



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1107181-8 A2



* B R P I 1 1 0 7 1 8 1 A 2 *

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006

(22) Data de Depósito: 29/12/2011

(43) Data da Publicação: 15/10/2013
(RPI 2232)

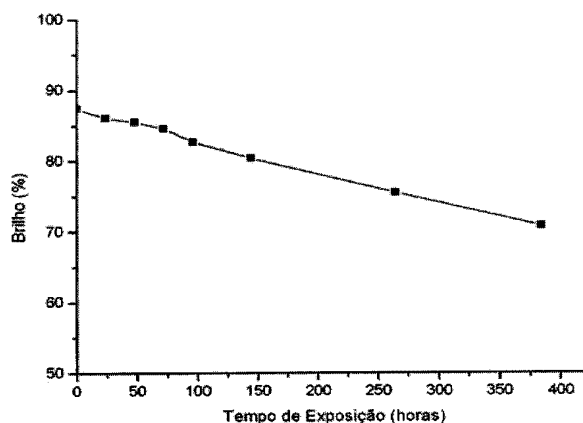
(51) Int.Cl.:
C09D 193/00
C09D 7/12

(54) Título: VERNIZES TRANSPARENTES
CONTENDO RESINAS NATURAIS ADITIVADOS COM
COMPOSTOS NANOESTRUTURADOS

(73) Titular(es): Universidade Federal de Minas Gerais

(72) Inventor(es): André Luiz Guedes Martins , Luiz Antonio Cruz
Souza

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções sequenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções sequenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção sequencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções sequenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).



“VERNIZES TRANSPARENTES CONTENDO RESINAS NATURAIS ADITIVADOS COM COMPOSTOS NANOESTRUTURADOS”

A matéria tratada compreende composições de vernizes oligoméricos naturais para proteção perene de pintura de artes, modificados com aditivos de
5 proteção à radiação ultravioleta e/ou visível, visando melhor conservação de imagens. As composições dos vernizes propostas são formuladas com oligômeros naturais, como damar e mastique. Os aditivos de proteção utilizados compreendem compostos nanométricos de zinco e de cério. Para a dissolução completa das resinas, filmógenos e aditivos foi utilizado,
10 preferencialmente, o composto 1,2,4-trimetilbenzeno.

A composição de vernizes e sua classificação em tipos é um assunto polêmico que dificilmente encontra consenso, mesmo em pesquisas históricas mais apuradas. Brandi relaciona razões bem fundamentadas que são capazes de esclarecer a impossibilidade de constituir-se uma nomenclatura específica
15 de vernizes, baseada no requisito de constância de fórmula ((BRANDI, C. **Teoria da restauração**. 3.ed., Cotia: Ateliê Editorial, 2004, 261 p.).

O verniz é a camada final de uma pintura artística, compondo com a camada pictórica e a base de preparação um esquema completo que deve merecer toda a atenção para fins de conservação e restauração. A
20 compreensão da técnica de pintura é muito importante, pois destaca e analisa todas as etapas da concepção e aplicação, considerando a preparação do substrato, a escolha da base de preparação e das tintas pictóricas e realçando o verniz de acabamento. Os ingredientes escolhidos nas composições de tintas e vernizes interagem incessantemente em escala intermolecular, conforme as
25 condições naturais e artificiais de exposição. Os pigmentos, a matriz polimérica e os aditivos sofrem as agressões físico-químicas da luz, da umidade e de gases contaminantes ressaltando as debilidades de todo esquema de pintura adotado.

Weismantel relatou que os vernizes são materiais constituídos de um
30 formador de filme puro, acrescido de solventes e aditivos, tais como secantes e agente anti-pele. São geralmente transparentes a menos que uma coloração seja admitida pela adição de corantes. Acabamentos transparentes são

brilhantes a menos que um pigmento fosqueante seja adicionado (WEISMANTEL, G. E. **Paint handbook**. New York: McGraw Hill, 1981, 667 p.).

Segundo Feller, vernizes são habitualmente classificados em duas categorias: tipo-solvente (ou espírito) e óleo-resinoso. O verniz tipo-solvente
5 consiste apenas de um solvente volátil e uma substância não volátil; sendo que normalmente o filmógeno é amorfo e termoplástico, além de apresentar resistência reduzida à dissolução. Este tipo de verniz seca pela perda de solvente. Os vernizes óleo-resinosos secam apenas parcialmente pela evaporação de solventes; o mecanismo de secagem predominante ocorre com
10 modificação da estrutura química, através de reação de oxidação ou polimerização. Os revestimentos óleo-resinosos apresentam características de resinas termofixas que são resistentes à dissolução e amolecimento térmico, como resultado das reações químicas ocorridas (FELLER, R. L.; STOLOW, N.; JONES, E. H. **On picture varnishes and their solvents**. Washington: National
15 Gallery of Art, 1985, 260 p.).

A diversidade de constituição caracteriza os dois tipos básicos de verniz em relação ao processo de secagem, sendo o tipo-solvente chamado também de verniz de secagem física ou ainda verniz espírito ou laca, enquanto o tipo
20 óleo-resinoso é denominado verniz de secagem química ou verniz óleo-modificado.

