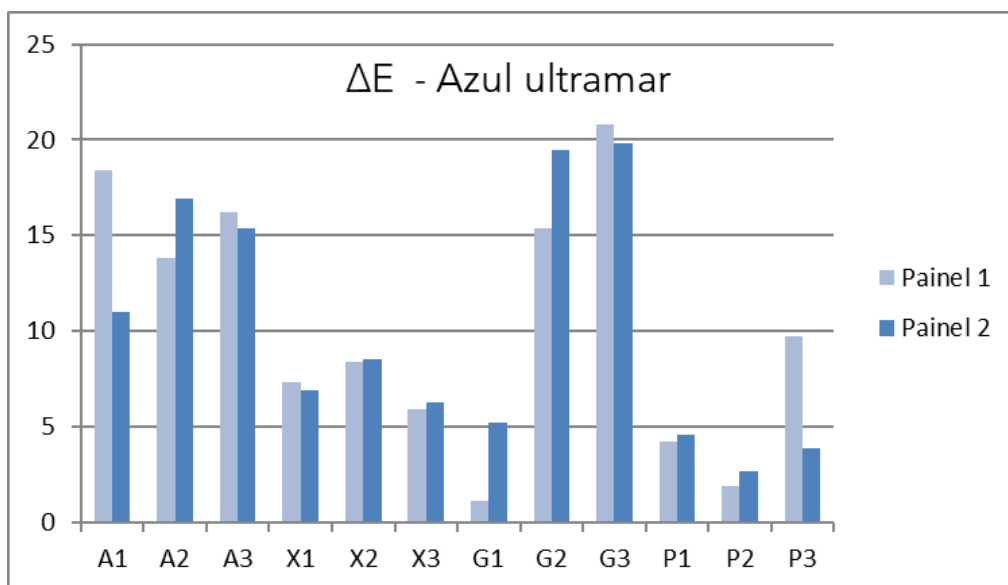
Os gráficos nas figuras 30 a 33 melhoram a visualização dos resultados obtidos em termos de variação colorimétrica e comparação entre os painéis 1 e 2. Os dados colorimétricos obtidos correspondem em parte à análise visual. Considerando-se todas as medidas realizadas, o Pemulen® foi o que gerou menor  $\Delta E$  nas amostras, seguido da goma xantana. Também se verifica que a maioria das amostras que receberam a remoção de resíduos com esponja no painel 2 (A1, A2, G1, G2, G3) apresentaram melhores desempenhos de limpeza do que no painel 1, indicando a ação da esponja também como mecanismo de limpeza.



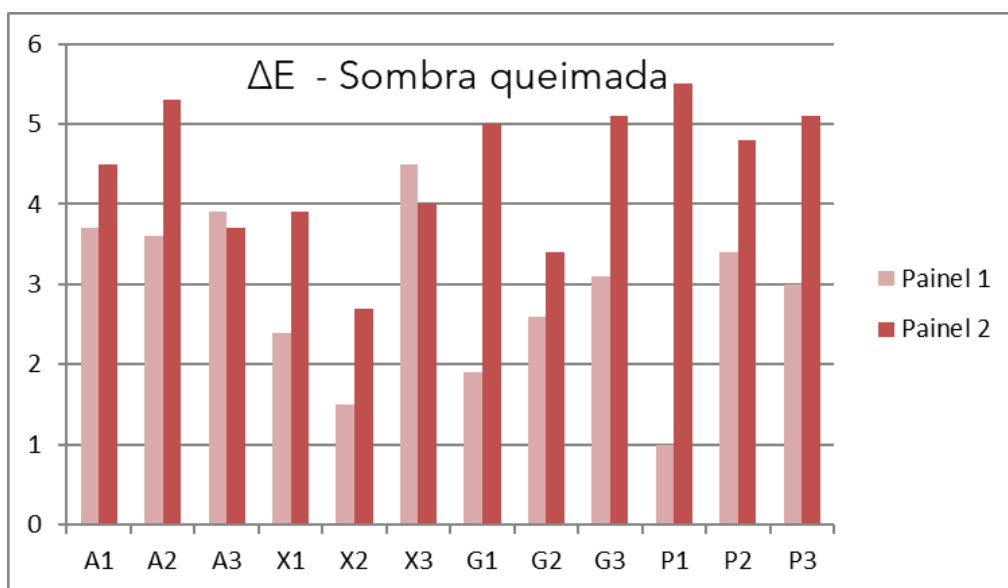
**Fig. 30 – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Branco de titânio.**



**Fig. 31 – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Amarelo de cádmio.**



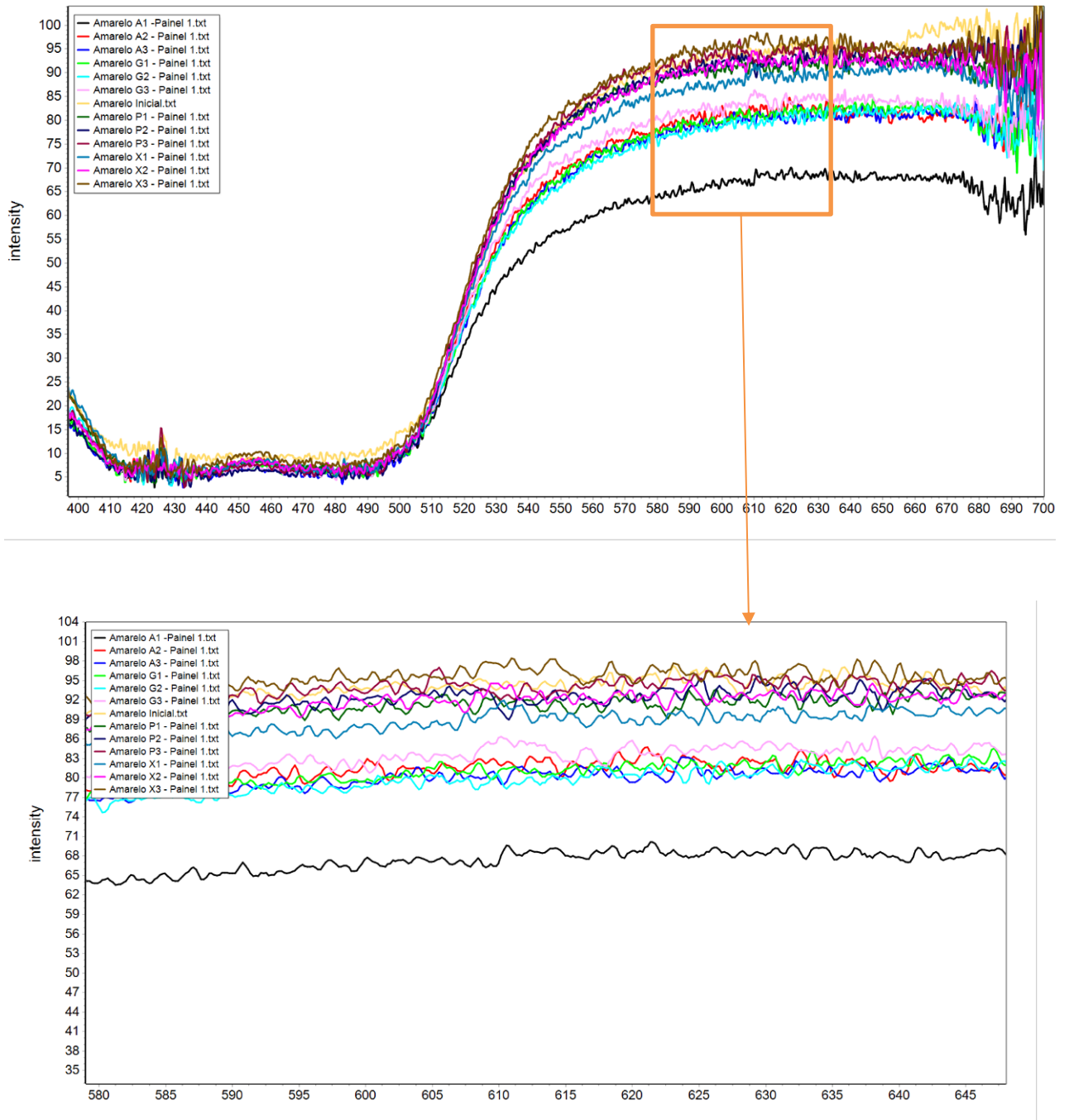
**Fig. 32 – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Azul ultramarino.**



**Fig. 33 – Gráfico comparativo dos valores  $\Delta E$  obtidos para os painéis 1 e 2 – Terra de sombra queimada.**

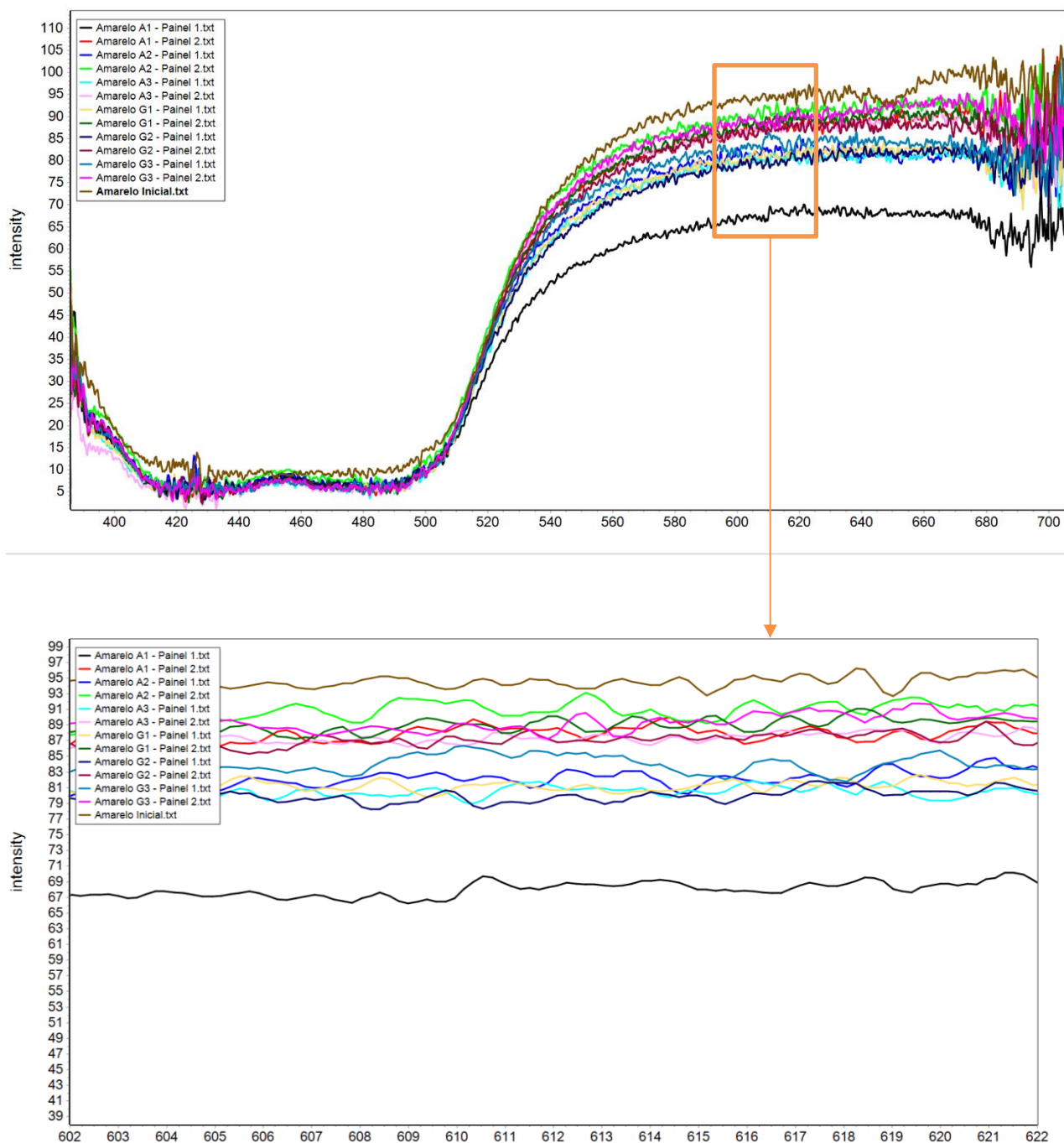
Os géis de base Pemulen® e goma xantana obtiveram menor  $\Delta E$ , quando comparado aos géis rígidos, indicando uma maior eficácia na remoção de sujidades. No gráfico referente ao amarelo de cádmio (figura 31), vemos que os resultados entre painel 1 e 2 para goma xantana e Pemulen®, cuja variável foi o tempo de aplicação entre os dois painéis, foram similares, não sendo possível atribuir um maior tempo de aplicação à

melhor eficácia de limpeza. Na figura 34, com espectros FORS referentes à limpeza do amarelo de cádmio no painel 1, vemos os espectros de refletância para as amostras após a limpeza, em comparação com o amarelo inicial. É possível visualizar que os espectros referentes ao Pemulen® e goma xantana obtiveram resultado visivelmente mais parecido ao amarelo inicial.



**Fig. 34 – Espectros FORS – amarelo de cádmio – painel 1: comparação de espectros após a limpeza em comparação ao espectro inicial.**

Já no gráfico referente ao branco de titânio (figura 30), vemos que para os géis rígidos de agar e goma gelana, o desempenho de limpeza foi melhor no painel 2. Vemos então que as diferenças entre painel 1 e 2 são mais discrepantes para os géis rígidos. Na figura 35 abaixo estão os espectros FORS dos géis rígidos comparados entre si nos painéis 1 e 2 para a limpeza do amarelo de cádmio. Novamente é perceptível que em todos os casos, os espectros referentes ao painel 2 foram mais similares ao espectro do amarelo inicial, o que se atribui a uma melhor ação mecânica proporcionada pela esponja. Enquanto os géis de Pemulen® e goma xantana possuem uma ação mecânica no momento da aplicação, o mesmo não ocorre com os géis rígidos. Desta forma, pode-se dizer que enquanto os géis rígidos têm maior controle de difusão da água, estes necessitam de uma ação mecânica posterior que remova a sujidade que foi sensibilizada no processo.



**Fig. 35 – Espectros FORS: comparação de desempenho entre os géis de agar e goma gelana entre os painéis 1 e 2.**

Os resultados obtidos com os espectros de refletância e valores CIE  $L^*a^*b^*$  após a limpeza corresponde em linhas gerais aos efeitos observados visualmente. Com base nos dados obtidos é importante realçar que é preciso ter em consideração que há vários fatores a influenciar a interpretação dos resultados tais como a heterogeneidade da

limpeza (influência do ponto medido que não necessariamente representa a totalidade da amostra) e que a observação à vista desarmada é um método de análise qualitativo.

### 5.3 Remoção de pigmento

A remoção de pigmento foi avaliada no momento de remoção dos géis/emulsões e dos resíduos dos mesmos, ou seja, a presença de pigmento no *swab* ou esponja. Dentre as conclusões gerais das observações, ficou clara a maior sensibilidade das amostras de tinta de terra de sombra queimada e azul ultramarino, nas quais se observou maior e mais frequente remoção de pigmento. Também se percebeu que os emulsificantes (goma xantana e Pemulen®) sensibilizaram mais a camada pictórica, resultando numa maior remoção de pigmento (e possivelmente de aglutinante). Ainda que alguns géis físicos também tenham causado alguma sensibilização do pigmento, o fenómeno ocorreu em maior intensidade com a goma xantana e Pemulen®.

A remoção de resíduos com *swab* seco propõe-se a remover resíduos do gel/emulsão mecanicamente, enquanto a remoção de resíduos com *swab* embebido em água/*white spirit* visa remover resíduos solubilizando-os. A remoção de resíduos com esponja mostrou-se a mais eficaz por não ter causado uma remoção visível de pigmento em nenhuma das amostras, além de ter também uma ação de limpeza mecânica por si só.

Seguem-se na tabela 19 as observações realizadas durante o processo de limpeza da superfície, com menção à sensibilidade dos pigmentos a cada um dos géis empregues. Para referências dos componentes de cada receita, ou detalhes sobre a remoção de resíduos/tempo de aplicação, consultar as tabelas 5 e 6.

