

VI ENCONTRO  
LUSO-BRASILEIRO  
CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO  
CONEXÕES 2021

## O uso de nanoemulgéis de acetato de etila e dimetilsulfóxido na remoção de camadas pictóricas acrílicas

Ana Vitória Aguiar Monteiro

anamonteirocn@gmail.com (autora apresentadora)

Escola de Belas Artes, Universidade Federal de Minas Gerais,  
Belo Horizonte, Brasil

Laura Beatriz de Paula Santos Damasceno

Escola de Belas Artes, Universidade Federal de Minas Gerais,  
Belo Horizonte, Brasil

João Cura D'Ars de Figueiredo Junior

Escola de Belas Artes, Universidade Federal de Minas Gerais,  
Belo Horizonte, Brasil

### • Resumo

O processo de remoção de camadas de tintas é comum em procedimentos de restauração de obras de arte. A utilização de solventes para auxiliar na remoção apresenta vantagens e desvantagens tanto para a obra quanto para o restaurador. Atualmente, o uso de solventes orgânicos na forma de emulsões reduz sua toxicidade e o uso em géis permite ainda um controle de aplicação. O uso de nanoemulgéis pode otimizar procedimentos de remoção de tintas ao recorrer a propriedades das escalas nanométricas dos materiais como maior superfície de contato. Neste trabalho, nanoemulgéis aquosos contendo goma xantana como gelificante e os solventes acetato de etila e/ou dimetilsulfóxido foram empregados em fac-símiles de tintas acrílicas para estudar sua eficiência de remoção e efeitos superficiais sobre camadas de tintas. As medidas de eficiência de remoção foram obtidas por medidas gravimétricas e os efeitos superficiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (EDS). Os resultados indicaram que os nanoemulgéis foram capazes de remover as tintas acrílicas em condições dependentes do tempo de aplicação. As superfícies das tintas submetidas aos nanoemulgéis sofreram alterações como ondulações e lixiviação que foi confirmada pela variação de teores de titânio e oxigênio componentes do pigmento. Os resultados indicam os nanoemulgéis como materiais promissores para o uso na remoção de tintas acrílicas.

Palavras-Chave: nanoemulgéis; nanotecnologia; tinta acrílica; remoção pintura.



UFPEL



ACORRS  
Associação dos Conservadores e Restauradores de Bens Culturais de Rio Grande do Sul



## • Abstract

The process of removing paint layers is common in conservation procedures. The use of solvents to aid removal has advantages and disadvantages for both the art piece and the restorer. Currently, the use of organic solvents in the form of emulsions reduces their toxicity, and their use in gels also allows application control. The use of nanoemulgels can optimize paint removal procedures by resorting to nanoscale properties of materials with larger contact surface. In this work, aqueous nanoemulgels containing xanthan gum as gelling agent, and ethyl acetate and/or dimethyl sulfoxide as solvents, were used in acrylic paint facsimiles to study their removal efficiency and superficial effects on paint layers. Removal efficiency measurements were obtained by gravimetric measurements, and surface effects were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS). The results indicated that nanoemulgels were able to remove acrylic paints depending on the application time. The surfaces of paints subjected to nanoemulgels underwent changes such as ripples and leaching, which were confirmed by the variation in the levels of titanium and oxygen components of the pigment. The results indicate that nanoemulgels are promising materials to remove acrylic paints.

Keywords: nanoemulgel; nanotechnology; acrylic painting; painting removal

## 1. Introdução

Talvez uma das práticas mais ambíguas do conservador-restaurador seja a limpeza e a remoção de camadas pictóricas em um objeto artístico, pois, apesar da eminente necessidade de intervenção devido à deterioração e sujidades, que ocasionam em mudanças estética, um ato mal coordenado pode fragilizar a obra e causar danos irreversíveis.

Essa etapa das práticas de restauração pode ser direcionada por dois caminhos: intervenção mecânica ou intervenção química (PASCUAL; PATIÑO, 2003, p.111). A intervenção mecânica é feita pelo uso de bisturis e/ou pinças, que elimina partículas sólidas e sujidades superficiais soltas; já os tratamentos químicos se utilizam de solventes – que são de interesse do presente artigo –, os quais atuam interpondo-se entre as partículas sólidas e facilitando a sua remoção.

É válido ressaltar que a ação de um solvente sobre uma camada pictórica é caracterizada por três fenômenos: penetração, dissolução e evaporação, sendo todas correlacionadas com as interações intermoleculares<sup>1</sup> do constituinte pictórico e do solvente. A revisão desses conceitos será necessária para as discussões a serem abordadas ao longo do texto, uma vez que a escolha dos solventes e a apresentação de outras abordagens, devem levar em consideração a atuação dessas etapas, a fim de minimizar danos desnecessários ao bem cultural.

A penetração de um solvente orgânico é viabilizada pela presença de fissuras (craquelês) e poros formados pela interatividade do aglutinante com os corantes e os pigmentos da camada pictórica. Ela pode ocorrer por capilaridade<sup>2</sup> e depende também da

1 A maneira como as moléculas interagem entre si: polares (dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio e forças de London) e apolares (covalente).

2 Seções estreitas dentro de um material, finas como fios de cabelo, que possibilitam a movimentação dos líquidos em escalas menores.

viscosidade<sup>3</sup> do solvente escolhido que controla seu escoamento (FIGUEIREDO JUNIOR, 2012, p. 102). Dessa forma, pinturas e vernizes que já passaram por variados estresses mecânicos, e que, por consequência, possuem uma maior quantidade de fissuras, ao entrarem em contato com solventes mais fluidos, pouco viscosos, ou seja de grande penetração, terão camadas subjacentes indesejadas afetadas, o que pode acarretar em futuros desprendimentos.