As classes de vernizes de secagem física e secagem química têm importância distinta para a conservação e restauração, já que a característica de facilidade de remoção ocorre no verniz de secagem física, mas está ausente no tipo óleo-resinoso, que forma ligações químicas cruzadas, intensificadas
25 com o tempo, tornando o verniz cada vez mais insolúvel. Tal facilidade de remoção dos vernizes de secagem física permite que camadas antigas sejam mais facilmente retiradas. Entretanto, não é possível garantir que a remoção seja completa; ou seja, não há garantia de que nenhum dano será causado ao substrato da pintura, caso aprofunde-se o processo de limpeza em locais de
30 maior grau de polimerização. Assim, devido às vantagens de secagem rápida e facilidade de remoção a tecnologia ora apresentada utiliza vernizes de secagem física.

A composição de um verniz considera algumas classes de componentes que podem ser identificados como veículo, aditivos e até pigmentos. O veículo é formado de duas partes, o veículo não volátil e o veículo volátil. O veículo não volátil, chamado também de “filmógeno” é constituído de resina única ou uma
5 mistura delas, plastificantes e óleos secantes, que são responsáveis pela formação do filme, pela adesão ao substrato, pela impermeabilização da superfície e pelas resistências físico-químicas. O veículo volátil é composto de um solvente ou uma mistura adequada de solventes, sendo responsável pela
10 solubilização do veículo não volátil, pela redução do teor de sólidos e da viscosidade e pela facilidade de aplicação em condições satisfatórias. Como última contribuição, os solventes garantem uma boa e equilibrada formação do filme, impedindo a defeitos de descontinuidade.

Os aditivos são compostos de natureza orgânica ou inorgânica que são incorporados, em reduzidas proporções, para conferir ou melhorar uma
15 qualidade desejada ou ausente do filmógeno. Vários materiais, em quantidades reduzidas, são adicionados aos revestimentos de superfície com a finalidade de desempenhar certas funções específicas, não alcançadas pelos ingredientes principais, pigmentos, formadores de filme e solventes (PARKER, D. H. **Tecnologia de los recubrimientos de superficies**. In: Enciclopedia de
20 la química industrial, tomo 7. Bilbao: Ediciones Urmo, 1970, 822 p.). Os aditivos compreendem vários tipos, tais como umectantes, antioxidantes, secantes, antiespumantes, alastrantes e absorvedores de luz ultravioleta. No caso de vernizes, a adição de compostos absorvedores de raios solares, na faixa ultravioleta, reduz a degradação do filme, pois a ausência da pigmentação,
25 característica das tintas, intensifica os processos fotoquímicos de deterioração do veículo não volátil. Se expostos diretamente a luz solar ou mesmo luz artificial ou, em pior situação, a todas as intempéries de um ambiente externo, os vernizes têm vida útil mais curta que suas tintas congêneres, tornando-se revestimentos bastante frágeis. É certo que quanto maior a espessura do
30 revestimento, menor o grau de degradação, especialmente em revestimentos pigmentados, e quanto mais pigmentados são, menor é deterioração. (FELLER, R. L. **Accelerated Aging**: Photochemical and Thermal Aspect. Los

Angeles: The Getty Conservation Institute, 1994, 275 p.). Aí está apresentada a justificativa para a fragilidade fotoquímica de vernizes.

Diversos aditivos estabilizadores interferem no desenvolvimento das reações de degradação de diferentes maneiras, através da inibição de radicais livres, pela decomposição de hidroperóxidos e pela absorção de luz ultravioleta. Em síntese, os antioxidantes, em especial, retardam o processo de auto-oxidação eliminando a ação de radicais livres e reagindo com os hidroperóxidos; os aditivos bloqueadores removem os radicais de propagação, tais como peróxidos e alcóxidos; os absorvedores de luz ultravioleta têm ação superficial, pois captam as radiações eletromagnéticas características desta faixa espectral e processam a energia dos estados eletrônicos excitados, transformando-a em energia térmica. Em outro aspecto, o desenvolvimento da nanotecnologia torna viável a seleção e a experimentação de aditivos inorgânicos nanoestruturados absorvedores de radiação ultravioleta, tal como o nano-óxido de zinco e de cério. Os aditivos nanoestruturados apresentam a vantagem de ação permanente junto à estrutura polimérica, pois não são voláteis. Uma desvantagem é que podem levar à redução de transparência da película do verniz, o que pode ser minimizado pela escolha de compostos com menor tamanho de partícula (DE LA RIE, E. R. Polymer Stabilizers: a survey with reference to possible applications in the conservation fields. In: **Studies in Conservation**. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, v. 33, n. 1, p. 9-22, 1988). Assim, a invenção ora apresentada utiliza nano-óxidos de zinco e de cério, com o menor tamanho possível, nas formulações de vernizes. Os pigmentos, por sua vez, são partículas sólidas e com faixa granulométrica controlada, de natureza inorgânica ou orgânica, que não reagem quimicamente com o meio onde estão sendo utilizados, permanecendo em suspensão no veículo constituinte. Os pigmentos de tinta nunca devem reagir com o meio no onde estão suspensos, já os corantes devem reagir sempre em algum estágio de seu uso (WEISMANTEL, 1981).