AGAR	GOMA XANTANA	PEMULEN®	GOMA GELANA
<p><b>A1</b> - O gel de agar rígido foi aplicado no primeiro painel diretamente sobre a amostra e no segundo painel com um papel japonês intermediário entre gel e substrato. Houve pequena remoção de pigmento somente no painel 1, ainda que com menor tempo de contato (5 min), o que pode ser um indicativo da ação do papel japonês na menor difusão de água no substrato e consequente menor sensibilização da tinta. Além disso, com o papel japonês (e maior tempo de contato) houve maior eficácia de limpeza.</p>	<p><b>X1</b> - A goma xantana, ainda que com aplicação em menor tempo em relação aos géis de agar e goma gelana, mostrou causar uma maior remoção de pigmento (e de sujidade). Ambos os painéis tiveram os pigmentos terra de sombra queimada e azul sensibilizados na remoção de resíduos com água.</p>	<p><b>P1</b> - A remoção de resíduos com <i>swab</i> humedecido causou remoção dos pigmentos terra de sombra queimada e azul. O <i>swab</i> com <i>white spirit</i> não causou remoção aparente de pigmento (painel 2).</p>	<p><b>G1</b> - Este gel resultou em pouca remoção da sujidade, aparentando ter tido pouca liberação de água. O pigmento terra de sombra queimada teve leve remoção na remoção de resíduos com <i>swab</i> seco. Na remoção de resíduos com esponja, não houve remoção.</p>
<p><b>A2</b> - O gel de agar aplicado na forma fluída adequou-se conforme a textura do suporte, ficando carimbado com a trama. Após sua remoção, percebeu-se que o gel absorveu grande quantidade de sujidade para si o que não ficou tão evidente no agar aplicado rígido. No painel 1 foi feita remoção de resíduos com o <i>swab</i> seco e no painel 2, com a esponja. Nenhum dos dois apresentou remoção visível do pigmento.</p>	<p><b>X2</b> - Foram sensibilizados os pigmentos terra de sombra queimada e azul no <i>swab</i> com água, tendo sido a remoção mais intensa no painel 2, com maior tempo de contato.</p>	<p><b>P2</b> - Ocorreu a remoção de pigmento nas tintas terra de sombra queimada, azul e amarelo, tanto no <i>swab</i> seco quanto humedecido. O <i>white spirit</i> não causou remoção de pigmento (painel 2).</p>	<p><b>G2</b> - Sensibilizou levemente o pigmento terra de sombra queimada e azul na remoção de resíduos com <i>swab</i>. A remoção de resíduos com água, ainda que auxiliie no processo de limpeza, não torna esta limpeza tão eficaz quanto as emulsões. A remoção de resíduos com esponja não removeu pigmento.</p>
<p><b>A3</b> - O gel de agar com citrato de triamónio e etanol foi aplicado na forma sol. O <i>swab</i> seco não removeu pigmentos, mas em seguida o <i>swab</i> com água removeu prontamente pigmentos de terra de sombra queimada, azul e amarelo. A esponja (painel 2) não removeu visivelmente pigmento. A remoção de resíduos com água foi feita em função de possíveis resíduos de citrato de triamónio. A maior sensibilização do pigmento pode ter sido em função do etanol.</p>	<p><b>X3</b> - Com esta aplicação, o pigmento terra de sombra queimada foi removido já na remoção de resíduos com <i>swab</i> seco. O <i>swab</i> humedecido causou a remoção também dos pigmentos amarelo e azul. Resultados similares em ambos os painéis.</p>	<p><b>P3</b> - Ocorreu a remoção do pigmento terra de sombra queimada tanto na remoção de resíduos com <i>swab</i> seco quanto <i>swab</i> com água em ambos os painéis.</p>	<p><b>G3</b> - O pigmento terra de sombra queimada teve leve remoção na remoção de resíduos com <i>swab</i> seco. Na remoção de resíduos com esponja, não houve remoção.</p>

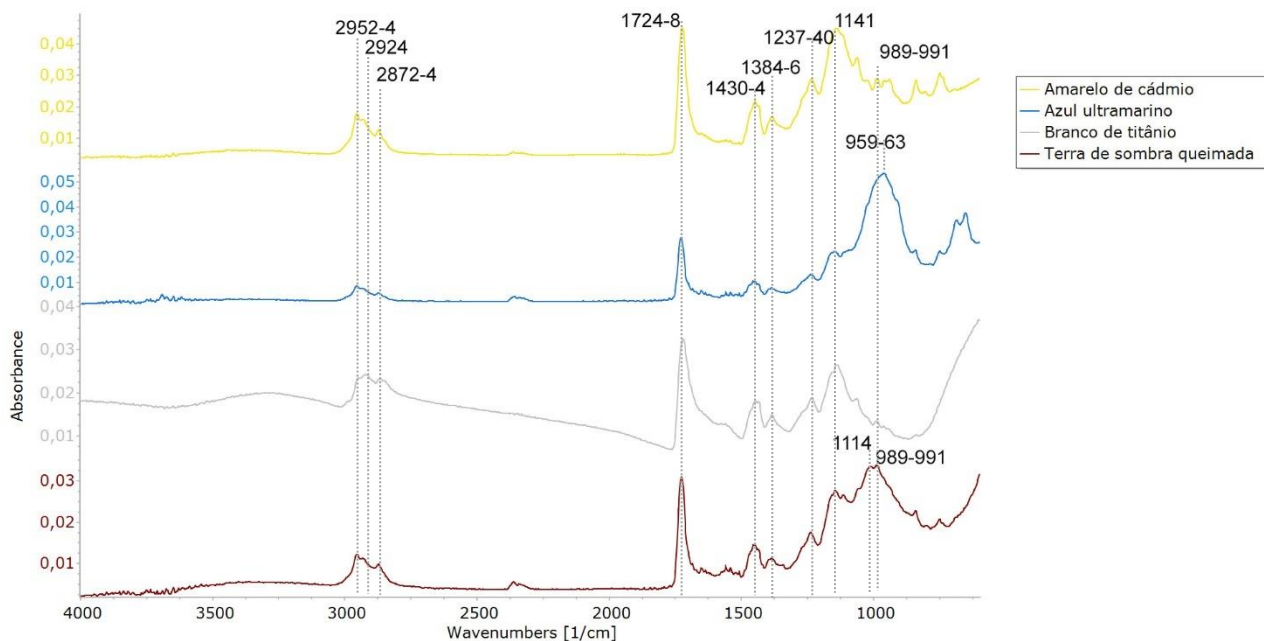
**Tabela 19 - Observações realizadas durante o processo de limpeza da superfície.**

## 5.4 Medidas da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR)

A análise dos espectros FTIR foi feita de forma complementar à observação visual, aos espectros FORS e dados colorimétricos. Uma análise conjunta destes dados é necessária para uma interpretação mais completa dos resultados obtidos.

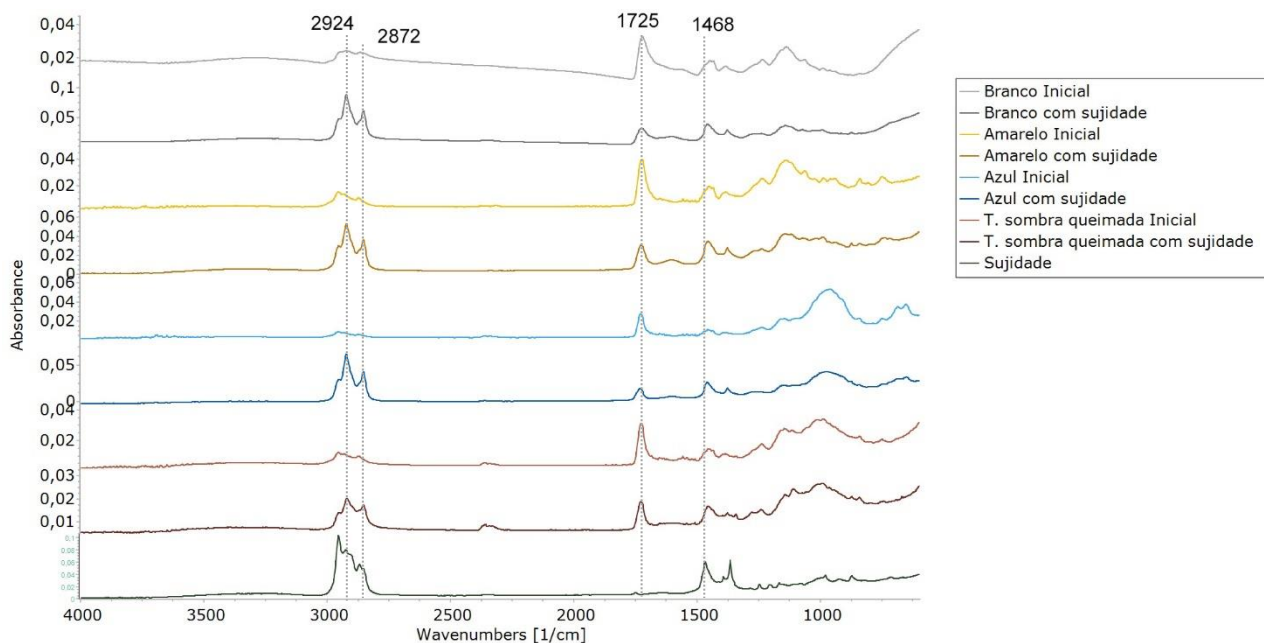
Medidas ATR-FTIR foram realizadas antes da entrada das amostras na câmara de envelhecimento para obter os padrões de espectro para cada amostra, depois foram deixadas por 4 semanas para a degradação sob UV e então foram analisadas novamente por FTIR. Os espectros obtidos não mostraram diferenças significantes entre as amostras antes ou depois da radiação UV (dentro da câmara) que pudessem evidenciar alterações químicas na superfície das amostras, o que pressupõe a estabilidade dos pigmentos sob baixa incidência de radiação UV (4 semanas). Após a aplicação de sujidades sob os pigmentos tanto sobre o painel 1 como no painel 2, foram novamente medidos os espectros FTIR.

Particularmente após a aplicação da sujidade, e como esperado, houve alterações nos espectros FTIR medidos nas superfícies das amostras. Na figura 36, temos os espectros iniciais das amostras de tinta Liquitex®, antes da aplicação de sujidade e da limpeza. Os espectros resultantes são semelhantes entre si, com picos característicos do aglutinante da emulsão acrílica desta marca. Os picos medidos coincidem com os que constam na bibliografia (Fardi *et al.*, 2018) para o copolímero nBA-MMA, com picos mais expressivos em  $2952-4\text{ cm}^{-1}$  e  $2924\text{ cm}^{-1}$ ,  $2872-2874\text{ cm}^{-1}$ ,  $1724-28\text{ cm}^{-1}$ ,  $1430-4\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384-6\text{ cm}^{-1}$ ,  $1237-40\text{ cm}^{-1}$ ,  $1141\text{ cm}^{-1}$  e  $1061-3\text{ cm}^{-1}$ . O espectro do azul ultramarino apresenta pico expressivo em  $959-63\text{ cm}^{-1}$ , característico do acrilato de butilo. O espectro da terra de sombra queimada e amarelo de cádmio também apresentam picos em  $989-991\text{ cm}^{-1}$ , característico do metil metacrilato, e somente no terra de sombra queimada em  $1114\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuído a surfactantes do tipo PEO (Cardaba *et al.*, 2019; Fardi *et al.*, 2018).



**Fig. 36 – Espectros ATR-FTIR: Espectros iniciais medidos para as tintas branco de titânio, terra de sombra queimada, amarelo de cádmio, azul ultramarino. Tintas Liquitex®.**

Na figura 37, vemos a comparação entre os espectros iniciais das amostras com os espectros das mesmas após aplicação de sujidade, assim como o espectro da sujidade aplicada, que foi medido separadamente. A sujidade aplicada intensificou os picos das amostras situados na região 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , particularmente o pico de 2924  $\text{cm}^{-1}$  assim como atenuou o pico característico das tintas por volta de 1725  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, é possível ver em alguns espectros a intensificação do pico em 1468  $\text{cm}^{-1}$ , e a atenuação dos pequenos picos da tinta a partir de <1300  $\text{cm}^{-1}$ .



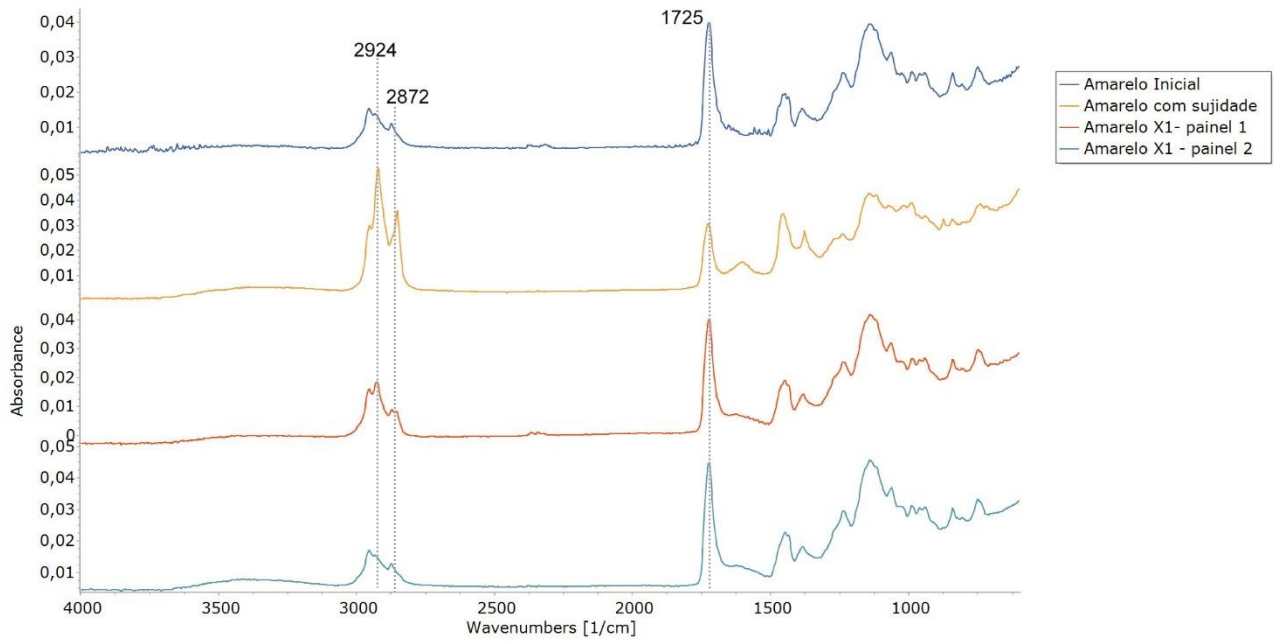
**Fig. 37 – Espectros ATR-FTIR: Comparação espectros iniciais x após aplicação de sujidade para as diferentes tintas utilizadas.**

#### 5.4.1 Remoção de sujidade

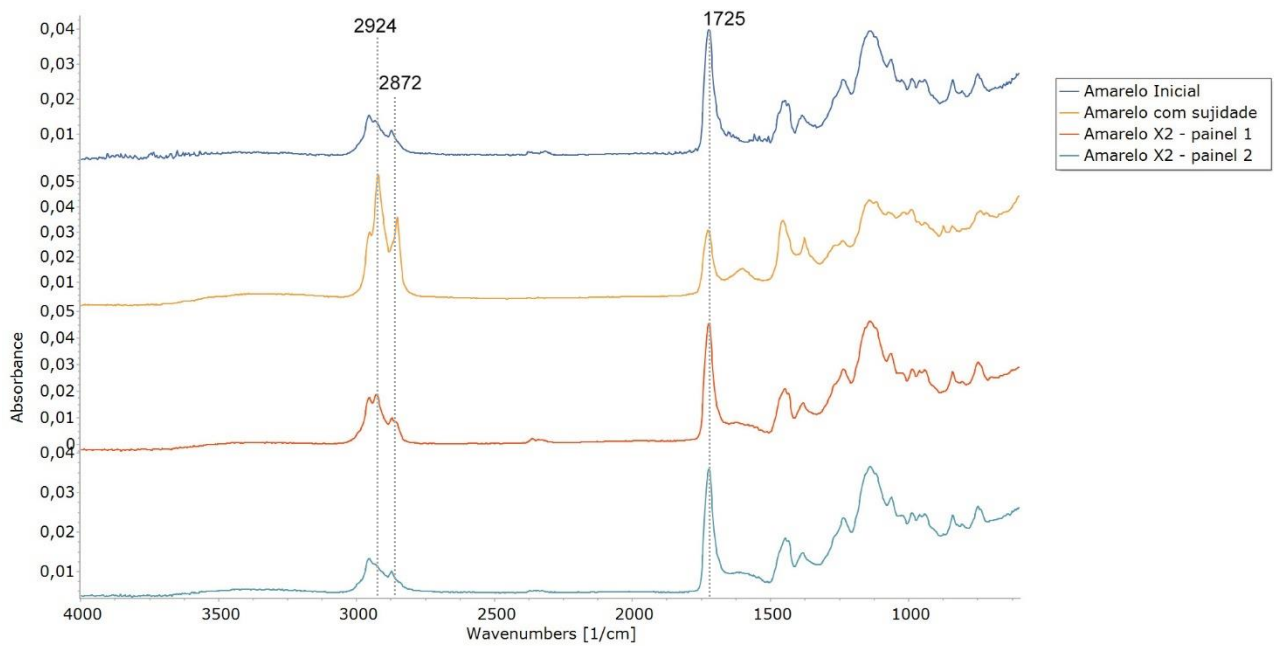
Os espectros das amostras sujas e limpas foram comparados entre si e com o espectro da sujidade aplicada.