Já a dissolução se inicia quando a camada começa a absorver o solvente orgânico, ocorrendo dissolução ou inchamento, havendo remoção de material, processo denominado lixiviação<sup>4</sup> (FIGUEIREDO JUNIOR, 2012, p. 103). Porém, se a camada pictórica for muito reticulada – comum em pinturas mais antigas –, o solvente encontrará dificuldades para agir e somente as pequenas moléculas serão lixiviadas (FELLER; STOLOW; JONES, 1988, p. 66). Em geral, nesse processo, a interação com o solvente não causa dissolução da camada, mas sim um inchamento que diminui sua adesão a outras camadas ou ao substrato.

Ademais, tratamentos que se valem de uma variabilidade de solventes, com a intenção de alcançar certo resultado, sobrecarregam o local de aplicação e, mais uma vez, colocam em risco as camadas mais profundas devido à penetração do solvente o que, na maioria das vezes, não deveriam sofrer danos.

Por fim, a evaporação é relativa à volatilidade dos solventes orgânicos, ou seja, a mudança do solvente da fase líquida para a gasosa sob ação de calor que, por consequência, deixa de atuar sobre a superfície pictórica. Essa particularidade é de grande interesse para os restauradores, pois ela proporciona um maior controle da aplicação do solvente por controlar o tempo de interação e, também, impede que as camadas indesejadas sejam sensibilizadas.

A evaporação de um solvente orgânico também é um componente necessário para a avaliação de toxicidade, pois produtos de alta toxicidade e volatilidade são extremamente nocivos à saúde por terem as vias de absorção, por pele e inalação, facilitadas (FIGUEIREDO JUNIOR, 2002, p.36). Por exemplo: vernizes obtidos de solventes aromáticos, muito populares pelas boas propriedades, como benzina (White Spirits), tolueno e xileno, possuem níveis de toxicidade consideráveis (BOELSUMS; FIGUEIREDO JUNIOR; SOUZA, 2020, p. 3).

Semelhantemente à alta toxicidade<sup>5</sup>, a inflamabilidade<sup>6</sup> dos solventes orgânicos é outro ponto significativo acerca do tratamento de pintura. Os três solventes já citados (benzina, tolueno e xileno) possuem ponto de fulgor entre 22,7°C e 37,7°C – de acordo com a NFPA<sup>7</sup> –, o que os classifica como produtos de fácil inflamabilidade, sendo de risco

3 A viscosidade dos líquidos é a capacidade de escoamento do material, assim, quanto mais viscoso mais difícil seu escoamento. A viscosidade pode ser estabelecida pela força das interações intermoleculares e pelo tamanho da molécula.

4 Os polímeros (principal organização molecular das tintas e vernizes), que possuem cadeias lineares (não-reticulados), movimentam-se com mais liberdade, logo, sua remoção é facilitada. O oposto ocorre com polímeros muito reticulados, que possuem mobilidade mecânica limitada.

5 É válido pontuar que a toxicidade de uma substância pode ser definida pela "sua capacidade de causar efeitos nocivos a um indivíduo, os quais podem atingir não somente um número limitado de células, mas também um órgão ou mesmo um corpo na sua totalidade" (CRUZ, 2002, p. 27).

6 A inflamabilidade é "calculada medindo-se o ponto de inflamação dos solventes. O ponto de inflamação é a temperatura acima da qual uma mistura de vapores de solventes e ar pode ser acendida por uma chama ou por uma faísca" (TORRACA, 1991 in CRUZ, 2002, p.113).

7 NFPA: National Fire Protection Association.

considerável para os profissionais que os manipulam. Essa tipologia de componentes também requer práticas específicas para o descarte, a fim de evitar desdobramentos ambientais negativos.

A partir dessas considerações, faz-se necessário refletir acerca do uso indiscriminado de solventes, assim como novas propostas para intervenções menos intrusivas. A obtenção de sistemas de limpeza que reduzam o uso de solventes orgânicos permite a redução dos danos ambientais, assim como a redução de riscos de incêndio. Em relação à própria ação de limpeza, o controle dos fenômenos de evaporação e penetração pode ser otimizado pela imobilização dos solventes orgânicos em géis. O controle da penetração, em si, tende a diminuir a abrasividade na limpeza e remoção de camadas pictóricas subjacentes nos bens culturais, já que reduz processos de lixiviação e inchamento ao favorecer que a dissolução ocorra na região do gel.

Os géis são sistemas coloidais<sup>8</sup> formados por um dispersante e um disperso. O dispersante é geralmente um polímero sólido que consegue reter o disperso, um líquido, entre suas ligações covalentes cruzadas. Quando o disperso é um líquido orgânico, o gel é denominado organogel e, se este líquido é água, a denominação é hidrogel. Ambos os géis possuem boas propriedades mecânicas que favorecem sua aplicação em camadas pictóricas com pouca penetração e evaporação (STAVROUDIS; BLANK, 1989). Resíduos dos géis após a aplicação podem ser removidos com menor lixiviação e inchamento que o uso de solventes isolados.

Em virtude da discussão feita em relação à toxicidade e à inflamabilidade, os hidrogéis ganham destaque pelo uso de água. Porém, para a remoção de camadas pictóricas de baixa polaridade, como as tintas acrílicas, eles são ainda incapazes de terem uma ação satisfatória de ação, o que demanda seu uso combinado com solventes orgânicos. Esses solventes orgânicos podem ter sua ação otimizada, mesmo com uma redução de seus teores, caso eles sejam utilizados na forma de nanoemulsões.