Alguns pigmentos, principalmente aqueles dotados de maior área superficial, controlam o brilho de tintas e vernizes, agindo pelo princípio de absorção do veículo-não volátil e alterando a textura superficial da camada. O

uso de pigmentos muitos finos, alguns com dimensão nanométrica, e com alto grau de absorção providencia o aspecto de leve rugosidade e acabamento com menor brilho, o que é bastante útil na formulação de vernizes acetinados. Os vernizes providenciam beleza, impermeabilidade, resistência à abrasão e resistência a radiação ultravioleta, podendo ser aplicados manualmente, com pinceis, e mecanicamente, através de pulverização; habitualmente são aplicados em espessura de camada seca de 30 a 100 micrômetros, em uma ou mais demãos, conforme os requisitos de qualidade atendidos pelo verniz e pela necessidade de proteção e acabamento estético estabelecidos.

A matéria tratada utiliza na composição dos vernizes as resinas naturais damar ou masticque e componentes nanométricos com o objetivo de estabilizar estas resinas, pois sofrem degradação fotoquímica ao longo do tempo. Embora filmes de resina damar não possam ser estabilizados contra degradação fotoquímica em presença de luz ultravioleta com aditivos disponíveis na atualidade, uma estabilização é alcançada com estabilizador de luz amina impedida (HALS) se o componente ultravioleta da fonte de luz é eliminado. (DE LA RIE, E. R. Stabilized Damar Picture Varnish. In: **Studies in Conservation**. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, v. 34, p. 137-146, 1989). Assim, a procura por aditivos que estabilizem as resinas naturais largamente empregadas em vernizes, em trabalhos de restauração de pinturas artísticas é justificada, e as composições que constituem esta tecnologia mostraram bons resultados na presença de luz ultravioleta/visível.

A literatura patentária revela diversos documentos de patente onde são utilizadas as resinas naturais damar e masticque, mas em nenhum deles são relatadas as composições apresentadas neste pedido de patente. Em nenhum deles são utilizadas as nanopartículas de zinco e de cério e resinas naturais, conforme pode ser constatado nos documentos GB521400A (Improvements in methods of producing resins), GB1176043A (Paint or varnish composition), EP1371685A2 (Aqueous polymeric composition containing polymeric nanoparticles and treatments prepared therefrom), FR2607513A1 (Vernis d'art).

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A **Figura 1** apresenta a curva de brilho 60° do verniz damar sem aditivo (D1).

A **Figura 2** mostra a curva de brilho 60° do verniz damar com nano-óxido de zinco (D2).

A **Figura 3** apresenta a curva de brilho 60° do verniz mastique sem aditivo (M1).

- 5 A **Figura 4** mostra a curva de brilho 60° do verniz mastique com nano-óxido de zinco (M2).

A **Figura 5** apresenta o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do verniz hidrocarbônico sem aditivo (HA1), antes (curva (a)) e após o envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em
10 cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

A **Figura 6** mostra o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do verniz hidrocarbônico com nano-óxido de zinco (HA5), antes (curva (a)) e após o envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

- 15 A **Figura 7** apresenta o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do verniz aldeídico sem aditivo (A13), antes (curva (a)) e após o envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

A **Figura 8** mostra o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier
20 do verniz aldeídico com nano-óxido de zinco (A14), antes (curva (a)) e após o envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

A **Figura 9** apresenta o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do verniz damar sem aditivos (D1), antes (curva (a)) e após o
25 envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

A **Figura 10** mostra o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do Verniz Damar com nano-óxido de zinco (D2), antes (curva (a)) e após o
30 envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

A **Figura 11** apresenta o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do Verniz Mastique sem aditivo (M1), antes (curva (a)) e após o

envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

A **Figura 12** mostra o Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do Verniz Mastique com nano-óxido de zinco (M2), antes (curva (a)) e após o
5 envelhecimento (curva (b)). A abscissa representa comprimento de onda, em cm^{-1} , e a ordenada transmitância, em porcentagem (%).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA TECNOLOGIA

A matéria tratada compreende composições de vernizes oligoméricos naturais para a proteção perene de pintura de artes, modificadas com aditivos
10 nanométricos de proteção à radiação ultravioleta e/ou visível, visando melhor conservação de imagens. As composições dos vernizes propostas são formuladas com oligômeros naturais, como o damar e o mastique. Para efeito de comparação também foram preparadas composições de vernizes com oligômeros sintéticos, tais como a resina hidrocarbônica hidrogenada e a resina
15 aldeídica. Os aditivos de proteção utilizados são os compostos nanométricos de zinco e de cério. Podem ser utilizados, como solventes, o etanol, acetona, acetato de etila, butanol, xilenos, tolueno e, preferencialmente o composto 1,2,4-trimetilbenzeno, não limitante.

O processo de preparação dos vernizes consistiu nas seguintes etapas:

- 20 a) dissolução completa da resina no solvente escolhido, à temperatura ambiente, com agitação durante um tempo entre 15 a 20 minutos; e,
- b) dissolução completa do aditivo protetor na solução preparada em “a”, à temperatura ambiente, em concentração até 5% de massa do aditivo por massa da solução do filmógeno.