#### Goma xantana

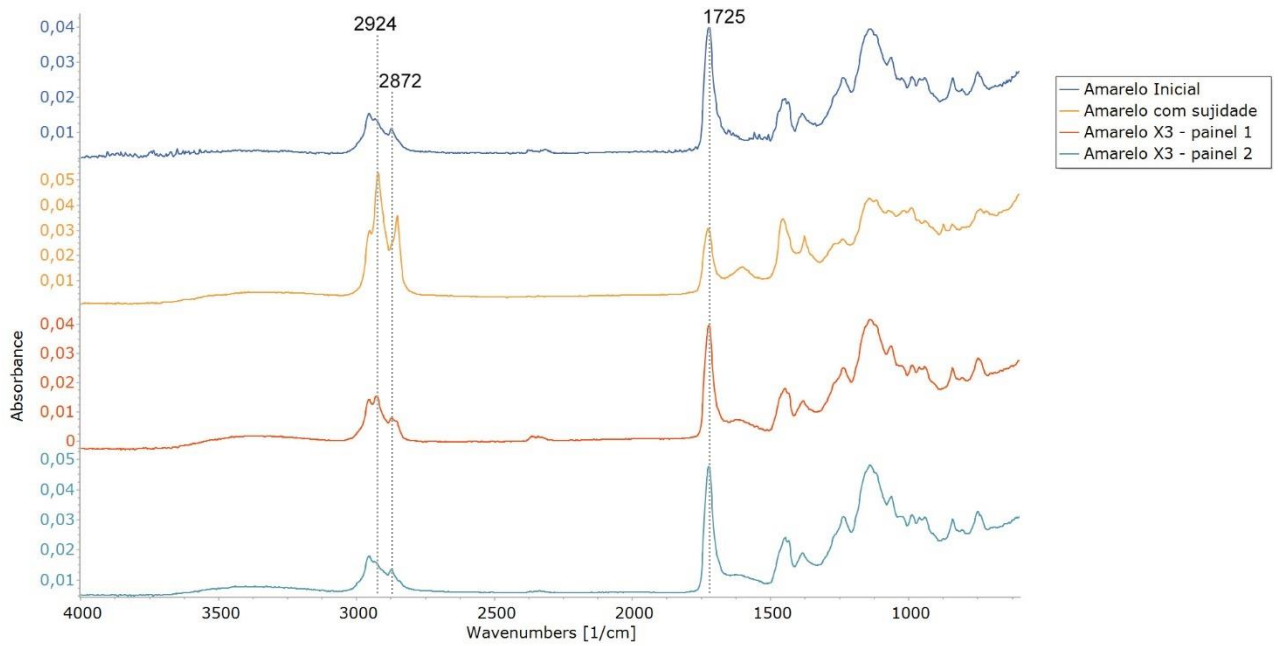
A seguir constam os espectros FTIR comparativos para as receitas X1, X2 e X3 aplicadas, em comparação aos espectros iniciais, e entre os dois painéis. Na figura 38 vemos a comparação dos espectros da amostra X1 de amarelo de cádmio dos painéis 1 e 2. Ao comparar com o espectro inicial da amostra de tinta, vemos que na cartela 2 obteve-se um espectro mais semelhante ao inicial, indicando uma maior eficácia de limpeza do que no painel 1. Enquanto isso, nota-se ainda um pico residual no painel 1, próprio da sujidade aplicada. Nas figuras 39 e 40, referente a X2 e X3, percebemos resultados semelhantes a respeito da melhor eficácia de limpeza no painel 2.



**Fig. 38 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X1 – painéis 1 e 2.**

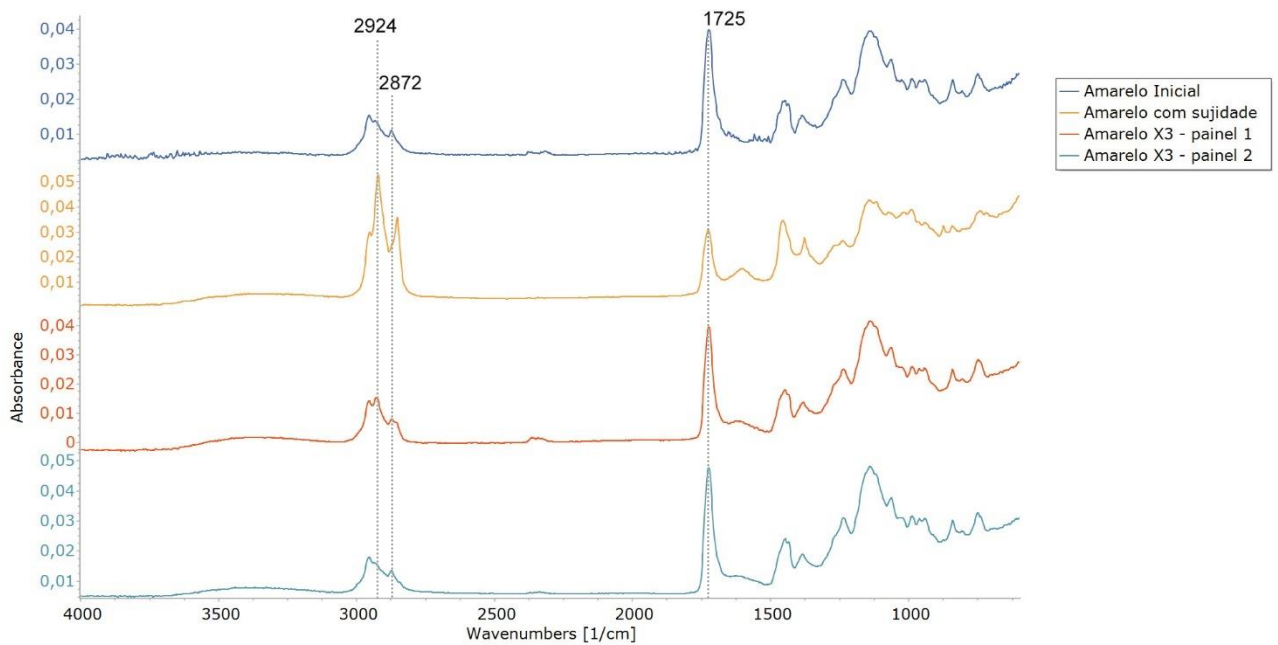


**Fig. 39 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X2 – painéis 1 e 2.**



**Fig. 40 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X3 – painéis 1 e 2.**

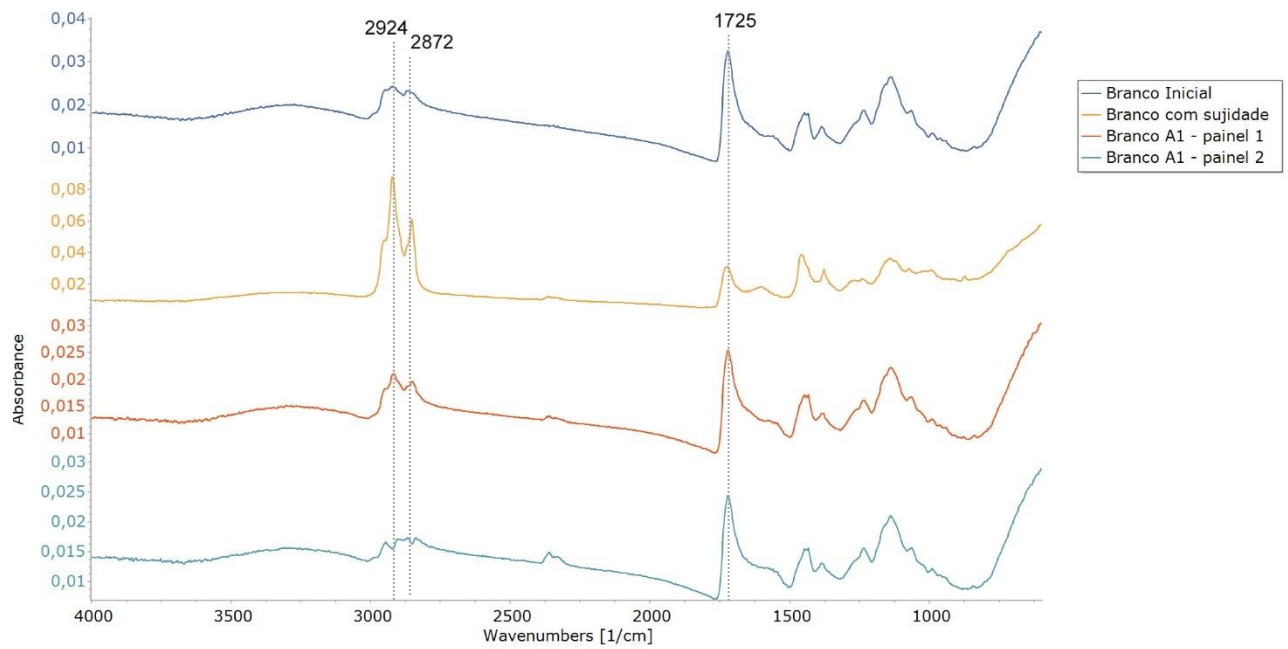
A figura 41 compara os espectros após limpeza das amostras com as três formulações de goma xantana no painel 2 (que obtiveram melhor resultado de limpeza em relação ao painel 1).



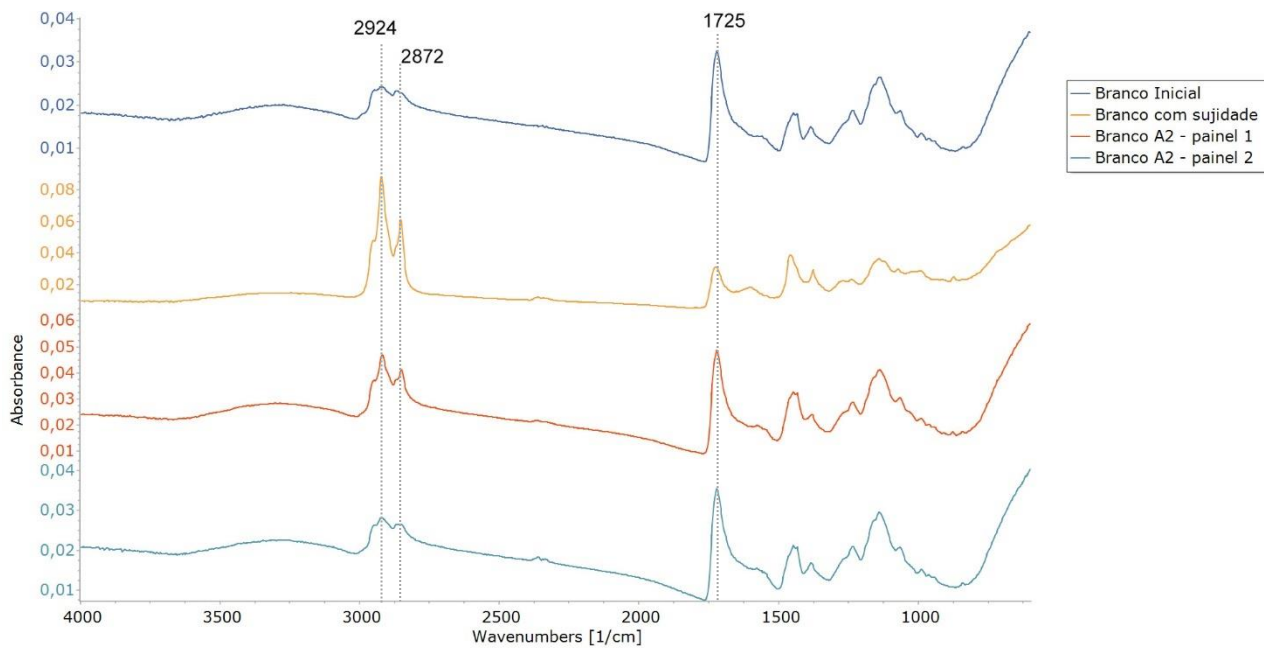
**Fig. 41 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: X1 – X2- X3 – painel 2.**

## Agar

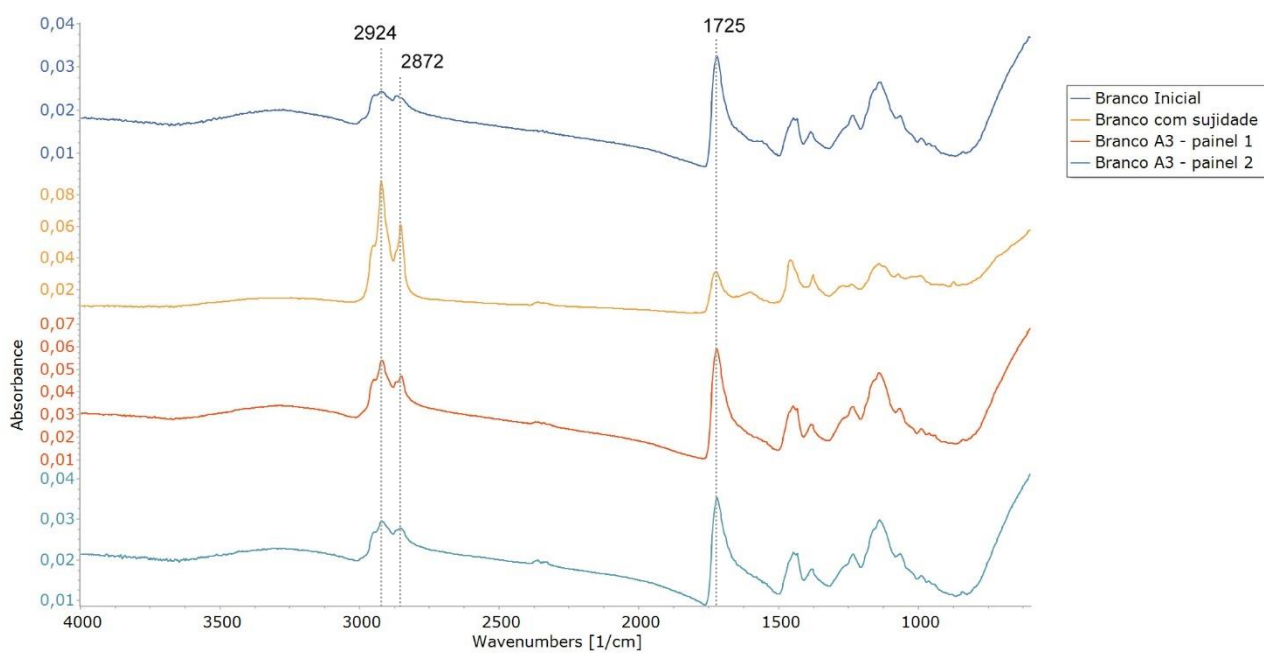
A seguir constam os espectros FTIR comparativos de limpeza para as receitas A1, A2 e A3 aplicadas (figuras 42 a 45), em comparação aos espectros iniciais, e entre os dois painéis. Também se percebe uma melhor eficácia de limpeza no painel 2 em relação ao painel 1.