A união da nanociência, a qual que visa estudar, caracterizar, identificar e produzir novos produtos que atuem na escala nano (SILVA, 2008, p. 83), juntamente com os benefícios que as emulsões proporcionam, através do controle das atividades de moléculas hidrofílicas/hidrofóbicas em um sistema de matriz apolar ou polar (BAGLIONI *et al*, 2009, p. 8966), faz com que os novos materiais possuam uma maior reatividade, mesmo em meio de água, devido à sua maior área superficial e, com isso, sejam capazes de remover materiais pictóricos de baixa polaridade com menor uso de força mecânica.

Uma nanoemulsão pode ser definida como uma emulsão<sup>9</sup> convencional composta por partículas micelares, as quais podem ser do tipo óleo em água (O/A) ou água-em-óleo (A/O). A diferença entre elas reside na escala das nanoemulsões, as quais possuem micelas com diâmetros menores que 100nm em relação às emulsões que possuem estas micelas na ordem de grandeza de micrômetros. As nanoemulsões de óleo em água são termodinamicamente instáveis na dispersão coloidal; de modo que para alcançar uma estabilidade cinética, é necessário que moléculas de surfactante estejam dispersas dentro do meio aquoso, para, assim, encapsular os componentes lipofílicos, que garantirão

8 Sistemas coloidais ou ainda dispersões coloidais são sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma das suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1µm.

9 Emulsão é um sistema heterogêneo que possui pelo menos um líquido não miscível disperso em outro com a ajuda de um agente surfactante, existem emulsões em macro, micro e nano escalas.

a formação da nanoemulsão (McCLEMENTS, 2012, p.1720). Nano e micro emulsões já possuem aplicação na limpeza de obras (ORMSBY, 2016, p.13).

Para além disso, as nanoemulsões em gel, os nanoemulgéis, são formulações que agregam o gel à base da emulsão, em que as partículas da emulsão nanométricas podem ser preparados com a ajuda de métodos de alta ou baixa energia, sendo que depois são transformados em nanoemulgel pela adição de um agente gelificante.

Destarte, devido à capacidade de confinamento e à alta viscosidade desses sistemas, eles apresentam muitas vantagens na remoção da camada pictórica de uma obra de arte em relação aos métodos tradicionais, já que:

- 1) a penetração do agente de limpeza nos poros da matriz, que constitui a maior parte da camada pintada, é minimizada como resultado da viscosidade muito alta;
- 2) há uma drástica diminuição do impacto ambiental, uma vez que a emulsão é principalmente composta por água (...);
- 3) resíduos podem ser removidos prontamente da superfície da pintura;
- 4) esses sistemas são opticamente transparentes, e a ação de limpeza pode ser monitorada visualmente e controlada durante a aplicação (BAGLIONI *et al.* 2009, p. 8966).

Em virtude de tudo o que foi apresentado, esta pesquisa teve como objetivo a obtenção de sistemas de nanoemulgéis com hidrogel. Esses nanoemulgéis foram direcionados para a remoção de camadas pictóricas de tintas acrílicas. Geralmente, esses materiais são removidos com solventes aromáticos, como o xileno que apresentam, porém, níveis de toxicidade e de danos ambientais consideráveis, o que justifica sua substituição por materiais de menor toxicidade.

## 2. Metodologia

A metodologia da pesquisa consistiu na obtenção de nanoemulgéis de nanoemulsões aquosas de acetato de etila com ou sem dimetilsulfóxido gelificados em goma xantana, hidrogel, para a remoção de tintas acrílicas. A seguir, descreve-se a obtenção dos materiais e procedimentos para medir a eficiência para a remoção das tintas.

- **Gel de goma xantana**

A goma xantana é um material de baixa toxicidade e foi utilizada como agente. Foi usada em concentração de 5%, a qual foi obtida pela dispersão de 0,25g de goma em 5mL de água destilada. Em seguida, com um misturador portátil (mini mixer à bateria), agitou-se a mistura até a consistência de um gel homogêneo. Após a obtenção, o gel foi utilizado imediatamente.

- **Nanoemulsões**

Foram desenvolvidas duas formulações de nanoemulsões (Tabela 1), sendo o único componente distinto a adição de DMSO na "Formulação 2", e a mudança no teor de acetato de etila (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) e etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) para se adequarem ao DMSO e manterem o volume

igual para cada formulação. Os componentes precisam ser adicionados na ordem disposta na Tabela 1, com agitação magnética constante. Essa ordem favorece o fenômeno de inversão de fase por composição (do Inglês, PIC - Phase Inversion Composition). A PIC permite a formação de nanoemulsões em sistemas de baixa energia (agitação mecânica, magnética etc.) ao alterar uma emulsão do tipo água em óleo (A/O) para óleo em água (O/A) ou vice-versa (ASWATHANARAYAN, J.B.; VITTAL, R.R., 2019, p.8).

**Tabela 1:** Composição das nanoemulsões 1 e 2.

Nanoemulsão	H <sub>2</sub> O / %	Acetato de Etila / %	Tween 80 / %	DMSO / %	Etanol / %
Formulação 1 (NG1)	35,21	35,21	7,04	0,00	22,54
Formulação 2 (NG2)	35,21	32,39	7,04	4,23	21,13

O Tween 80 (polissorbato) atua como surfactante<sup>10</sup>, e o etanol como co-surfactante.

### • Preparo de Nanoemulgel

Os nanoemulgéis foram preparados com as nanoemulsões NG1 e NG2 em géis de goma xantana para a aplicação imediata em diversas concentrações de gel/nanoemulsão. Essas concentrações variaram de 3:1, Nanoemulsão: gel, até 7:1. Esse procedimento objetivou testar a eficiência de remoção dos nanoemulgéis em função da sua trabalhabilidade, de acordo com sua viscosidade. As concentrações mais eficientes foram as de proporção 3:1 (5mL de nanoemulsão adicionados a 1,67g de gel) e de 5:1 (5mL de nanoemulsão adicionados a 1,00g de gel).