25 Quando o verniz é preparado sem a adição do aditivo de proteção somente é realizada a etapa “a” descrita acima.

A metodologia de ensaio para o acompanhamento da qualidade das composições dos vernizes consistiu no procedimento de envelhecimento artificial acelerado em câmara de luz arco de Xenônio, já que esta fonte de
30 iluminação foi capaz de reproduzir o espectro solar. A condição de exposição escolhida para o ensaio está contida na relação de especificação apresentada

na norma ASTM G-155/1998, *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non Metallic Materials*. Os corpos de prova foram confeccionados com mediante aplicação de duas camadas de verniz e submetidos ao processo de degradação fotoquímica acelerada durante 384 horas. A umidade foi fornecida através da borrifação com água deionizada.

Os vernizes foram aplicados em suportes cerâmicos brancos vitrificados com acabamento acetinado e perfil de rugosidade com leve micro-textura, em formato quadrangular, com dimensão de 45 milímetros de lado. Os suportes foram limpos com água e sabão neutro, sendo posteriormente imersos em solvente xileno e depois secados em ambiente de laboratório, conforme descrito em Motta (2004), através de método manual, com trincha de pelos finos, em duas demãos, e postos para secar em posição horizontal, sob condição ambiental de laboratório, com a temperatura variando de 25 a 27°C e umidade relativa de 50 a 60% (MOTTA JR, E. **La utilización del sistema colorimétrico CIE L*a*b* en la evaluación de los barnices y sistemas de barnizado empleados en la restauración de pinturas:** com referencia adicional al brillo, solubilidad y apariencia. Tomo I e II. Valencia, 2004, 169 p. Tese. Facultad de Bellas Artes de San Carlos, Universidad Politécnica de Valencia).

Após o término do período de cinco dias de secagem, todos os corpos de prova foram armazenados em arquivo de bancada, com gavetas, em condição de escuridão, até o início do ensaio de exposição à luz em câmara de envelhecimento acelerado.

A presente invenção pode ser mais bem compreendida através dos seguintes exemplos, não limitantes.

Exemplo 1: Obtenção do verniz hidrocarbônico sem aditivo de proteção (HA1)

A resina sólida hidrocarbônica hidrogenada, 40 kg, foi dissolvida em 71,43L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos.

Exemplo 2: Obtenção do verniz hidrocarbônico com nano-óxido de zinco (HA5)

A resina sólida hidrocarbônica hidrogenada, 40 kg, foi dissolvida em 70,24L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos.

Em seguida foram adicionados 1,00 kg de absorvedor de radiação nanométrico óxido de zinco, com agitação, até completa dissolução.

Exemplo 3: Obtenção do verniz aldeídico sem aditivo de proteção (A13)

5 A resina sólida aldeídica, 40 kg, foi dissolvida em 71,43L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos.

Exemplo 4: Obtenção do verniz aldeídico com nano-óxido de zinco (A14)

10 A resina sólida aldeídica, 40 kg, foi dissolvida em 70,83L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos. Em seguida foram adicionados 0,50 kg de absorvedor de radiação nanométrico óxido de zinco, com agitação, até completa dissolução.

Exemplo 5: Obtenção do verniz damar sem aditivo de proteção (D1)

A resina sólida damar, 40 kg, foi dissolvida em 71,43L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos.

Exemplo 6: Obtenção do verniz damar com nano-óxido de zinco (D2)

15 A resina sólida damar, 40 kg, foi dissolvida em 70,83L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos. Em seguida foram adicionados 0,50 kg de absorvedor de radiação nanométrico óxido de zinco, com agitação, até completa dissolução.

Exemplo 7: Obtenção do verniz mastique sem aditivo de proteção (M1)

20 A resina sólida mastique, 40 kg, foi dissolvida em 71,43L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos.

Exemplo 8: Obtenção do verniz mastique com nano-óxido de zinco (M2)

25 A resina sólida mastique, 40 kg, foi dissolvida em 70,83L de solvente 1,2,4-trimetilbenzeno, com agitação durante 20 minutos. Em seguida foram adicionados 0,50 kg de absorvedor de radiação nanométrico óxido de zinco, com agitação, até completa dissolução.

A) Controle e Análises

30 O controle da condição de exposição foi monitorado durante o ensaio de envelhecimento acelerado e as análises escolhidas para controle de degradação foram medição de brilho, medição de cor, inspeção visual de

defeitos superficiais e alteração da estrutura química por espectroscopia em infravermelho.

A1) Controle da condição de exposição

5 A condição de exposição escolhida foi ajustada devidamente e o registro de desempenho foi acompanhado através de termohigrômetro colocado no interior da câmara de luz arco de Xenônio. Os valores médios e os desvios-padrão de temperatura e umidade relativa de cada intervalo e do ensaio completo foram compilados.

10 Os valores médios de temperatura e umidade relativa em cada etapa e no ensaio completo indicaram que a câmara de envelhecimento artificial operou sob controle eficiente, garantindo um processo de degradação fotoquímica conforme especificado. As **Tabelas 1, 2, 3 e 4** apresentam os resultados médios de temperatura e umidade relativa.

Tabela 1 - Temperatura, valor médio e desvio padrão.

Duração	384 horas
Valor Médio (°C)	31,3
Desvio Padrão	2,4

15 **Tabela 2** - Umidade relativa, valor médio e desvio padrão.

Duração	384 horas
Valor Médio (%)	51,6
Desvio Padrão	5,8

Tabela 3 - Temperatura, valor médio e desvio padrão (apenas D2 e M2).