**Fig. 42 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A1 – painéis 1 e 2.**



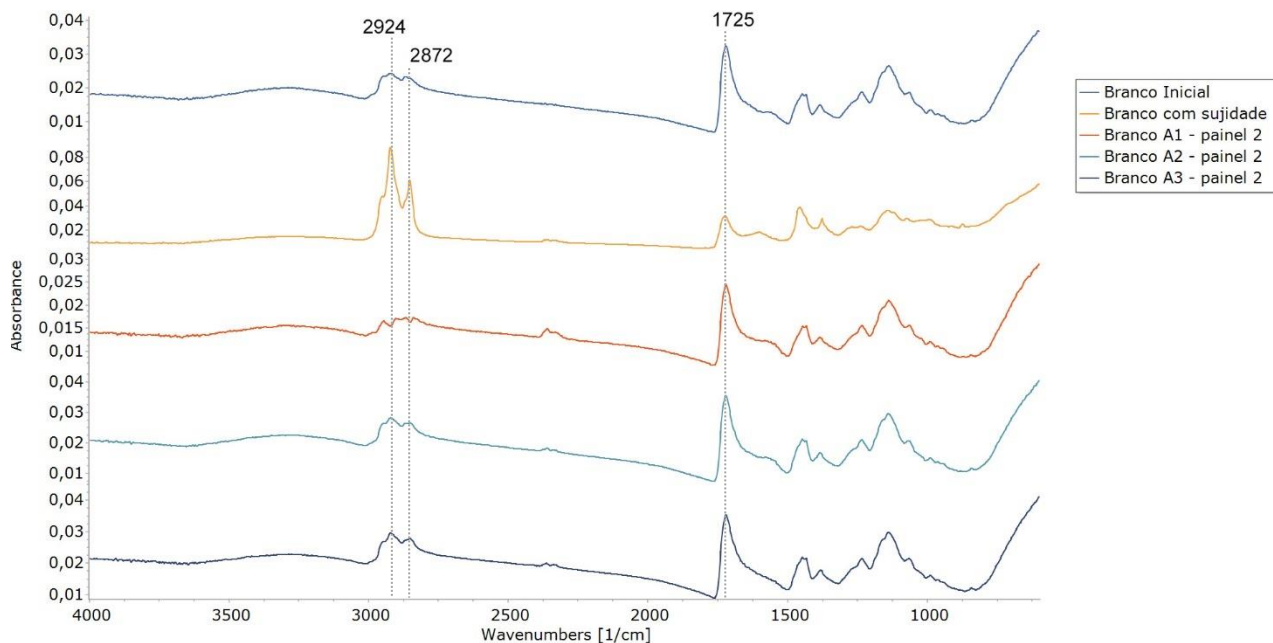
**Fig. 43 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A2 – painéis 1 e 2.**



**Fig. 44 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A3 – painéis 1 e 2.**

A figura 45 compara os espectros após limpeza das amostras com as três formulações de agar no painel 2 (que obtiveram melhor resultado de limpeza em relação

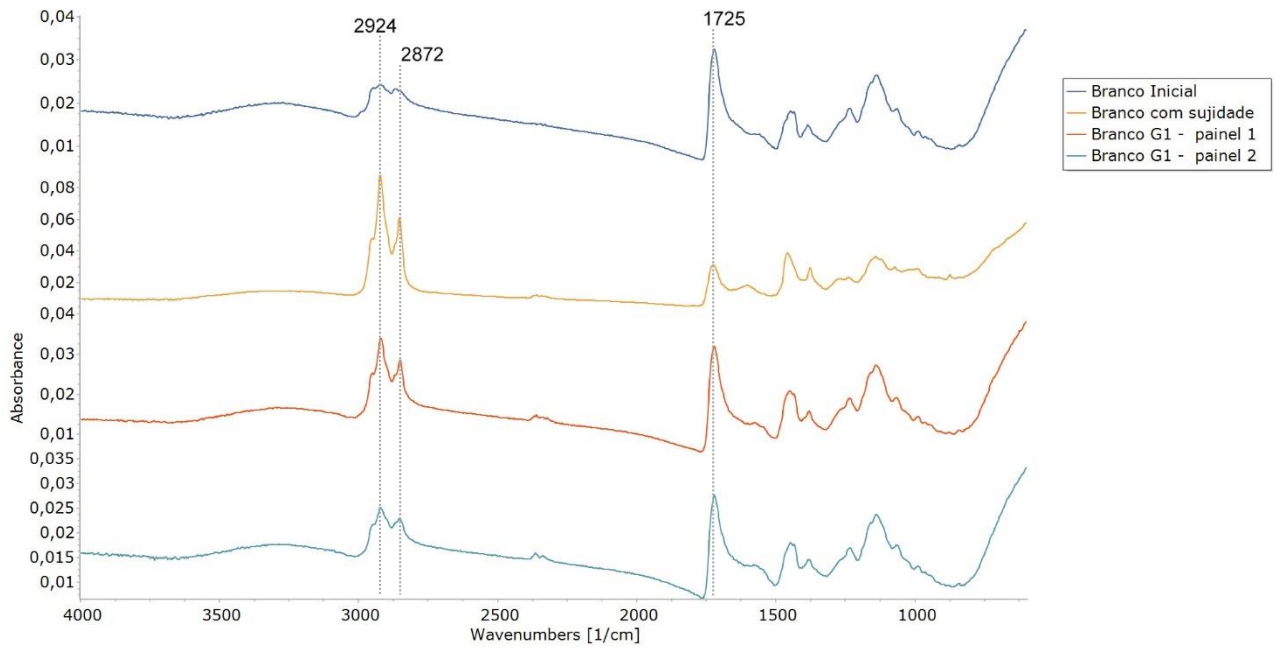
ao painel 1). Os espectros resultantes para A1, A2, A3 foram similares entre si, sendo somente possível afirmar a melhor eficiência de limpeza do painel 2 em relação ao 1.



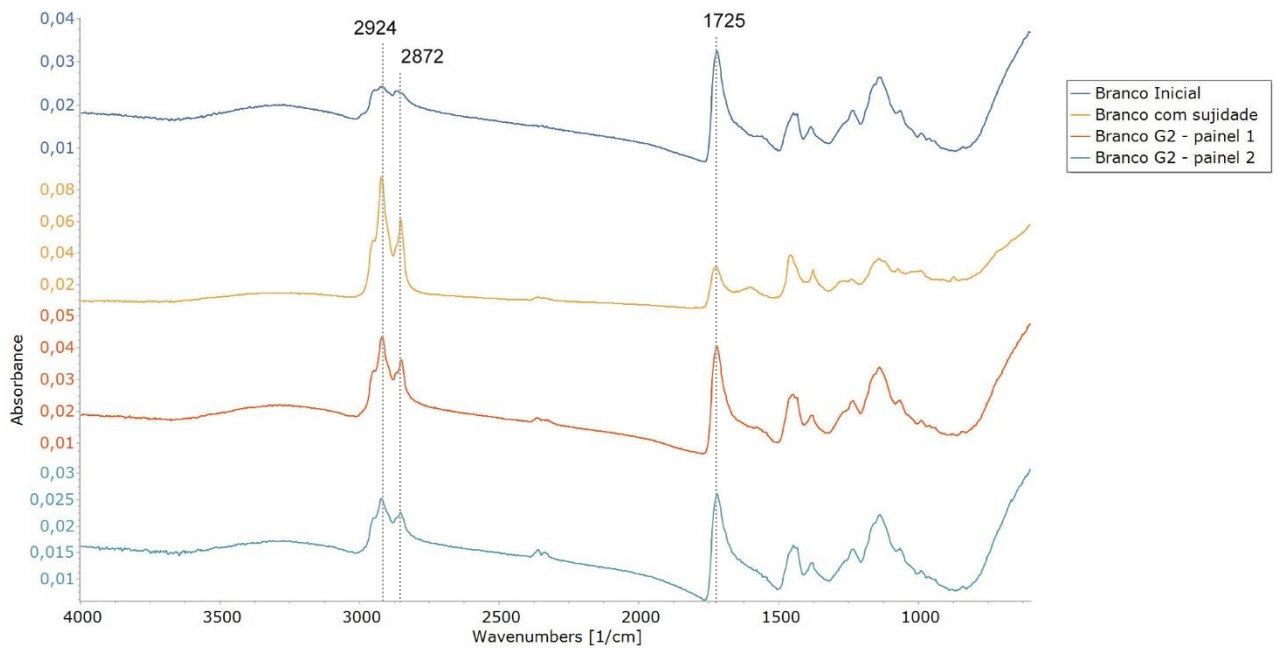
**Fig. 45– Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: A1-A2-A3 – painel 2.**

## Goma gelana

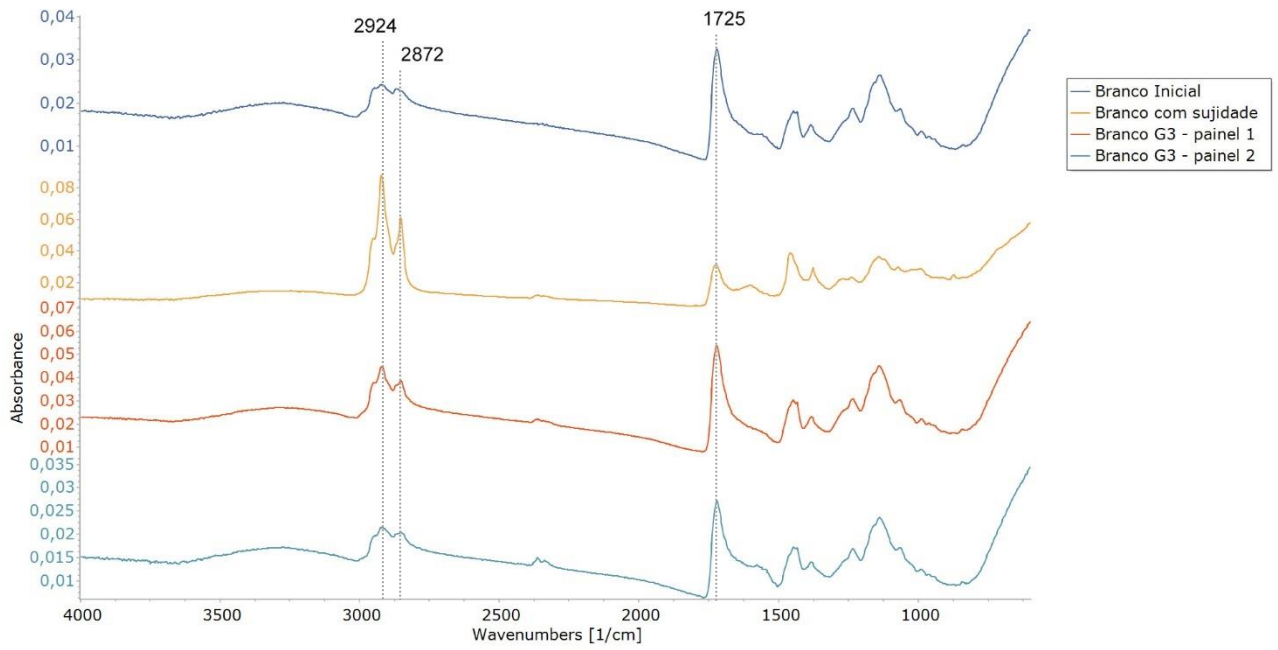
Abaixo constam os espectros FTIR comparativos de limpeza para as receitas G1, G2 e G3 aplicadas, em comparação aos espectros iniciais, e entre os dois painéis (figuras 46 a 49). Para as três formulações, vemos uma melhor eficácia de limpeza considerável no painel 2, de acordo com os picos assinalados. Neste caso, podemos em parte atribuir esta ação de limpeza à remoção de resíduos realizada com esponja no painel 2. Esta análise, em complemento à observação visual, novamente comprova melhor ação de limpeza da esponja frente ao *swab*.



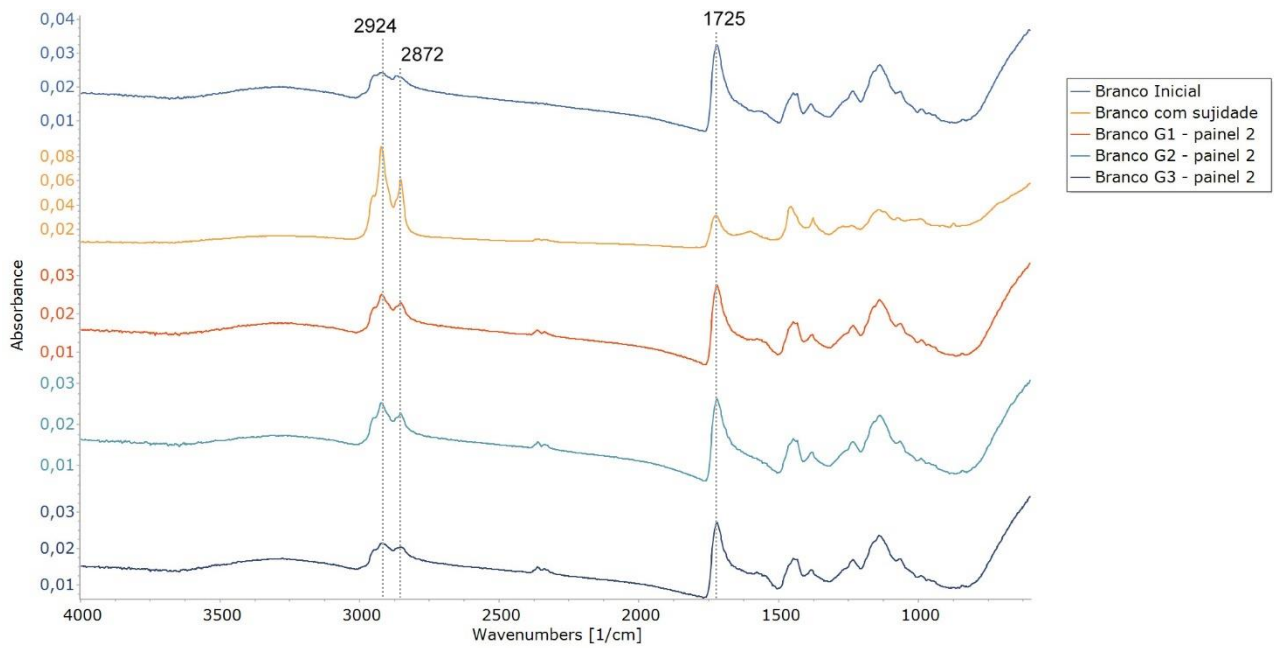
**Fig. 46 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G1 – painéis 1 e 2.**