### • Caracterização do Aglutinante da Tinta e Medidas Gravimétricas de Massa Removida

O aglutinante da tinta foi caracterizado por espectroscopia vibracional no infravermelho por um equipamento Perkin – Elmer Spectrum GTX FTIR. Os experimentos foram feitos em pastilhas de KBr.

A eficiência da remoção de tintas acrílicas pelas formulações de nanoemulgel foram obtidas por medidas gravimétricas das massas removidas de tinta acrílica em fac-símiles.

Os fac-símiles de filmes de tinta acrílica comercial de cor laranja cádmio foram obtidos pela aplicação de 3 camadas de tinta, com pincel e sem diluição, em 2/3 do comprimento de placas de vidro de dimensão de 26,0 x 19,0 x 1,2mm. Testes iniciais foram realizados com telas de tecido como suporte. Observou-se a remoção das tintas, mas a absorção de água pelo tecido impediu a obtenção de dados quantitativos, levando à substituição do suporte pelo vidro.

Na etapa de remoção, mede-se inicialmente a massa do fac-símile, deposita-se sobre o filme de tinta cerca de 30mg do nanoemulgel e registra-se novamente a massa. O nanoemulgel é mantido sobre o filme por 30s e, ao fim deste tempo, ele e a tinta são

<sup>10</sup> Os surfactantes, ou tensoativos, têm como característica diminuir a tensão superficial de contato entre os líquidos, causada pelas ligações intermoleculares, permitindo que substâncias polares se misturem a apolares, formando uma emulsão.

removidos da superfície inicialmente com um *swab* de algodão seco seguido por um *swab* umedecido com água destilada. Na sequência, os fac-símiles são transferidos para uma placa de Petri e submetidos a uma secagem por evaporação em banho termostático a 35°C por 50 minutos. Após esse tempo, retira-se a amostra do banho, aguardam-se 10 minutos para o resfriamento e a massa do sistema é medida novamente. Esse ensaio é realizado em triplicata e o valor médio da massa removida é registrado.

Foram realizadas também medidas com os tempos de 60 e 90s de atuação do nanoemulgel sobre os filmes de tinta, seguindo o mesmo procedimento descrito acima. Obtêm-se, por fim, valores médios de remoção das formulações de nanoemulgel com atuação de 30, 60 e 90s.

### • Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com elétrons secundários para se observar o comportamento das camadas de tinta sob ação dos nanoemulgéis. As imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 200 FEG com detector integrado Pegasus para EDS (espectrômetro de raio-X de energia dispersiva), pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil (<http://www.microscopia.ufmg.br>). As medidas de EDS foram utilizadas para inferir sobre o pigmento da tinta.

Três amostras foram preparadas para a obtenção de imagens, sendo identificadas da seguinte forma:

- Controle: amostra sem a ação de nenhum solvente;
- NG1 / 5:1: amostra sob ação da formulação de nanoemulgel 1 na proporção 5:1;
- NG2 / 5:1: amostra sob ação da formulação de nanoemulgel 2 na proporção 5:1.

Foram estudadas as proporções de 5:1 por serem as mais ricas em nanoemulsão.

## 3. Resultados e discussão

O espectro de infravermelho da tinta encontra-se na Figura 1.

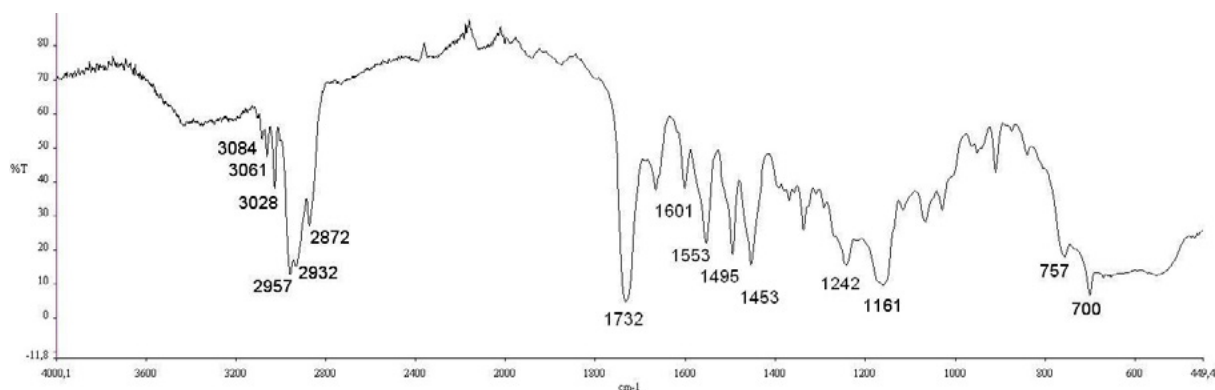


Figura 1: Espectro de absorção no infravermelho da tinta laranja comercial estudada.