Duração	384 horas
Valor Médio (°C)	33,1
Desvio Padrão	3,1

Tabela 4 - Umidade relativa, valor médio e desvio padrão (apenas D2 e M2).

Duração	384 horas
Valor Médio (%)	51,4
Desvio Padrão	6,9

A2) Tempo de secagem de corpos de prova

O processo de secagem foi acompanhado através de pesagem de um corpo de prova de cada tipo de filmógeno durante cinco dias. O peso inicial da camada úmida foi anotado e tomado como valor de referência para a
5 comparação com os demais valores obtidos em pesagens sucessivas, possibilitando o cálculo percentual da quantidade de solvente retido ao longo do período de controle.

A3) Resultados de brilho

O brilho de todas as composições de verniz tomou como medida de
10 referência o valor antes do início do ensaio de envelhecimento acelerado e os tempos de exposição de 24, 48, 72, 96, 144, 264 e 384 horas para as avaliações. A avaliação quantitativa de brilho foi a perda percentual após a exposição de 384 horas em relação ao valor inicial. Os resultados estão apresentados nas **Figuras 1 a 4**.

15 A perda percentual do brilho nos vernizes naturais foi mais elevada que nos vernizes sintéticos e alcançou 19,0% no verniz damar (D1) (**Figura 1**) e 28,8% no verniz mastique (M1) (**Figura 2**). O resultado de perda de brilho nos vernizes naturais com aditivo nanométrico de zinco aponta valores de 15,2% para o verniz damar com zinco (D2) (**Figura 3**) e 19,5% para o verniz mastique
20 com zinco (M2) (**Figura 4**). Assim, os vernizes naturais apresentam melhor conservação de brilho quando se utiliza aditivo de zinco.

A4) Análise de cor

A cor medida pelo desvio-padrão (ΔE) de todas as composições de verniz tomou como medida de referência os valores de ($L_o - L$), ($a_o - a$), ($b_o - b$)
25 chamados, respectivamente, "dL", "da" e "db" antes do início do ensaio de envelhecimento acelerado e nos tempos de exposição de 72, 144, 264 e 384 horas, sendo este último considerado para a análise final de alteração (**Tabelas 5 a 8**).

Tabela 5 - Verniz damar sem aditivo de proteção à radiação ultravioleta (D1).

Tempo de Exposição (h)	Fonte de Luz	Espaço de Cores			Desvios			
		L_o	a_o	b_o	dL	da	db	ΔE

Início	luz do dia	86,73	-0,65	3,05				
72	luz do dia	86,45	-0,91	4,35	0,28	0,26	-1,30	1,35
144	luz do dia	86,17	-1,05	5,47	0,56	0,40	-2,42	2,52
264	luz do dia	85,97	-1,18	6,54	0,76	0,53	-3,49	3,61
384	luz do dia	86,03	-1,42	7,40	0,70	0,77	-4,35	4,47

Tabela 6 - Verniz damar com absorvedor de radiação ultravioleta nanométrico de zinco (D2).

Tempo de Exposição (h)	Fonte de Luz	Espaço de Cores			Desvios			
		L	a	b	dL	da	db	ΔE
Início	luz do dia	84,29	-0,99	5,54				
72	luz do dia	84,61	-0,93	5,47	-0,32	-0,06	0,07	0,33
144	luz do dia	84,53	-1,10	6,32	-0,24	0,11	-0,78	0,82
264	luz do dia	84,27	-1,28	7,19	0,02	0,29	-1,65	1,68
384	luz do dia	84,53	-1,26	7,59	-0,24	0,27	-2,05	2,08

Tabela 7 - Verniz mastique sem aditivo de proteção à radiação ultravioleta (M1).

Tempo de Exposição (h)	Fonte de Luz	Espaço de Cores			Desvios			
		L _o	a _o	b _o	dL	da	db	ΔE
Início	luz do dia	86,18	-2,05	7,87				
72	luz do dia	85,70	-1,26	7,91	0,48	-0,79	-0,04	0,93
144	luz do dia	85,50	-1,40	8,03	0,68	-0,65	-0,16	0,95
264	luz do dia	85,18	-1,40	8,61	1,00	-0,65	-0,74	1,40
384	luz do dia	84,99	-1,56	9,76	1,19	-0,49	-1,89	2,29

Tabela 8 - Verniz mastique com absorvedor de radiação ultravioleta nanométrico de zinco (M2).

Tempo de Exposição (h)	Fonte de Luz	Espaço de Cores			Desvios			
		L	a	b	dL	da	db	ΔE
Início	luz do dia	85,05	-2,40	9,48				
72	luz do dia	84,93	-1,56	9,62	0,12	-0,84	-0,14	0,86
144	luz do dia	84,82	-1,48	9,78	0,23	-0,92	-0,30	0,99
264	luz do dia	84,70	-1,40	10,50	0,35	-1,00	-1,02	1,47
384	luz do dia	84,90	-1,50	11,48	0,15	-0,90	-2,00	2,20

A5) Resultados de inspeção visual

Os resultados de inspeção visual observados nos corpos de prova das composições de vernizes naturais sem aditivo e com aditivo nanométrico de zinco, após o período de envelhecimento acelerado de 264 e 384 horas, indicam ainda a ocorrência de defeitos de superfície, tais como empolamento e craquelamento.