**Fig. 47 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G2 – painéis 1 e 2.**



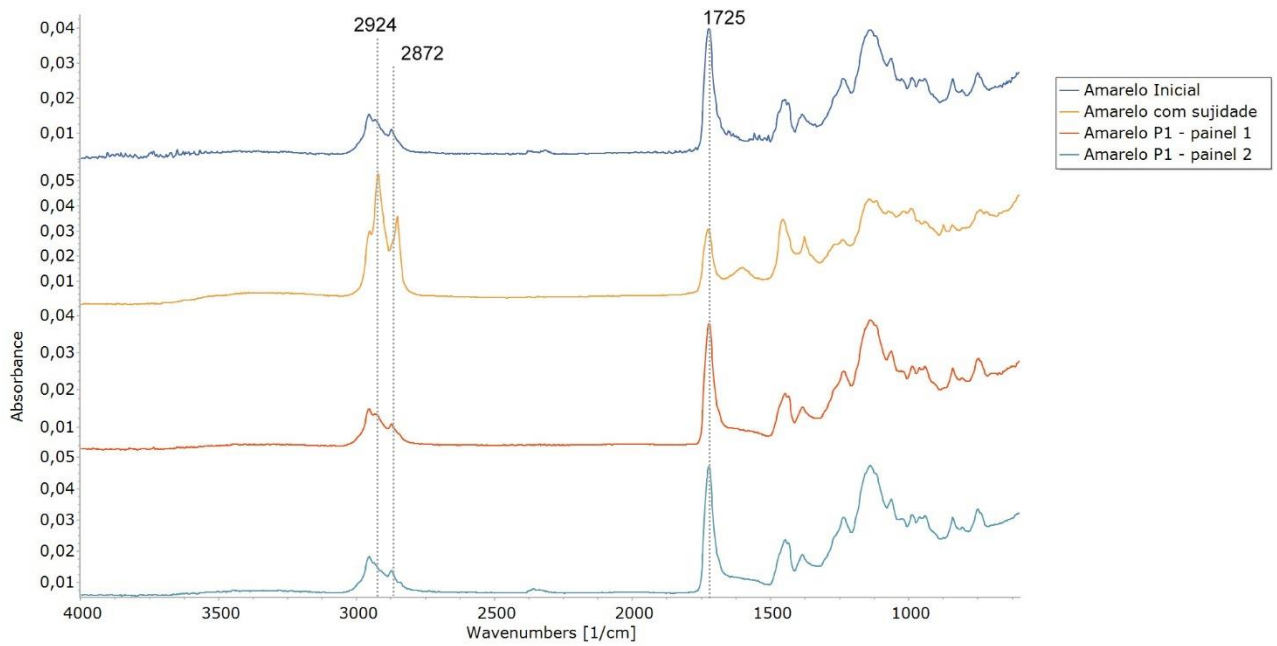
**Fig. 48 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G3 – painéis 1 e 2.**



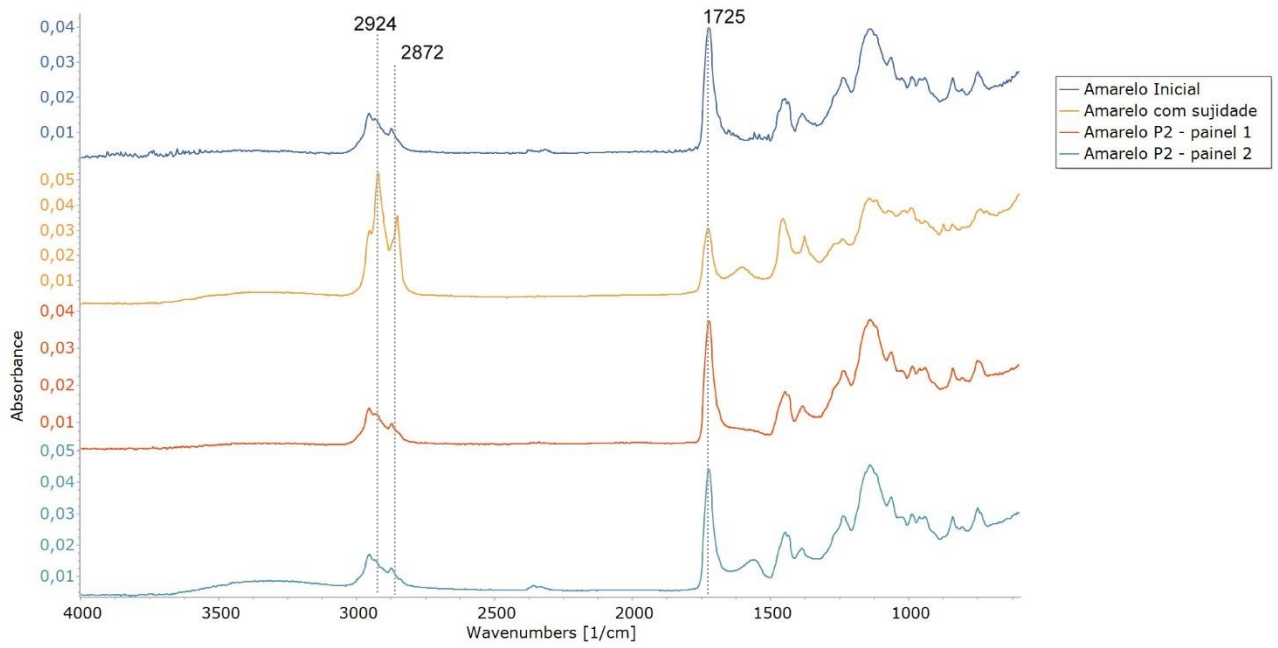
**Fig. 49 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: G1-G2-G3 – painel 2.**

## Pemulen®

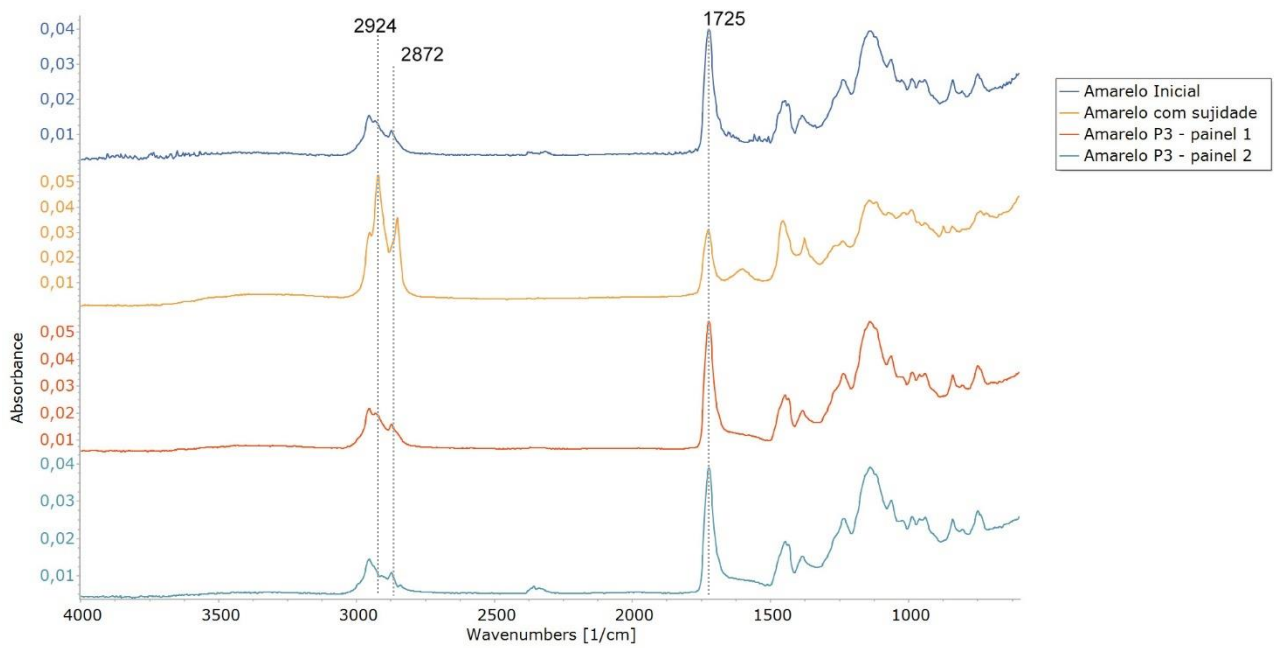
Abaixo constam os espectros FTIR comparativos de limpeza para as receitas P1, P2 e P3 aplicadas, em comparação aos espectros iniciais, e entre os dois painéis. Pela análise dos espectros, pouca ou nenhuma diferença é percebida entre os painéis 1 e 2. Em ambos se notam espectros bastante semelhantes aos espectros iniciais de cada amostra.



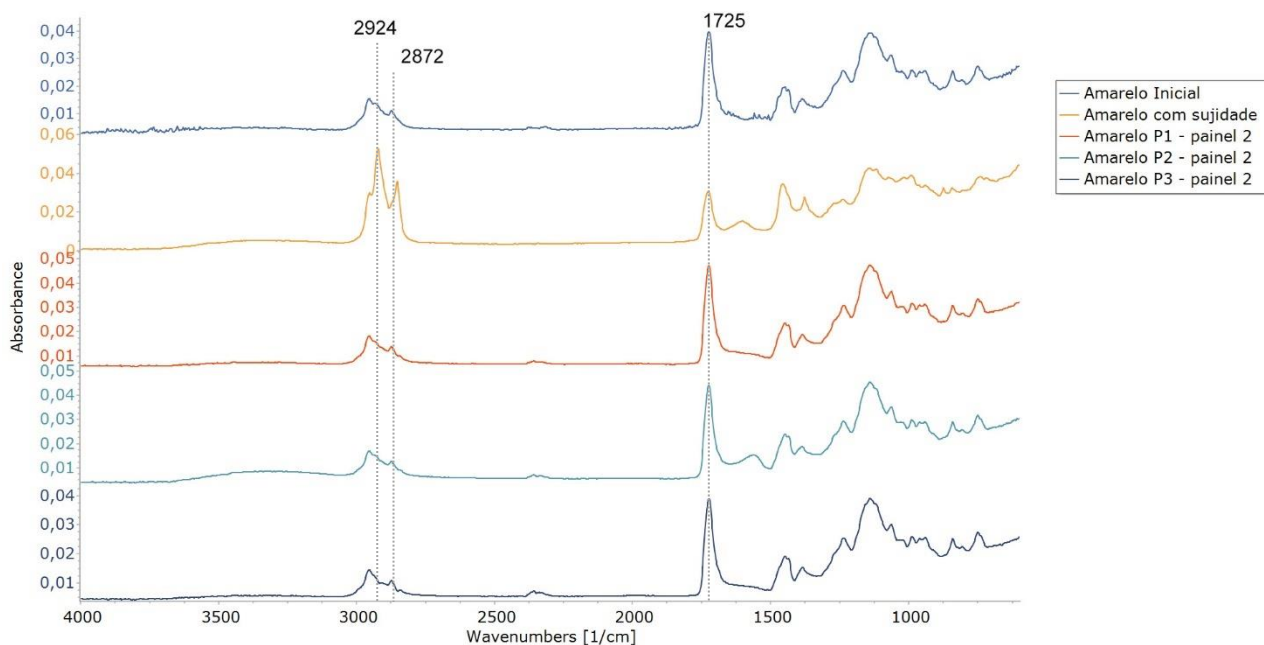
**Fig. 50 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P1 – painéis 1 e 2.**



**Fig. 51 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P2 – painéis 1 e 2.**



**Fig. 52– Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P3 – painéis 1 e 2.**



**Fig. 53 – Espectros ATR-FTIR: Comparativo após limpeza: P1-P2-P3 – painel 2.**

#### 5.4.2 Presença de resíduos

Foram medidos os espectros FTIR de cada amostra após a limpeza e de cada formulação de gel utilizada com o objetivo de identificar picos característicos dos géis, indicativos de resíduos dos mesmos.

Os picos característicos do isopropanol foram identificados na formulação P2, nomeadamente em  $2969\text{ cm}^{-1}$ ,  $1466\text{ cm}^{-1}$ ,  $1408\text{ cm}^{-1}$ ,  $1378\text{ cm}^{-1}$ ,  $1308\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $1128\text{ cm}^{-1}$ ,  $1108\text{ cm}^{-1}$ ,  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $816\text{ cm}^{-1}$ . Picos característicos do *white spirit* podem encontrar-se sobrepostos a estes, como em  $1458\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$  e  $1153\text{ cm}^{-1}$ . Na formulação G3 encontraram-se picos característicos do etanol:  $2980\text{ cm}^{-1}$ ,  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1045\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$ . Já no espectro formulação X2, vemos picos característicos do *white spirit* em  $2954$ ,  $2921$ ,  $2854$  e  $1458\text{ cm}^{-1}$ <sup>21</sup>. O pico em  $1043\text{ cm}^{-1}$  presente somente nos espectros dos três géis de goma gelana foi atribuído a este material.

Tendo em consideração o intervalo de leitura do equipamento, não foram percebidos nos espectros indícios de resíduos. Os espectros relativos aos géis e emulsões

<sup>21</sup> Identificações com base do banco de dados “ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of  $4000\text{-}80\text{ cm}^{-1}$ ” (Vuhar *et al.*, 2016)

apresentaram dois picos predominantes comuns a todas as formulações em  $3319\text{ cm}^{-1}$  e  $1636\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídos à água presente nos sistemas. Pode-se observar o espectro da água na figura 54 abaixo.

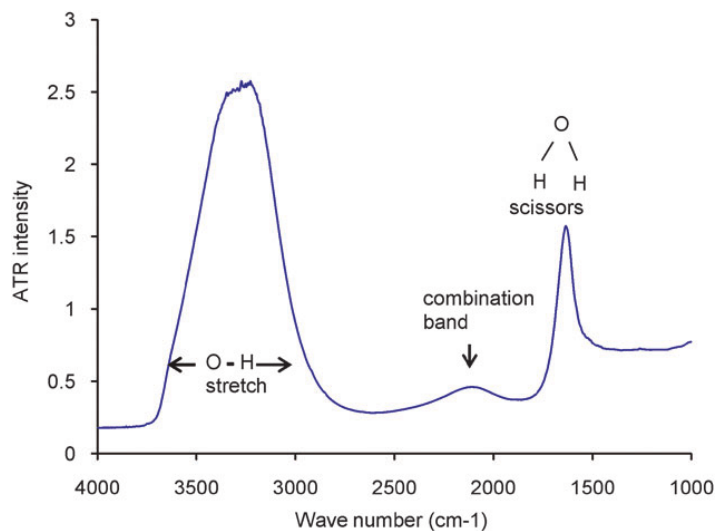


Fig. 54 – Espectro ATR-FTIR da água (Mojet, Ebbesen & Lefferts, 2010).