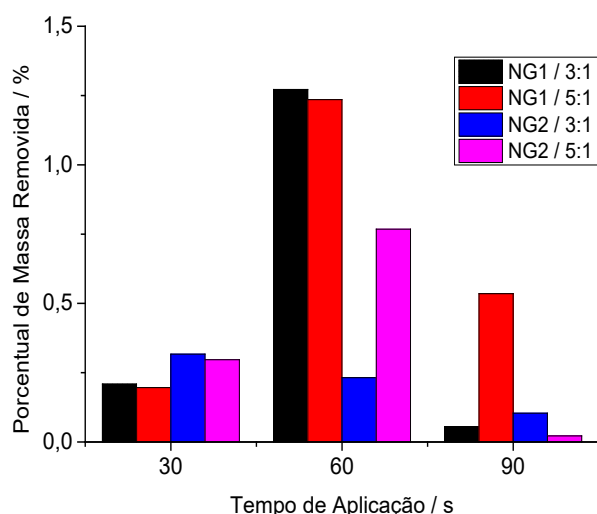
A análise do espectro no infravermelho indica que o aglutinante da tinta é provavelmente o copolímero butil acrilato – estireno, p(nBA/Sty). As bandas atribuídas ao estireno foram: 3084, 3061 e 3028cm<sup>-1</sup>(estiramento C-H aromático), 1601, 1495 e 1453cm<sup>-1</sup> (respiração do anel aromático), 757 e 700cm<sup>-1</sup> (deformação de C-H aromático fora do plano). A banda em 1242cm<sup>-1</sup> (C-O) foi atribuída ao butil – acrilato. As bandas em comum para ambos os monômeros foram: 2957, 2932 e 2872cm<sup>-1</sup> (estiramento C-H alifático), 1732cm<sup>-1</sup> (estiramento de carbonila, C=O) e 1161cm<sup>-1</sup> (estiramento C-O) (LEARNER, 1998; WANG, 2011).

A forte e larga absorção abaixo de 700cm<sup>-1</sup> indica a presença de um pigmento à base de óxido de titânio. A presença de titânio na tinta, assim como a indicação do pigmento presente serão discutidas junto com os dados de EDS.

Os resultados dos percentuais médios de massa de tinta acrílica removidas por medidas gravimétricas, após uma sequência de testes realizados, estão apresentados na Tabela 2. Na Figura 2 estes dados estão organizados em um diagrama de colunas para facilitar a leitura dos dados.

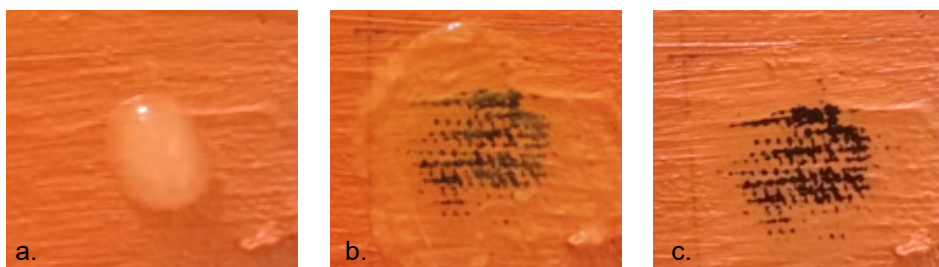
**Tabela 2:** Percentual de massa de tinta acrílica removida por nanoemulgel em função da formulação e tempo de aplicação.

Tempo / s	Porcentual de Massa de Tinta Acrílica Removida por Nanoemulgel / %			
	NG1		NG2	
	3:1	5:1	3:1	5:1
30	0,209	0,196	0,317	0,297
60	1,272	1,235	0,232	0,768
90	0,055	0,535	0,104	0,022



**Figura 2:** Diagrama de colunas do percentual de massa de tinta acrílica removida das formulações em função da proporção e tempo de aplicação.

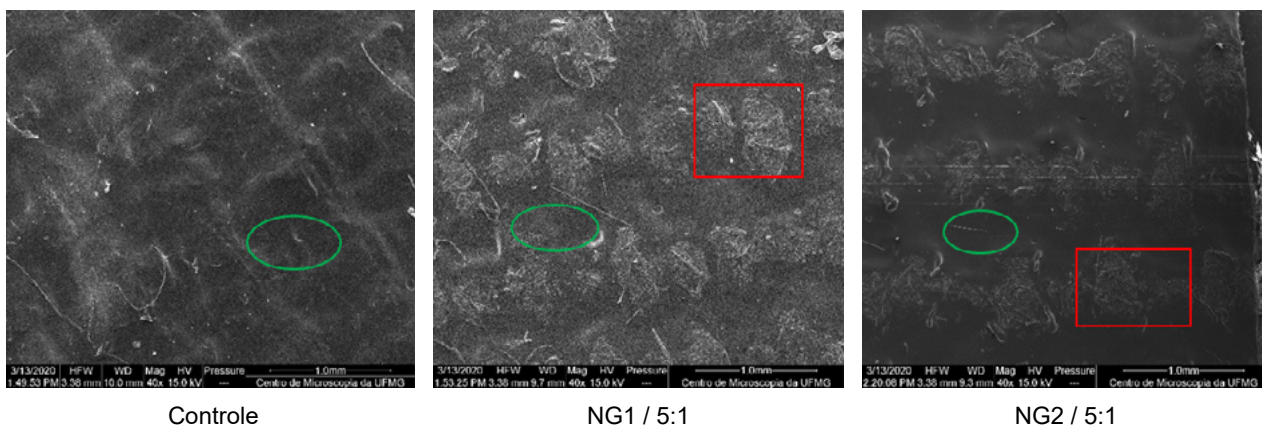
A análise dos dados indicou uma tendência de maior remoção de massa no tempo de 60s, sendo maior para a formulação NG1. A formulação NG2 apresentou uma remoção ligeiramente maior no tempo de 30s. A Figura 3 apresenta um registro fotográfico macroscópico da ação da formulação NG1 sobre a camada de tinta laranja contra um fundo preto. Observou-se que a remoção pode ser bem controlada por quem a realiza.



**Figura 3:** Registro fotográfico macroscópico da ação de remoção da formulação NG1. Aplicação do nanoemulgel em (a), seguida da sua fricção com *swab* sobre a tinta (b) e após remoção de NG1 (c).