A6) Resultados de monitoramento de alteração da estrutura química

A escolha de aspectos químicos de controle deve considerar características que identifiquem o estado de degradação da estrutura polimérica, o que pode ser feito através de análise por Espectroscopia de Infravermelho.

Para a realização das análises pelo espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier foram preparadas pastilhas com brometo de potássio, conforme procedimento adequado à análise. As curvas espectrais de cada composição de verniz antes e depois do envelhecimento acelerado estão apresentadas em um mesmo espectro (**Figuras 5 a 12**). As principais bandas características dos grupos químicos dos filmógenos estudados são apontadas na tabela seguinte.

Tabela 9 - Bandas características das composições de verniz e suas atribuições, no espectro de infravermelho.

Resina	Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Hidrocarbônica	2921 - 2849	deformação axial do grupo CH alifático
	1462 – 1446 e 1379 - 1365	deformação angular do grupo CH ₃
	1714 - 1736	deformação axial C=O
Aldeídica	2952 – 2872 e 1732 - 1734	deformação axial do grupo CH
	1650 - 1652	deformação axial do grupo C=C conjugado
	1487 - 1488	deformação angular do grupo CH
Damar	2952 - 2869	deformação axial do grupo CH
	1705	deformação axial do grupo C=O
	1457 - 1384	deformação angular do grupo CH
Mastique	2949	deformação axial do grupo CH
	1711	deformação axial do grupo C=O
	1458 - 1384	deformação angular do grupo CH

Os resultados das análises realizadas em todas as composições de vernizes propostas indicaram que o desempenho das resinas naturais damar e mastique usadas nas composições do verniz damar (D2) e verniz mastique (M2), com aditivo nanométrico de zinco, apresentaram resultados significativos de melhoria da resistência à degradação fotoquímica. A conservação da estrutura química no verniz damar (D2) revelou um ótimo desempenho do aditivo nanométrico de zinco.