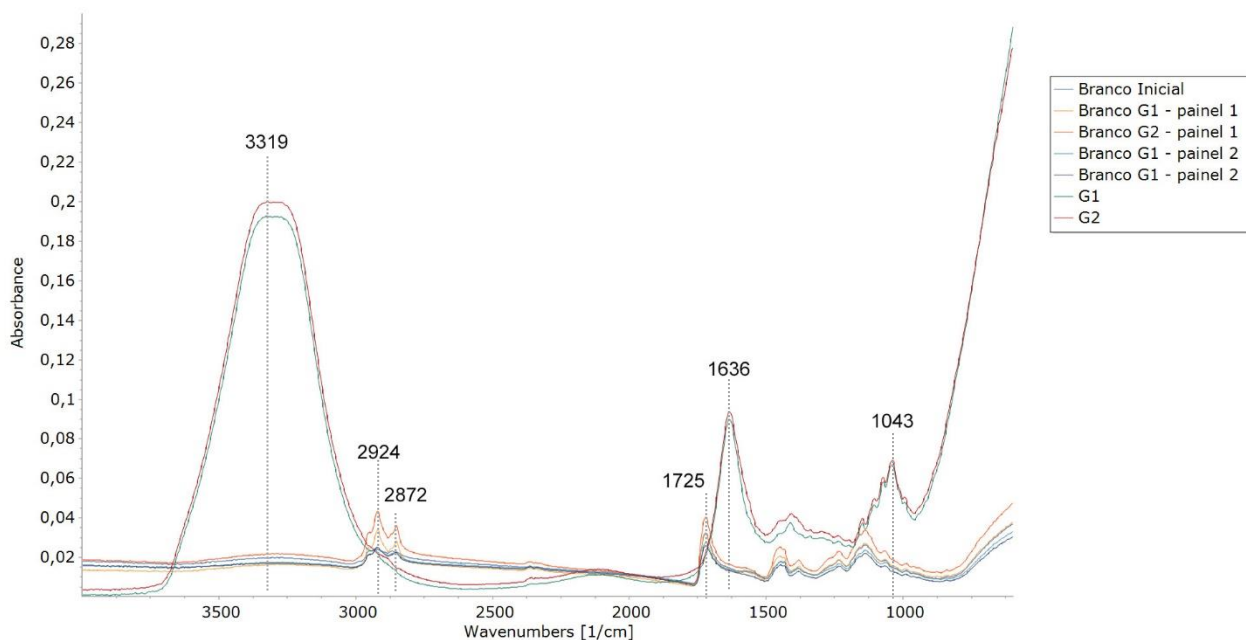
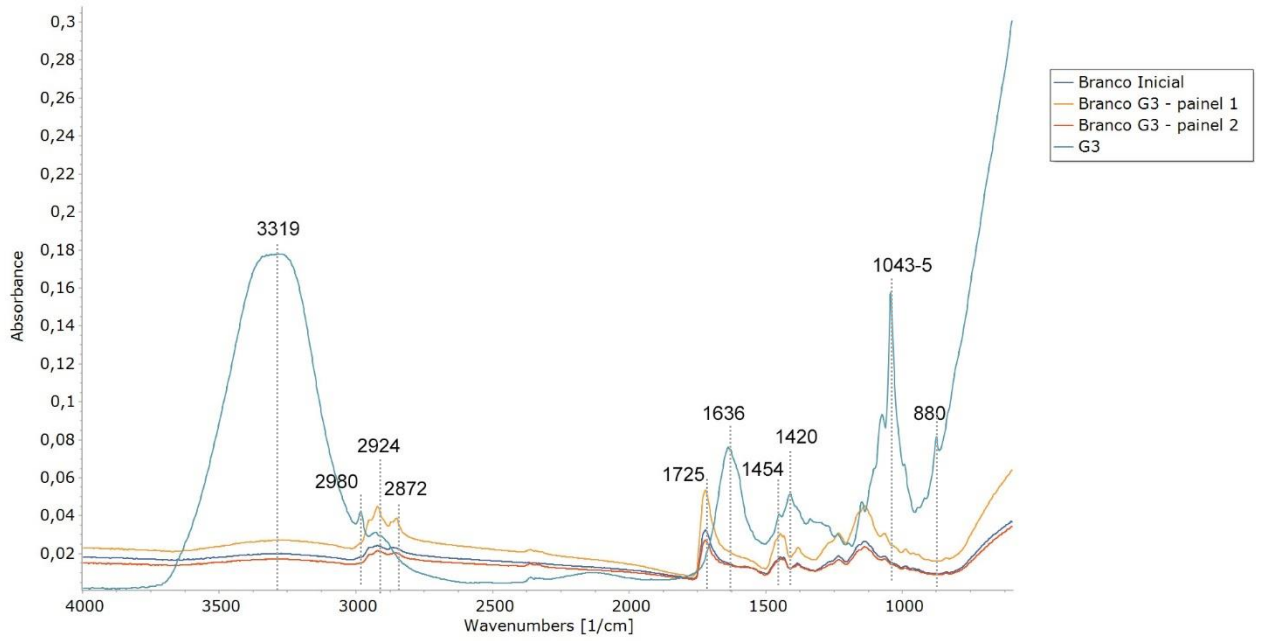
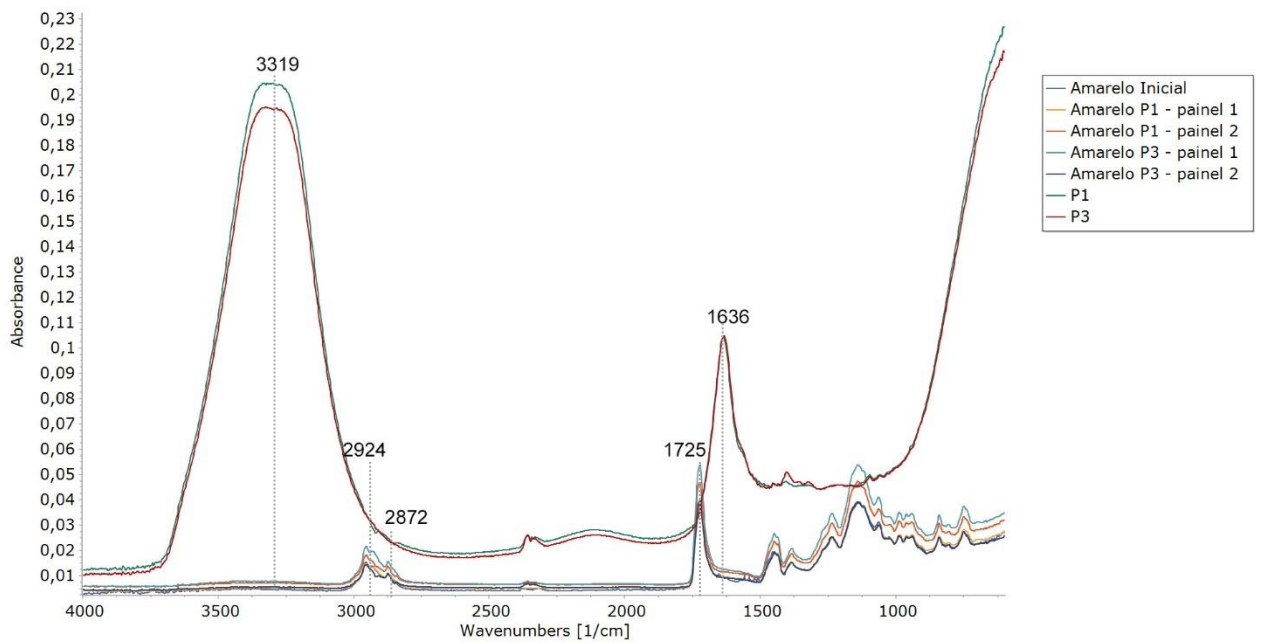


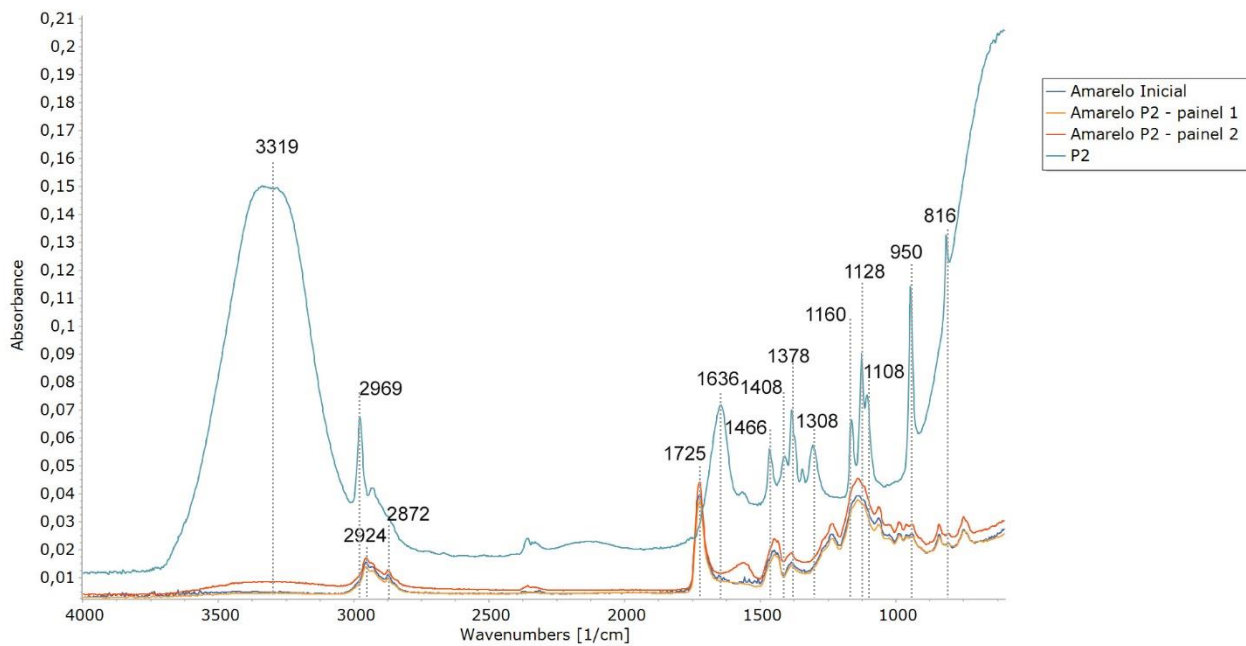
Fig. 55 – Espectros ATR-FTIR: Formulações G1 e G2 e respectivas amostras após limpeza.



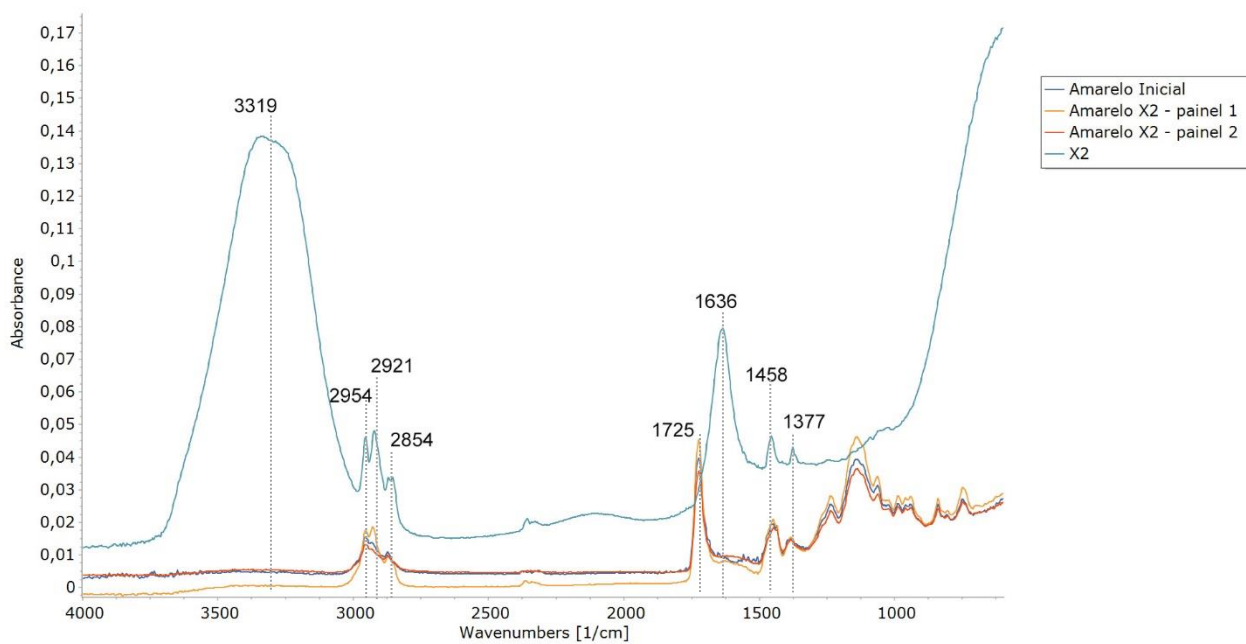
**Fig. 56 – Espectros ATR-FTIR: Formulação G3 e respectivas amostras após limpeza.**



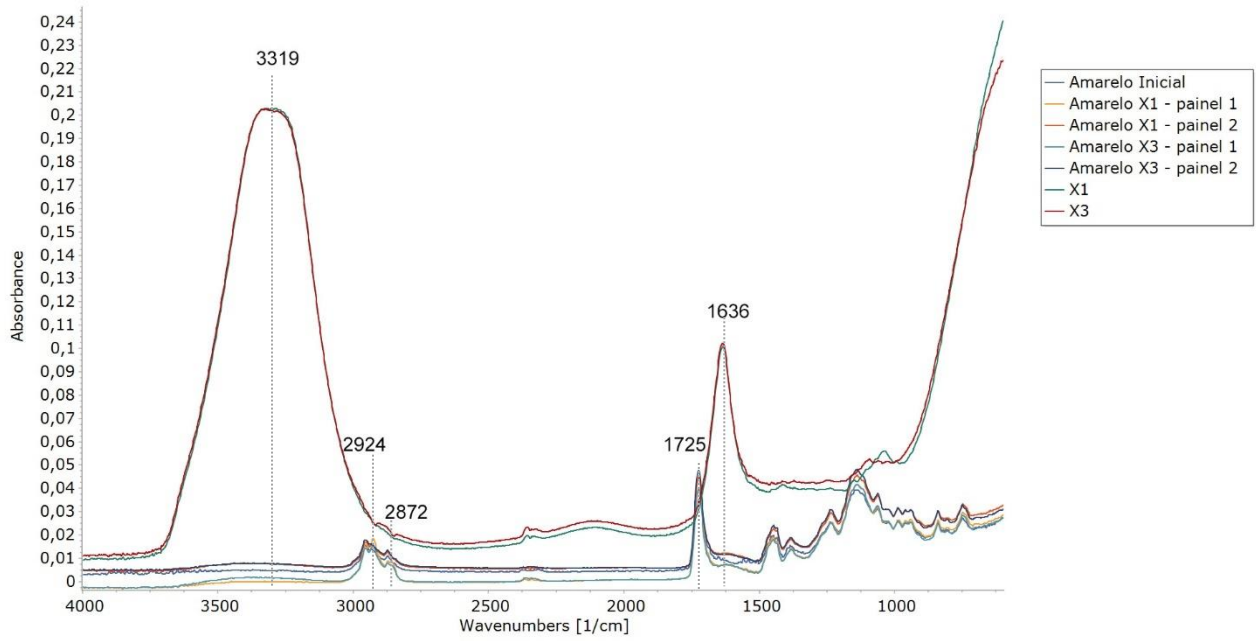
**Fig. 57 – Espectros ATR-FTIR: Formulações P1 e P3 e respectivas amostras após limpeza.**



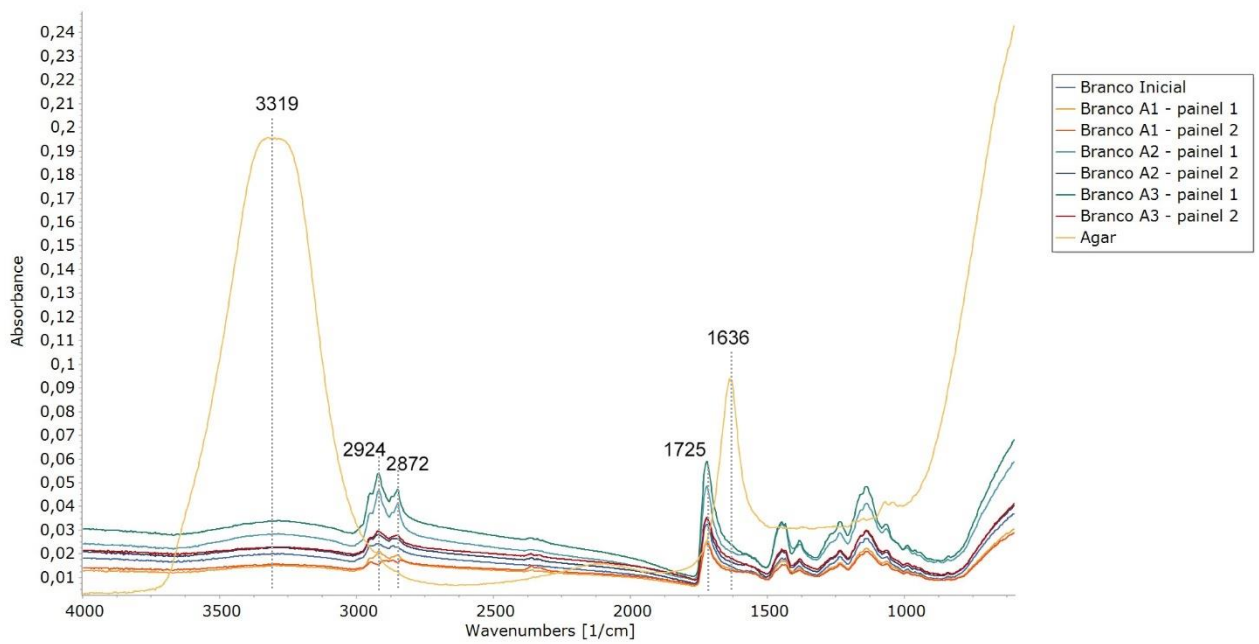
**Fig. 58 – Espectros ATR-FTIR: Formulação P2 e respectivas amostras após limpeza.**



**Fig. 59 – Espectros ATR-FTIR: Formulação X2 e respectivas amostras após limpeza.**



**Fig. 60 – Espectros ATR-FTIR: Formulações X1 e X3 e respectivas amostras após limpeza.**



**Fig. 61 – Espectros ATR-FTIR: Agar e respectivas amostras após limpeza.**

## CONCLUSÃO

As tintas sintéticas desenvolvidas ao longo do século XX, dentre elas as emulsões acrílicas, apresentam problemáticas próprias que resultaram em mudanças nas metodologias de limpeza em conservação e restauro. A complexidade das formulações destas tintas apresenta desafios complexos para a preservação de suas propriedades, e requer abordagens diferentes dos tratamentos utilizados para pinturas tradicionais até o século XIX.