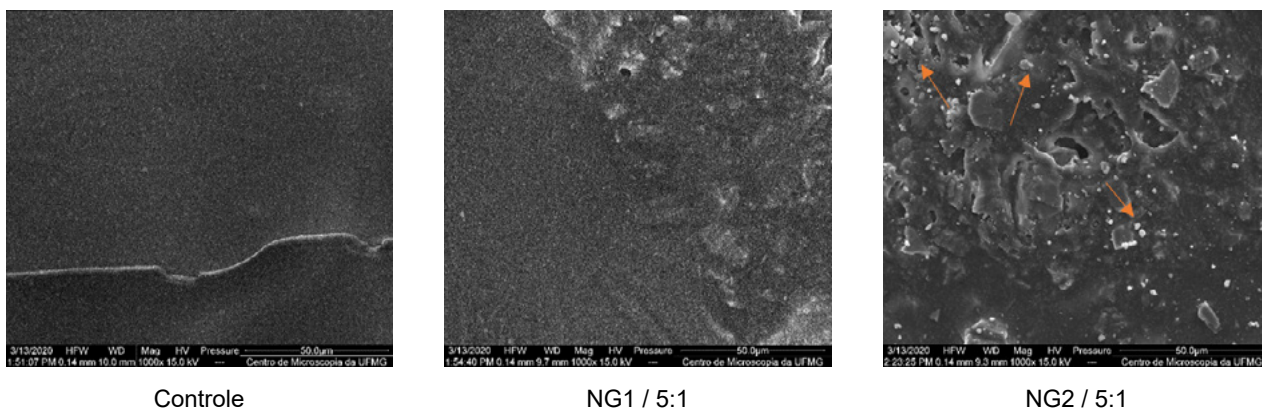
A formulação NG 2 no teor 3:1 apresentou uma constante redução na remoção da massa à medida que o tempo de aplicação sobre a tinta aumentava.

Devido aos resultados apresentados nos itens acima, foi decidido que para uma melhor compreensão do comportamento do produto, seria necessária uma análise microscópica sobre o comportamento dos nanoemulgéis na superfície da tinta. Desse modo, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que serão comparadas de acordo com a magnitude do aumento usado.



**Figura 4:** Imagens de MEV com aumento de 40 X.

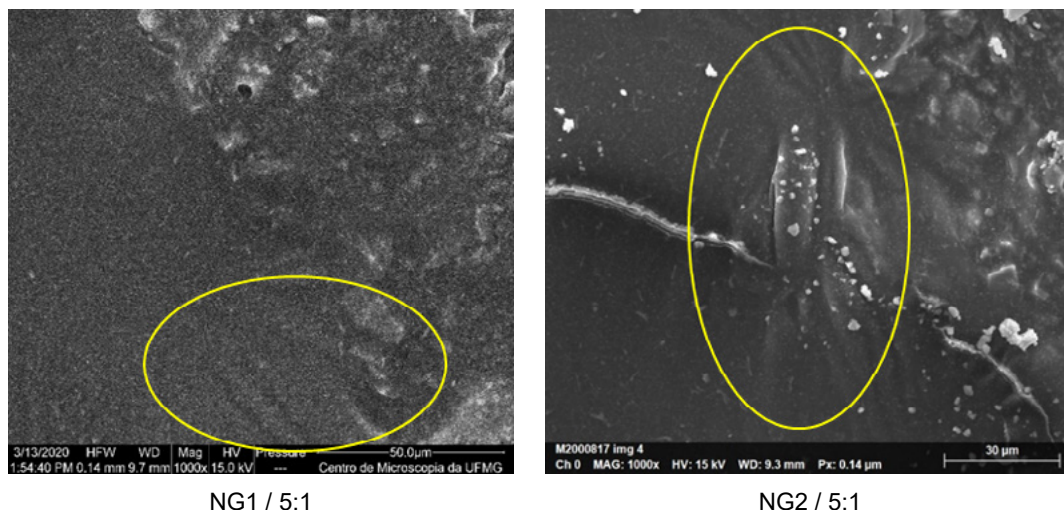
A análise das imagens em uma magnitude de 40 X (Figura 4) indica que a amostra NG1 / 5:1 apresenta uma área de retirada de tinta maior que a NG2 / 5:1, uma vez que as superfícies de maior exposição do suporte – indicadas pelos quadrados vermelhos – são mais extensas em NG1 / 5:1. Contudo, o aspecto da textura de tinta remanescente em NG2 / 5:1 é distinta das outras amostras – indicadas com círculos verdes – com uma aparência ondulada, podendo ser um indício da ação de NG2 sobre a tinta acrílica.



**Figura 5:** Imagens de MEV com aumento de 1.000 X.

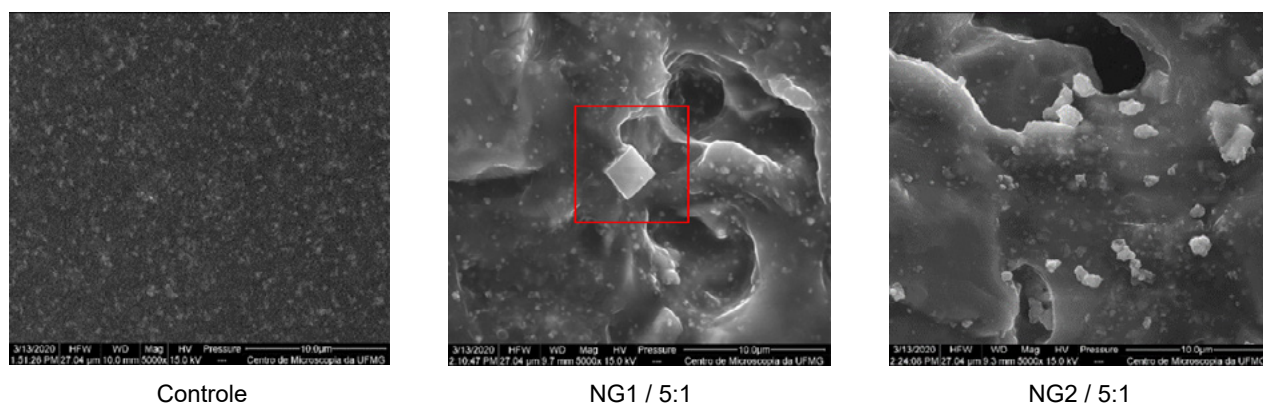
A ação da NG2 (Figura 5) apresenta-se mais agressiva sobre a amostra NG2 / 5:1, provocando certas crateras sobre a camada de tinta, além do aparecimento de sólidos na área em que o solvente foi aplicado – indicado pelas setas laranjas. Em NG1 / 5:1 a ação do solvente é mais branda, afetando menos a camada de tinta.