FIGURAS

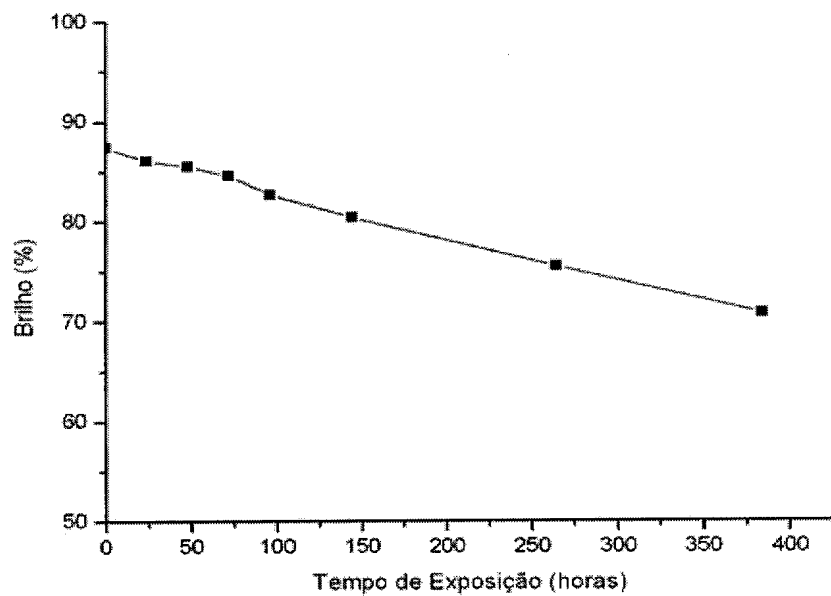


Figura 1

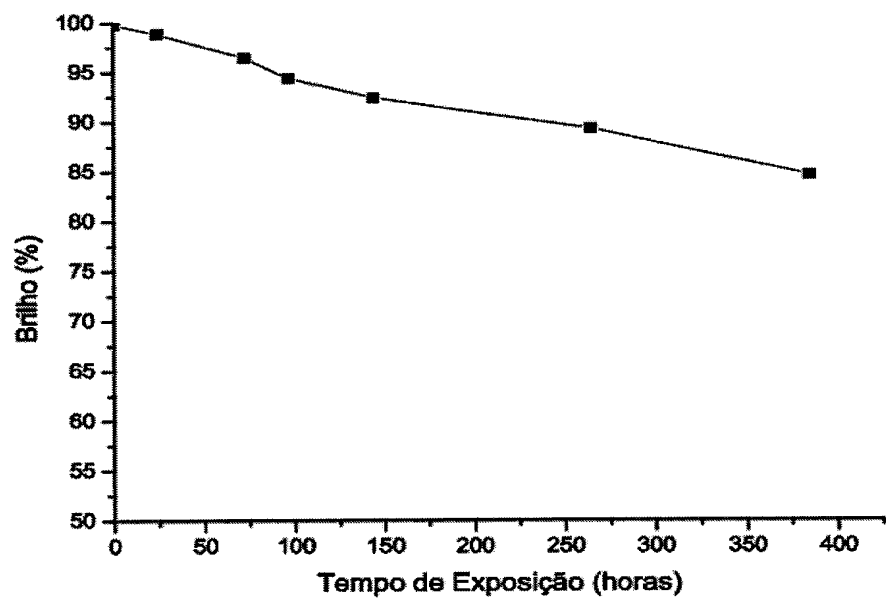
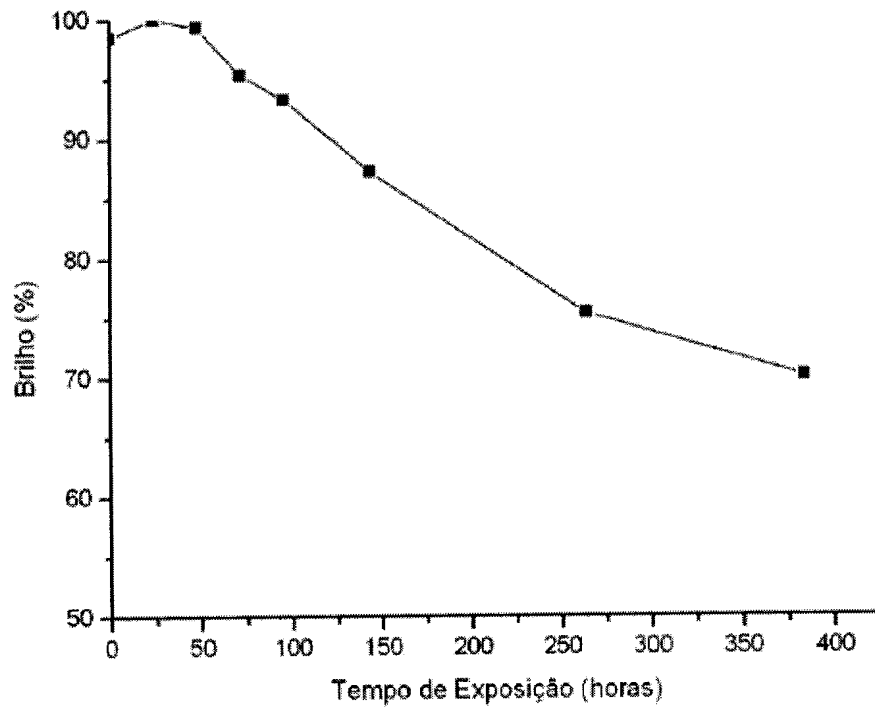