O desenvolvimento nas últimas décadas de novas metodologias de limpeza que procurem contornar os desafios destes novos materiais, e ao mesmo tempo a pesquisa por tratamentos menos invasivos e mais seguros, faz com que este campo esteja em constante desenvolvimento. Efetivamente, para as tintas acrílicas ainda é preciso incrementar a pesquisa para que se compreenda melhor a interação entre aditivos e copolímeros durante a sua degradação e interação com materiais de conservação e restauro. A introdução dos sistemas gelificados nas últimas décadas apresenta na prática uma boa alternativa para tratamentos mais controlados e que reduzam o uso de solventes e água nas obras.

As tintas acrílicas podem apresentar questões de ordem técnica e ética acerca da sua conservação. A sua propensão à atração e adesão de sujidades representa um problema delicado pois estas muitas vezes não apresentam camada de proteção, e a termoplasticidade característica destes copolímeros também os torna mais propensos a deformações. Além disso, a migração de surfactantes e a interação entre aditivos dentro da película se dá de maneira ainda não previsível, de forma que os tratamentos a serem aplicados não o devem ser feitos como receitas fixas. Hidrocarbonetos alifáticos parecem ter menor interação de inchamento e lixiviação com a camada pictórica, no entanto pouca eficácia na remoção de sujidades. Ao mesmo tempo, sistemas aquosos – que são nestes casos necessários para a remoção de sujidades – ou solventes polares podem sensibilizar a superfície. O desafio torna-se então a remoção destas sujidades depositadas com uma menor sensibilização da camada pictórica. O pH e a condutividade destas superfícies irão influenciar na interação destas tintas com soluções aquosas.

Para esta pesquisa, foram avaliados alguns géis e emulsões para procurar perceber a interação e eficácias destes materiais com a superfície acrílica. Estes foram selecionados com a intenção de utilizar sistemas aquosos que promovam maior controle na difusão da água no substrato e menor sensibilização da tinta. Foram avaliados a eficácia na remoção de sujidades, as alterações de cor, a remoção de pigmento e a presença de resíduos.

A goma xantana e o Pemulen®, enquanto agentes emulsificantes e formadores de sistemas aquosos espessados e emulsões, resultaram em uma boa remoção de sujidades e adaptaram-se às irregularidades da superfície. Na presença de camadas de tintas com relevos e orifícios que possuem sujidades em suas reentrâncias, podem ser uma possibilidade para se conseguir remover a sujidade aprisionada ou retida. Visualmente, estes foram os que mostraram alcançar resultados similares às amostras iniciais ou ao grupo controle. Foram também as formulações que apresentaram menor  $\Delta E$  na medição colorimétrica. Todavia, estes métodos também foram os que demonstraram ser mais agressivos para a tinta, resultando com frequência na remoção de pigmentos. Esta ocorrência foi agravada pela lavagem de resíduos da superfície que, muitas vezes, requer mais do que uma passagem para a completa remoção. Esta realidade deve ser tida em consideração sempre que se intervém em superfícies sensíveis e passíveis de solubilização por parte destes materiais.

Outro fator que foi considerado e avaliado foram os resíduos. Estes sistemas, por apresentarem menor coesão interna, quando comparados aos géis rígidos, têm maior possibilidades de deixarem resíduos. Ainda que os espectros não tenham evidenciado a presença de resíduos após limpeza, não se pode afirmar que estes não existam. Isto deve ser particularmente levado em consideração quando se utilizam polissacarídeos como a goma xantana, uma vez que a sua origem natural e natureza biodegradável podem proporcionar o ataque de microrganismos nos possíveis resíduos deixados sobre a superfície. Por exemplo, os géis de goma xantana preparados para esta pesquisa apresentaram, após algumas semanas, o aparecimento de fungos nos frascos.

Os géis rígidos de agar e goma gelana apresentaram, num primeiro momento, menor eficácia na remoção de sujidades. Isto deve-se em parte à menor adaptabilidade às irregularidades da superfície, e à ausência de uma ação mecânica do pincel – como há na goma xantana e Pemulen® – que auxilie na solubilização e absorção das sujidades.

Todavia, algumas adaptações podem ser feitas para aprimorar estes sistemas. A aplicação do agar fluído permitiu melhorar a conformação do gel aos relevos da superfície, e resultou, como consequência, numa melhor remoção das sujidades. A utilização de um papel japonês intermediário entre o gel e o substrato mostrou-se interessante como forma de controle da difusão de água no substrato, permitindo também maior tempo de permanência do mesmo e sem aparente sensibilização do pigmento.

O uso da esponja de maquiagem como método de remoção de resíduos mostrou-se uma ótima alternativa ao *swab*, pois em nenhum dos casos houve a remoção de pigmento com a mesma. Esta metodologia permitiu perceber que a esponja além de permitir uma ação de limpeza mecânica, é menos abrasiva, tendo tido um papel relevante para o resultado final. O uso da esponja após a aplicação de um gel aquoso mostrou-se mais eficaz do que somente a limpeza a seco com a esponja. Por observação constatou-se que a sujidade era inchada/sensibilizada em contato com a água, e a ação mecânica da esponja auxiliou na remoção das mesmas.

Os géis rígidos também causaram menor sensibilização nos pigmentos, embora tenha ocorrido no momento da limpeza da superfície com *swab* humedecido. A fricção deste e o contato direto com a água foram prejudiciais.

É por isso válido o questionamento acerca da necessidade da remoção de resíduos aquosa para géis rígidos. Possivelmente a limpeza da superfície a seco pode ser suficiente para a remoção de possíveis resíduos. Em teoria, a maior coesão dos sistemas rígidos representa uma menor possibilidade de permanência de resíduos. Como mencionado anteriormente, é preciso investir no estudo para a verificação da existência de resíduos para os sistemas aqui selecionados, e principalmente, a compreensão de como estes resíduos se comportam a longo prazo com a camada pictórica.

A tabela 20 a seguir sintetiza as observações realizadas durante e após os testes de limpeza em relação aos materiais testados.

<b>Características observadas nos materiais testados</b>	
AGAR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Natural</li> <li>• Biodegradável</li> <li>• Baixa probabilidade de deixar resíduos</li> <li>• Pouca ação mecânica</li> <li>• Controle na difusão de água</li> <li>• Método de aplicação versátil (fluido ou gel)</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compatível com solventes polares</li> <li>• Menor sensibilização da tinta</li> <li>• Menor eficácia de limpeza quando comparado a sistemas espessados/emulsões</li> <li>• Possibilidade de ação pontual</li> </ul>
GOMA XANTANA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Natural</li> <li>• Biodegradável</li> <li>• Capacidade emulsificante e maior remoção de sujidades</li> <li>• Bom para o uso concomitante de solventes polares e apolares</li> <li>• Menor controle na difusão de água</li> <li>• Não adequado para superfícies sensíveis/porosas</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta probabilidade de deixar resíduos</li> <li>• Requer o uso de solventes líquidos para remoção de resíduos</li> <li>• Resíduos biodegradáveis na tinta (não desejável)</li> <li>• Menor controle do local da ação de limpeza quando comparado a géis rígidos</li> <li>• Adaptabilidade às irregularidades da superfície</li> </ul>
GOMA GELANA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Natural</li> <li>• Biodegradável</li> <li>• Baixa probabilidade de deixar resíduos</li> <li>• Pouca ação mecânica</li> <li>• Controle na difusão de água</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compatível com solventes polares</li> <li>• Menor sensibilização da tinta</li> <li>• Menor eficácia de limpeza quando comparado a sistemas espessados/emulsões</li> <li>• Possibilidade de ação pontual</li> </ul>
PEMULEN	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade emulsificante e maior remoção de sujidades</li> <li>• Bom para o uso concomitante de solventes polares e apolares</li> <li>• Menor controle na difusão de água</li> <li>• Não adequado para superfícies sensíveis/porosas</li> <li>• Requer adição de uma base para neutralização do ácido poliacrílico</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta probabilidade de deixar resíduos</li> <li>• Requer o uso de solventes líquidos para remoção de resíduos</li> <li>• Menor controle do local da ação de limpeza quando comparado a géis rígidos</li> <li>• Adaptabilidade às irregularidades da superfície</li> </ul>

<b>Resultados de limpeza</b>	
AGAR	Quando aplicado na forma de gel e não há ação mecânica, remove pouca sujidade. Requer ação mecânica posterior, que obteve melhores resultados com a esponja do que com <i>swab</i> . O uso do papel japonês intermediário mostrou-se útil para controle da difusão de água e maior tempo de contato. Pode ser aplicado na forma fluída para adaptação a irregularidades da superfície. Mais indicado para superfícies porosas ou sensíveis a água.
GOMA XANTANA	Capaz de formar emulsões de até 30% de solventes apolares, pode ser interessante para o uso de solventes de diferentes polaridades no processo de limpeza. Resultou em boa eficácia de limpeza, porém sensibilizou a tinta ocasionando a remoção de pigmentos. Também se fez necessário o passar do cotonete com água mais de uma vez para remoção dos resíduos. Pode não ser adequado para superfícies sensíveis a água ou porosas, a depender das características da superfície.
GOMA GELANA	Obteve resultados de variação colorimétrica similares aos do agar, porém visualmente o agar aparenta ter tido um desempenho de limpeza melhor. A goma gelana aparenta ter tido menor liberação de água e conseqüentemente menor inchamento da sujidade a ser removida. Este aspeto possivelmente poderia ser modificado com uma alteração da concentração do gel preparado. Assim como o agar, requer uma ação mecânica posterior. Mais indicado para superfícies porosas ou sensíveis a água.
PEMULEN®	O Pemulen® é uma boa alternativa quando pretende-se fazer uso de uma fase apolar predominante. Devido ao seu alto poder emulsificante, resultou na maior remoção visível de sujidades, no entanto, assim como a goma xantana, sensibilizou a tinta e removeu o pigmento. Requer o uso do solvente líquido (ex.: água) para remoção dos resíduos. Pode não ser adequado para superfícies sensíveis a água ou porosas, a depender das características da superfície.

**Tabela 20 – Observações acerca dos materiais testados e resultados de limpeza.**

Podemos concluir que estes sistemas gelificados sensibilizam em menor escala as tintas quando comparados a sistemas aquosos líquidos aplicados diretamente sobre a superfície. É preciso levar em consideração que cada camada de tinta acrílica irá comportar-se de forma distinta. Não há como propor regras fixas para tratamentos de tais superfícies. A complexidade e a modificação das formulações das tintas acrílicas das

diferentes marcas introduzem variáveis significativas. Apesar dos avanços, é prematuro nesta fase definir metodologias de limpeza baseadas em comportamentos padrão.

Os géis rígidos apresentam algum equilíbrio entre a eficiência de limpeza e a não-remoção de pigmentos, principalmente quando combinados com a esponja para limpeza dos resíduos da superfície e aplicados na forma fluída. Porém, para superfícies que apresentam muitas sujidades retidas em concavidades e de difícil remoção, estes sistemas podem ser insuficientes. O uso dos géis de goma xantana e Pemulen® podem ser alternativas nestes casos, desde que seja previamente avaliada a sensibilidade da superfície pictórica em questão. Podem ser exploradas concentrações menores do que as aqui abordadas para uma menor sensibilização da tinta.

A escolha do material a ser utilizado deve ser feita em função da condição e sensibilidade da camada pictórica a ser limpa, assim como o nível de limpeza desejado para a obra. Entende-se que há muitas outras variáveis a serem exploradas no campo da limpeza de pinturas acrílicas, assim como na interação dos géis e emulsões com o substrato. Finalmente, deve-se priorizar, sempre que possível, a aplicação de sistemas pouco invasivos, menos tóxicos e mais seguros para a obra e para o profissional no âmbito da prática da conservação e restauro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguero, N. F. (2017). *Estudo de processos de degradação de pigmentos de coloração azul e amarela* [Master's thesis]. Universidade de São Paulo.

Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., & Kramer, O. (1993). Towards a Phenomenological Definition of the Term 'Gel'. *Polymer Gels and Networks*, 1.

Anzani, M., Berzioli, M., Cagna, M., Campani, E., Casoli, A., Cremonesi, P., Fratelli, M., Rabbolini, A., Riggiardi, D. (2008). *Gel rigidi di agar per il trattamento di pulitura di manufatti in gesso*, quaderno n. 6, CESMAR 7, Saonara: Il prato.

Armisen R., Galatas, F., Hispanagar S. A. (2009). Agar. In *Handbook of hydrocolloids*, 2nd ed. by Phillips, G. O., Williams, P. A. Woodhead Publishing Limited, pp. 82-105.

Arnott, S., Fulmer, A., W E. Scott, I. C. M. Dea, Moorhouse, R., Rees, D.A. (1974). The agarose double helix and its function in agarose gel structure. *Journal of Molecular Biology*, 90.

Backx, B. P. (2020) Green nanotechnology: only the final product that matters? *Natural Product Research*. DOI: 10.1080/14786419.2020.1855168

Baglioni, P., Baglioni, M., Bonelli, N., Chelazzi D., Giorgi R. (2018). *Smart soft nano materials for cleaning, Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation, and Restoration of Cultural Heritage*, Elsevier.

Baglioni, P., Berti, D., Bonini, M., Carretti, E., Dei, L., Fratini, E., Giorgi, R. (2014). Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage. *Advances in Colloid and Interface Science*, 205, 361-371.

Baglioni, P., Giorgi, R., Dei, L., Berti, D., Caminati, G., Chelazzi, D. *et al.* (2015). *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Bertasa, M., Botteon, A., Brambilla, L., Riedo, C., Chiantore, O., Poli, T., Sansonetti, A., Scalarone, D. (2017). Cleaning materials: A compositional multi-analytical

characterization of commercial agar powders. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 310-317. doi:10.1016/j.jaap.2017.03.011.

Bertasa, M., Canevali, C., Sansonetti, A., Lazzari, M., Malandrino, M., Simonutti, R., Scalarone, D. (2021). An in-depth study on the agar gel effectiveness for built heritage cleaning. *Journal of Cultural Heritage*, 47, 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.10.007>.

Binks, B. (1998) Emulsions – Recent Advances in Understanding. In Binks, B. (Ed.) *Modern Aspects of Emulsion Science* (pp. 1-48). The Royal Society of Chemistry.

Boon, J. J., Learner, T. (2002). Analytical mass spectrometry of artists' acrylic emulsion paints by direct temperature resolved mass spectrometry and laser desorption ionisation mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64(2), 327–344. doi:10.1016/s0165-2370(02)00045-1

Burke, J. (2011). Solvents and Solubility. In B. Kanegsberg, E. Kanegsberg. (Ed.). *Handbook for Critical Cleaning: Cleaning Agents and Systems* (second edition, pp. 95-114). Boca Raton, Florida: Taylor & Francis.

Calvo-Flores, F., Monteagudo-Arrebola, M., Dobado, J. and Isac-García, J. (2018). Green and Bio-Based Solvents. *Topics in Current Chemistry*, 376 (3).