É válido comparar outra imagem de NG2 / 5:1 com a imagem de NG1 / 5:1 já apresentada, para maior análise.



**Figura 6:** Detalhe de ondulação da camada de tinta na amostra NG2 / 5:1 em relação à amostra NG1 / 5:1, aumento com 1.000 X.

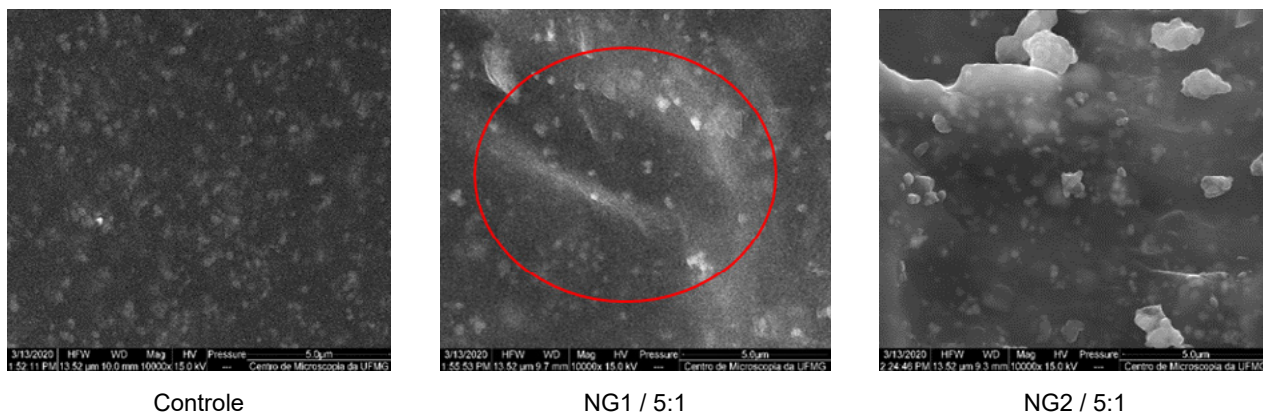
As regiões em destaque na Figura 6 – círculos amarelos – demonstram uma diferença na ação do NG1 comparada à NG2, por meio de visível “ondulação” da camada de tinta, além do aparecimento de sólidos e cristais. Em NG1 / 5:1 a área de “ondulação” é muito leve se comparada com a de NG2 / 5:1.



**Figura 7:** Imagens de MEV com aumento de 5.000 X.

No aumento de 5.000 X (Figura 7), os cristais e sólidos, citados anteriormente, podem ser notados nas três amostras, inclusive no controle, indicando que eles são parte da composição da tinta e não resquícios dos nanoemulgéis sobre a superfície da tinta. Provavelmente, esses materiais são os pigmentos ou podem ainda ser artefatos oriundos da exsudação dos surfactantes presentes na tinta (KAMPASAKALI *et al*, 2011, p. 223). Apesar de em NG1 / 5:1 aparecer um grande cristal, ele é o único que se ressalta na amostra, sendo que os outros ainda estão “inseridos” na composição da tinta. Em contrapartida,

NG2 / 5:1 apresenta vários sólidos desassociados da mistura da tinta. Tal situação se relaciona, como dito anteriormente, à ação dos nanoemulgéis NG1 e NG2 sobre a camada de tinta, sendo o NG2 mais agressivo em relação à outra.



**Figura 8:** Imagens de MEV com aumento de 10.000 X.

No aumento de 10.000 X (Figura 8), pode-se observar com maior clareza o que foi discutido em relação ao aumento de 5.000 X, já que NG2 / 5:1 contém vários sólidos desassociados, devido à ação do nanoemulgel, além de deformações profundas na camada de tinta. Em NG1 / 5:1 há um leve aspecto de ondulação – área indicada pelo círculo vermelho –, mas a amostra como um todo não apresenta tantos sólidos desassociados.

A análise de EDS apresentou a presença de titânio na tinta o que, somado aos dados de infravermelho, indicou que o pigmento responsável pela cor laranja é um dióxido de titânio dopado, provavelmente o PBr 24 (C.I. 77310). Os teores de titânio e oxigênio nas amostras NG1 / 5:1 e NG2 / 5:1 estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Teores percentuais de massas normalizadas de titânio e oxigênio nas amostras NG1 / 5:1 e NG2 / 5:1 obtidos por EDS.

Elementos	Teores nas amostras / %	
	NG1 / 5:1	NG2 / 5:1
Titânio	28,82	17,27
Oxigênio	56,05	38,71

Os menores teores de titânio e oxigênio em NG2 / 5:1 podem ser atribuídos à maior lixiviação local causada pela maior penetração do nanoemulgel quando possui DMSO em sua composição. Isso foi observado pelos sólidos e cristais desassociados.

A formulação NG1 provocou uma maior remoção superficial de área, o que resultou em uma porcentagem maior de remoção. A formulação NG2 removeu menos, porém apresentou maior lixiviação nas áreas em que atuou. Isso foi visível pelas imagens de MEV e pela diminuição do teor de titânio e oxigênio, associado ao pigmento laranja, pelos dados de EDS. A maior lixiviação da formulação NG2 pode ser sugerida devido à sua maior penetração. O DMSO possui tensão superficial de 43,53 dyn.cm<sup>-1</sup> e o acetato de etila e etanol possuem, respectivamente, 23,75 e 22,27 dyn.cm<sup>-1</sup>. A adição do DMSO gera um aumento na tensão superficial da fase orgânica, o que resulta em um aumento da capilaridade e, conseqüentemente, da penetração.

## 4. Considerações finais

Os nanoemulgéis apresentaram um comportamento promissor para uso em situações de remoção de tintas acrílicas em trabalhos de restauração de obras de arte. A obtenção das nanoemulsões por inversão de fase facilita a obtenção desses sistemas em ateliers de restauro sem o uso de equipamentos sofisticados ou processos complexos. Os solventes e reagentes usados são de baixo custo, o que também facilita a aquisição. Isso foi observado pelas medidas gravimétricas, assim como pela microscopia eletrônica de varredura. As vantagens de menor impacto ambiental e à saúde incentivam o maior conhecimento e desenvolvimento desses materiais.

O trabalho apresentado mostra que ainda há muito o que percorrer acerca dos caminhos para o desenvolvimento de solventes menos agressivos aos bens culturais e aos profissionais da restauração. Os estudos se encontram em etapa de desenvolvimento e não são aconselhados, no estado atual, para uso imediato em obras de arte. Contudo, as novas perspectivas apresentadas pela nanotecnologia e o estudo adequado dos parâmetros químicos podem levar ao desenvolvimento de futuros produtos, assim como avançar para práticas mais conscientes.

### • Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo fomento a esta pesquisa; ao Departamento de Química da UFMG e ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (<http://www.microscopia.ufmg.br>) pelo fornecimento dos equipamentos e pelo suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

### • Referências

ANAND, K. *et al.* Nano-emulgel: Emerging as a Smarter Topical Lipidic Emulsion-based Nanocarrier for Skin Healthcare Applications. **Recent Patents on Anti-Infective Drug Discovery**. v. 14, n. 1, p. 16-35, 2019.

ASWATHANARAYAN, J. B.; VITTAL, R. R. Nanoemulsions and their potential applications in food industry. **Frontiers in Sustainable Food Systems**. n. 3, p. 1-21, 2019.

BAGLIONI, P. *et al.* Nanoscience for Art Conservation: oil-in-water microemulsions embedded in a polymeric network for the cleaning of works of art. **Angewandte Chemie**, n. 48, p. 8966-8969, 2009.

BAGLIONI, P.; BONELLI, N.; CHELAZZI, D.; CHEVALIER, A.; DEI, L.; DOMINGUES, J.; FRATINI, E.; GIORGIO, R.; MARTIN, M. Organogel formulations for the cleaning of easel paintings. **Applied Physics A**, n. 121, p. 857-868, 2015.

BOELSUMS, M.; FIGUEIREDO, J. C. D.; SOUZA, L. A. C. Composições de solventes de

baixa toxicidade para formulação de vernizes de uso em restauro. **Conservar Patrimônio**. n. 37, p. 69-79, 2021.

CRUZ, A. J. O risco da arte - a toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete. In: PEDROSO, P. (Org.) **A Conservação e o Restauro do Patrimônio - riscos, prevenção, segurança, ética, lei**. Lisboa: Associação Profissional de Conservadores-Restauradores de Portugal, 2002. p. 27-41.

FELLER, R. L.; STOLOW, N.; JONES, E. H. **On picture varnishes and their solvents**. Washington, National Gallery of Art, 1985.

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

GALLETI, P. *et al.* The green attitude in Art Conservation: polyhydroxybutyrate-based gels for the cleaning of oil paintings. **Chemistry Select**, v. 1, n. 15, p. 4502-4508, 2016.

GALLETI, P. *et al.* A preliminary evaluation of the surfaces of acrylic emulsion paint films and the effects of wet-cleaning treatment by atomic force microscopy (AFM). **Studies in Conservation**, n. 36, p. 216-230, 2011.

LEARNER, T. The use of a diamond cell for the FTIR characterisation of paints and varnishes available to twentieth-century artists. **Postprints of IRUG 2 Meeting**. p. 7-20, 1998. Disponível em: <<http://www.irug.org/documents/1Learner.pdf>>. Acesso em: 01 set. 2021.

McCLEMENTS, D. J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. **Soft Matter**, n. 8, p. 1719-1729, 2012.

ORMSBY, B. *et al.* Mineral spirits-based microemulsions: a novel cleaning system for painted surfaces. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 55, n. 1, p. 12-31, 2016.

PASCUAL, E; PATIÑO, M. Aspectos técnicos: limpeza e regeneração. In: PASCUAL, E; PATIÑO, M. (Org.) **O Restauro de Pintura**. Barcelona: Editorial Estampa, 2003, p.109-114.

SILVA, E. Nanociência: a próxima grande ideia? **Revista USP**, n. 76, p. 78-87, 2007.

STAVROUDIS, C.; S. BLANK. Solvents & Sensibility. **WAAC Newsletter**, v. 11, n. 2, p. 2-10, 1989. Disponível em: <<http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn11/wn11-2/wn11-202.html>>. Acesso em: 01 set. 2021.

WANG, W.; ZHANG, Q.; GUO, F. Preparation of diblock copolymer PBA-b-PSt by DPE method in emulsion. **Journal of Polymer Research**, n. 18, p. 1229-1235, 2011.