Cardaba, I., Poggi, G., Baglioni, M., Chelazzi, D., Maguregui, I., & Giorgi, R. (2019). Assessment of aqueous cleaning of acrylic paints using innovative cryogels. *Microchemical Journal*, 104311. doi:10.1016/j.microc.2019.104311

Casoli, A., Di Diego, Z., Isca, C. (2014). Cleaning painted surfaces: evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gel residues. *Environmental Science and Pollution Research*, 21.

Conti, A. (1988) A History of the Restoration and Conservation of Works of Art.

Corteza, I.M. (2017). *Contributions to the Study of Aging Processes in Painting Layers Based on Synthetic Resins*. PhD Thesis. Bucharest. University Politehnica of Bucharest.

Cortea, I.M., Rădvan, A., Vasiliu, C., Pușcaș, N. (2014). Preliminary Results of Accelerated Ageing Tests on Acrylic Art Paints. *UPB Scientific Bulletin*, 76 (1).

CP KELCO (2008). Gellan Gum Book, 5th edition.

Cremonesi, P. (1997). *Materiali e metodi per la pulitura di opere policrome*. Padova: Il prato.

De Piles, M. (1776) *Éléments de peinture pratique. Oeuvres diverses de M. de Piles*. Vol. 3. Amsterdam, Leipzig: Arkstée et Merkus; Paris: Jombert.

Derrick, M., Stulik, D., & Landry, J. (1999). *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles, Calif.: Getty Conservation Institute.

Digney-Peer, S., Burnstock, A., Learner, T., Khanjian, H., Hoogland, F., Boon, J. (2004). The Migration of Surfactants in Acrylic Emulsion Paint Films. *Studies in Conservation*, 49 (2), 202-207.

Dillon, C.E., Lagalante, A.F., Wolbers, R.C (2014). Acrylic emulsion paint films. The effect of solution pH, conductivity and ionic strength on film swelling and surfactant removal. *Studies in Conservation*, 59, 52 - 62.

Djabourov, M. (1985). Gelation of Physical Gels: The Gelatin Gels. *Physics of Finely Divided Matter*, 21–23. doi:10.1007/978-3-642-93301-1\_3

Druzik, J., Cass G. (2000). *A new look at soiling of contemporary paintings by soot in art museums*. Paper presented at Third Indoor Air Quality Meeting, Oxford Brookes University, Oxford, UK.

Duncan, T. T. (2017). *Hydrogels and Organogels from Partially Hydrolyzed Poly(Vinyl Acetate)s And Boron-Based Crosslinkers: Development, Characterization, and Application to the Conservation of Art*. PhD Thesis. Georgetown University.

Fardi T., Pintus V., Kampasakali E., Pavlidou E., Schreiner M., Kyriacou G. (2018). Analytical characterization of artist's paint systems based on emulsion polymers and synthetic organic pigments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Feller, R.L. (1969). Polymer Emulsions III. *Bulletin of the American Group. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 9 (2), 15-17.

Florio, P.A., Mersereau, E.P. (1955). Control of Appearance Changes due to Soiling: The Mechanism, Measurement, and Reduction of Soiling Changes in Carpet During Use. *Textile Research Journal*, 27(7), 641-649.

Franzoni, E., Volpi, L., Bonoli, A., Spinelli, R., & Gabrielli, R. (2018). The environmental impact of cleaning materials and technologies in heritage buildings conservation. *Energy And Buildings*, 165, 92-105. doi: 10.1016/j.enbuild.2018.01.051

Hackney, S. (2013). The Art and Science of Cleaning Paintings. In Mecklenburg, M.F., Charola, A.E., Koestler, R. J. (Ed.). *New Insights into the Cleaning of Paintings*, pp. 11-15. Washington D.C.: Smithsonian Institution Scholarly Press.

Hardeberg, J.Y. (1999). *Acquisition et reproduction d'images couleur: approches colorimétrique et multispectrale*. Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications - Télécom ParisTech, Français.

Hublik, G. (2012). Xanthan. In J. E. McGrath, M. A. Hickner, R. Höfer (Ed.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference, volume 'Polymers for a Sustainable Environment and Green Energy*, pp. 221-228. Elsevier.

Hayes, J., Golden, M., Smith, G.D. (2007). From Formulation to Finished Product: Causes and Potential Cures for Conservation Concerns in Acrylic Emulsion Paints. In *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium*. pp.58-65. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Horne, R., Grant, T., & Verghese, K. (2011). *Life cycle assessment*. Collingwood: CSIRO Publ.

Hubbard, T. (1775) Valuable secrets concerning arts and trades. London: Will Haye.

Iannuccelli, S., Sotgiu, S. (2010). Wet Treatments of Works of Art on Paper with Rigid Gellan Gels. *The Book And Paper Group Annual*, 29, 25-39.

Izzo, F.C., Balliana, E., Pinton, F., Zendri, E. (2015). Preliminary Study of The Composition Of Commercial Oil, Acrylic And Vinyl Paints and their Behaviour After Accelerated Ageing Conditions. *Conservation Science in Cultural Heritage*.

Jablonski, E., Learner, T., Hayes, J. and Golden, M. (2004). Conservation Concerns for Acrylic Emulsion Paints: A Literature Review. *Tate Papers*, 2.

Khandekar, N. (2004). Gelled Systems: Theory and Early Application. In Dorge, V. (Ed.) *Solvent gels for the cleaning of works of art* (pp. 5-7). Getty Conservation Institute.

Kampasakali, E., Ormsby, B., Phenix, A., Schilling, M., Learner, T. (2011). A preliminary study into the swelling behaviour of artists' acrylic emulsion paint films.

Kanth, A.P., Singh, M., Pandey, S.C. (2017). An Explorative Study of Cleaning Acrylic Painted Surfaces with Concentrated Polyelectrolytic Xanthan Hydrogels. *International Journal of Engineering & Science Research*, 7(12), 176-185.

Kanth, A., Singh, M., Pandey, S. C. (2018). Optimizing the Rigidity of Gellan and Agar Gels for Cleaning Sensitive Acrylic Emulsion Painted Surfaces. *International Journal of Conservation Science*, 9(3), 451-462.

Keynan, D. and Hughes, A. (2013). Testing the Waters: New Technical Applications for the Cleaning of Acrylic Paint Films and Paper Supports. *The Book and Paper Group Annual*, 32, 43-51.

Kirchmajer, D., Steinhoff, B., Warren, H., Clark, R., Panhuis, M. (2014). Enhanced gelation properties of purified gellan gum. *Carbohydrate Research*, 388(1), 125-129.

Krstonosic, V., Dokic, L., Nikolic, I., Milanovic, M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, 45, 9-17.

Learner, T. (2000). A Review of Synthetic Binding Media in Twentieth-Century Paints. *The Conservator*, 24 (1), 96–103.

Learner, T. (2007). Modern Paints: Uncovering the Choices. In *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium*. pp.3-16. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Learner, T., Chiantore, O., Scalarone D. (2002). Ageing Studies of Acrylic Emulsion Paints. In *ICOM Committee for Conservation, 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22–27 September 2002: Preprints*.

Learner, T., Ormsby, B. (2009). Cleaning Acrylic Emulsion Paints: Putting Research into Context. In *Art Today, Cultural Properties of Tomorrow. The Conservation and Restoration of Contemporary Artwork. Proceedings of the SF-IIC Conference*, ed. Stefanaggi, M., Hocquette, R., pp.193–199. Paris: Institut National du Patrimoine.

Lee Scott, C. (2012). The use of agar as a solvent gel in objects conservation. *Objects Specialty Group Postprints*, 19, 71-83. The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works.

Ludwig, I. (2008). *Drying, Film Formation and Open Time of Aqueous Polymer Dispersions: An Investigation of Different Aspects of by Rheometry and Inverse-Micro-Raman Spectroscopy (IMRS)*. Dissertação. Universität Karlsruhe (TH).

Maheaux, A. F. (2015). Cross-Disciplinary Uses for Gellan Gum in Conservation. *The Book and Paper Group Annual*, 34, 69-79.

Medin, A. (1995). *Studies of Structure and Properties of Agarose*. PhD Thesis, Acta Universitatis Upsaliensis.

Michalski, S. (1990). A physical model of the cleaning of oil paint. In J.S. Mills, P. Smith (Ed.), *Cleaning, retouching and coatings: Proceedings of the contributions to the Congress, Brussels, 3–7 September 1990*. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

Minolta, K. (2007). Comunicação precisa da cor: controle de cor da percepção à instrumentação. Asaka: Konica Minolta Sensing.

Mojet, B. L., Ebbesen, S. D., Lefferts, L. (2010). Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 4643. doi:10.1039/c0cs00014k

Nitta, Y. (2005). *Gelation and Gel Properties of Gellan Gum and Xyloglucan*. Dissertação. Osaka City University

Ormsby, B., Hackney S., Smithen P., Green T., Learner T., Hagan E., Townsend J. (2007). Caring for Acrylics: Modern and Contemporary Paintings. *TATE*, 32. <http://www.tate.org.uk/download/file/fid/4462>.

Ormsby, B., Kampasakali, E., Learner, T. (2013). Surfactants and Acrylic Dispersion Paints: Evaluating Changes Induced by Wet Surface Cleaning Treatments. *Proceedings of the Cleaning 2010 Congress: New Insights into the Cleaning of Paintings*, pp.159-164.

Ormsby, B., Kampasakali E., Miliani C., Learner, T. (2009). An FT-IR based exploration of the effects of wet cleaning artists' acrylic emulsion paints. *e-Preservation Science*, 6, 186–195.

Ormsby, B., Learner, T. (2009). The Effects of Wet Surface Cleaning Treatments on Acrylic Emulsion Artists' Paints. *Reviews in Conservation*, 10. 29–41.

Ormsby, B., Learner T., Foster G., Druzik J., Schilling M. (2006). Wet Cleaning Acrylic Emulsion Paint Films: An Evaluation of Physical, Chemical, and Optical Changes. In *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium*. pp. 189–200. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Phenix, A. (2002). The Swelling of Artists' Paints in Organic Solvents. Part 2, Comparative Swelling Powers of Selected Organic Solvents and Solvent Mixtures. *Journal of the American Institute for Conservation*, 41 (1), 61-90. Taylor & Francis, Ltd.

Phenix, A., Sutherland, K. (2001). The cleaning of paintings: effects of organic solvents on oil paint films. *Studies In Conservation*, 461, 47-60. doi: 10.1179/sic.2001.46.supplement-1.47.

- Pilz, C. (2004). *Influência das Propriedades da Resina nas Propriedades de uma Tinta Base Água*. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.
- Pintus, V., Wei, S., Schreiner, M. (2012). UV ageing studies: evaluation of lightfastness declarations of commercial acrylic paints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 1567–1584.
- Ploeger, R., Murray, A., Hesp, S.A.M., Scalarone, D. (2007). Morphological Changes and Rates of Leaching of Water-Soluble Material from Artists' Acrylic Paint Films during Aqueous Immersions. In *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium*, pp. 201-207.
- Ravenel, N. (2010). Pemulen® TR-2: An Emulsifying Agent with Promise. *WAAC Newsletter*, 32 (3).
- Rodriguez, S. H. (2017). Les propriétés, actions et principales problématiques des gels de Pemulen®TR-2. *CeROArt*, (EGG 6). doi:10.4000/ceroart.5278
- Russick, S., Dobrowolski, N., Nosek, B., & Williams, R. (2018). Tip: Gellan Gum Tips. *The Book And Paper Group Annual*, 37, 162-164.
- Sansonetti, A., Bertasa, M., Canevali, C., Rabbolini, A., Anzani, M., & Scalarone, D. (2020). A review in using agar gels for cleaning art surfaces. *Journal of Cultural Heritage*. doi: 10.1016/j.culher.2020.01.008
- Silva, M.F. (2011). *Analytical study of accelerated light ageing and cleaning effects on acrylic and PVAc dispersion paints used in Modern and Contemporary Art*. PhD Thesis. Universidad Politecnica de Valencia.
- Silva, M., Silva, A.B., Giacomini, F., Arzani, V.C., Ferreira, F.L., Ruggeri, T. (2016). *Tingimento de Têxteis com o Corante Natural Extraído dos Excrementos do Bicho-da-Seda*. Conference: 4º CONTEXMOD - Congresso Científico Têxtil. Blumenau.
- Speedy, L. (2014). *The Effects of Shear on Neutralized Carbomers in Aqueous Conditions*.

- Stavroudis, C. (2009). Sorting out Surfactants. *WAAC Newsletter*, 31(1).
- Stavroudis, C. & Doherty, T. (2013). The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paintings. *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, 3, 139-145.
- Stolow, N. (1957a). The action of solvents on drying oil films. Part 1. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 40, 377-402.
- Stolow, N. (1954). A modified apparatus for measuring the swelling of polymer films in solvents. *J. Scientific Instruments*, 31, 416-420.
- Stolow, N. (1961). Application of science to cleaning methods: Solvent action studies on pigmented and unpigmented linseed oil films. *Studies in Conservation*, 6(1), 84-88.
- Stolow, N. (1957b). The Measurement of Film Thickness and of Solvent Action on Supported Films. *Studies in Conservation*, 3(1), 40-44. doi:10.2307/1504933
- Stolow, N. (1976). Solvent action. In *Conservation and restoration of pictorial art*. London: International Institute for Conservation and Butterworths. 153–57.
- Stringari, C., Pratt, E (1993). The Identification and Characterization of Acrylic Emulsion Paint Media. In *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials*, Canadian Conservation Institute, pp. 411–40.
- Stulik, D., Miller, D., Khanjian, H., Khandekar, N., Wolbers, R., Carlson, J., Petersen, W. (2004). *Solvent gels for the cleaning of works of art*. Marina del Rey, CA, USA: Getty Conservation Institute.
- Sullivan, M., Duncan, T., Berrie, B. (2017). Rigid polysaccharide gels for paper conservation: a residue study. In *Gels in the Conservation of Art*, pp. 250-56. London: Archetype.
- Sutherland, K. (2013). Solvent Leaching Effects on Aged Oil Paints. In Mecklenburg, M.F. , Charola, A.E., Koestler, R. J. (Ed.). *New Insights into the Cleaning of Paintings*, pp. 45 - 49. Washington D.C.: Smithsonian Institution Scholarly Press.

Sworn, G. (2009). Gellan gum. In *Handbook of hydrocolloids*, 2nd ed. by Phillips, G. O., Williams, P. A. Woodhead Publishing Limited, pp. 204–227.

Sworn, G. (2009). Xanthan gum. In *Handbook of hydrocolloids*, 2nd ed. by Phillips, G. O., Williams, P. A. Woodhead Publishing Limited, pp. 186-202.

Tegeli, V. S., Thorat, Y. S., Shivsharan, U. S., Gajeli, G. B., Kumbhar, S. T., Chougule, G. K. (2011). Pemulen® as Versatile Emulsifier. *International Journal of Drug Formulation & Research*, 2(1), 52-63.

Tilley, R. J. D. (2011) *Colour and the Optical Properties of Materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour*. Reino Unido: John Wiley and Sons; 2ª edição.

Volpi, F. (2017). *Green Strategies for The Cleaning of Works of Art: Setting up of an Analytical Protocol for the Evaluation of Cleaning*. (Ph.D thesis). Università di Bologna.

Vuhar, S., Teearu, A., Peets, P., Joosu, L., Leito, I. (2016). ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 408, 373–3379.

Xu, L., Xu, G., Liu, T., Chen, Y., Gong, H. (2013). The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions. *Carbohydrate Polymers*, 92, 516-522.

Winnik, T.M., Urban, M. eds. (1996). *Film Formation in Waterborne Coatings*. ACS *Symposium Series*. Washington DC: American Chemical Society.

Wolbers, R. (2000). *Cleaning painted surfaces: Aqueous Methods*. London: Archetype Publications.

Zumbühl, S., Attanasio F., Scherrer N., Muller W., Fenners N., Caseri W. (2007). Solvent Action on Dispersion Paint Systems and the Influence of Morphology — Changes and Destruction of the Latex Microstructure. In *Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium*, pp. 257–268. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.