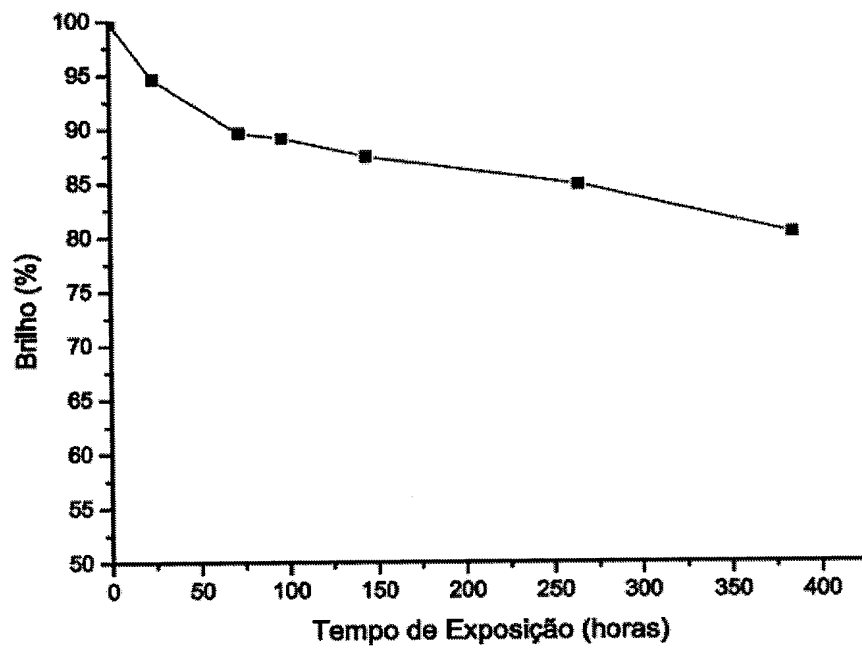
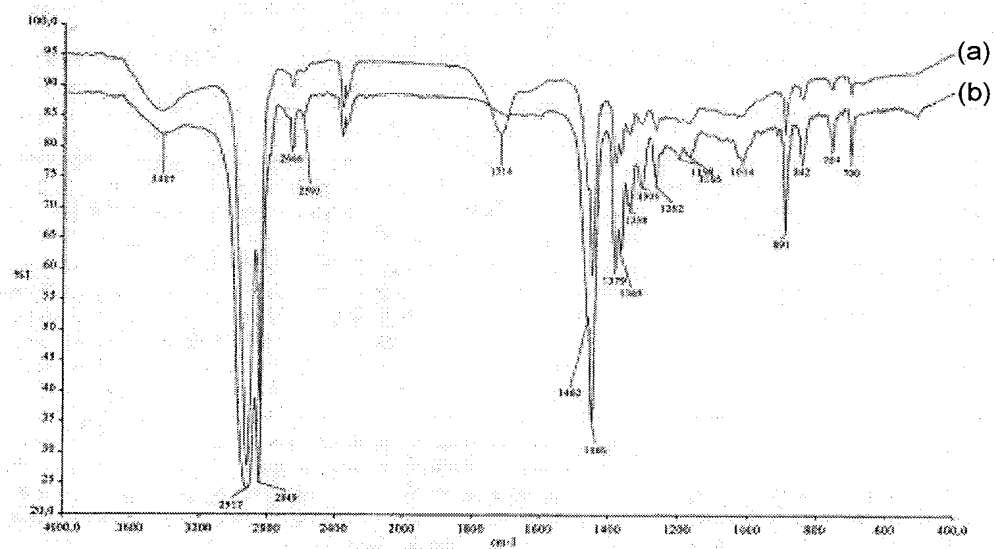
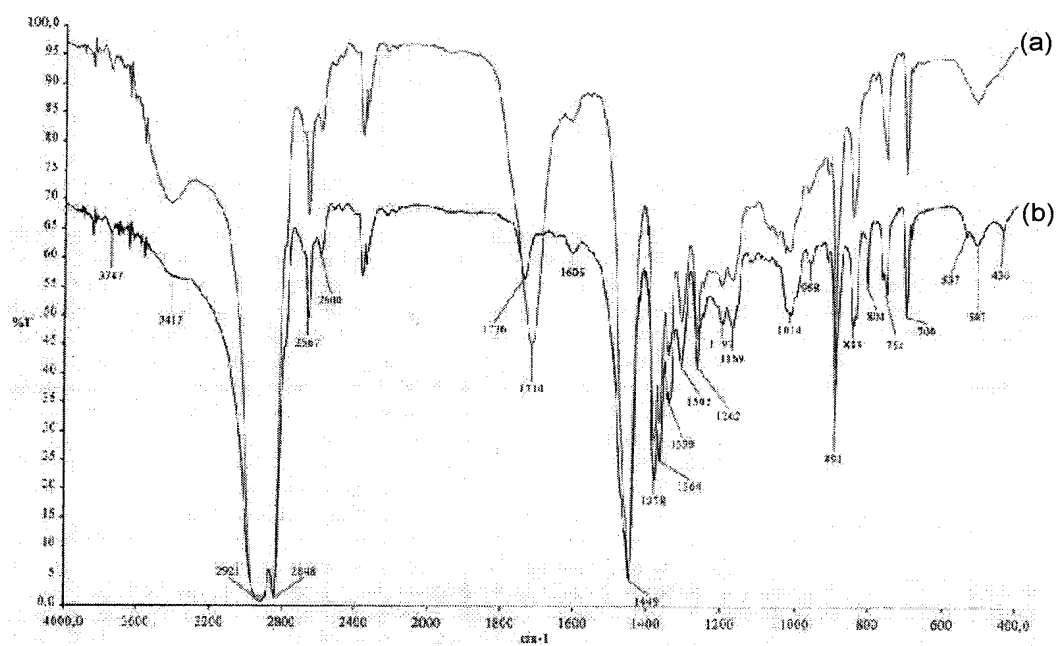
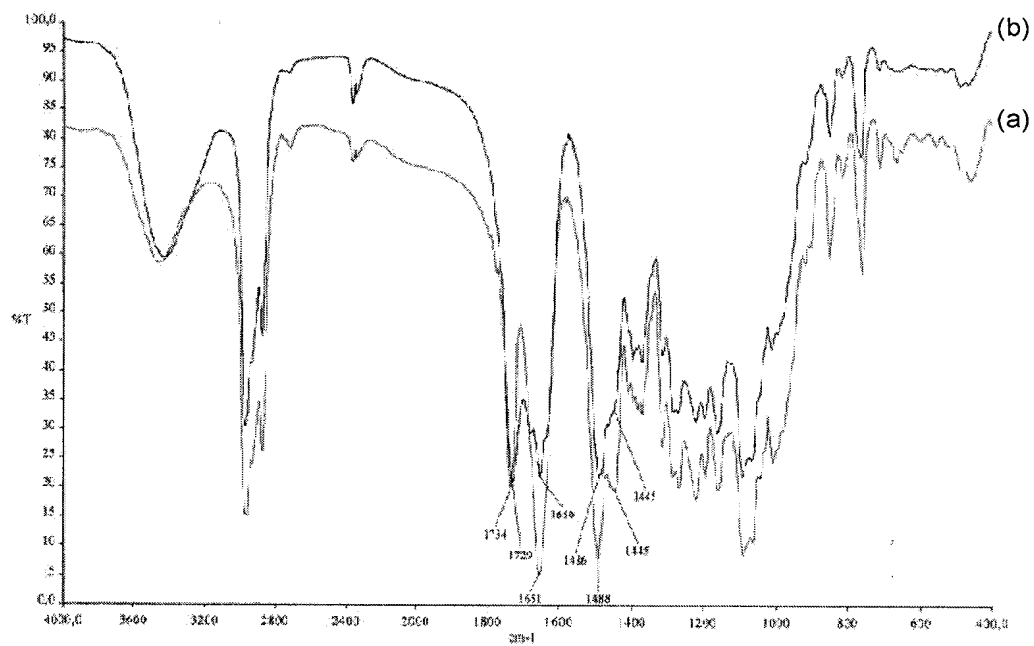
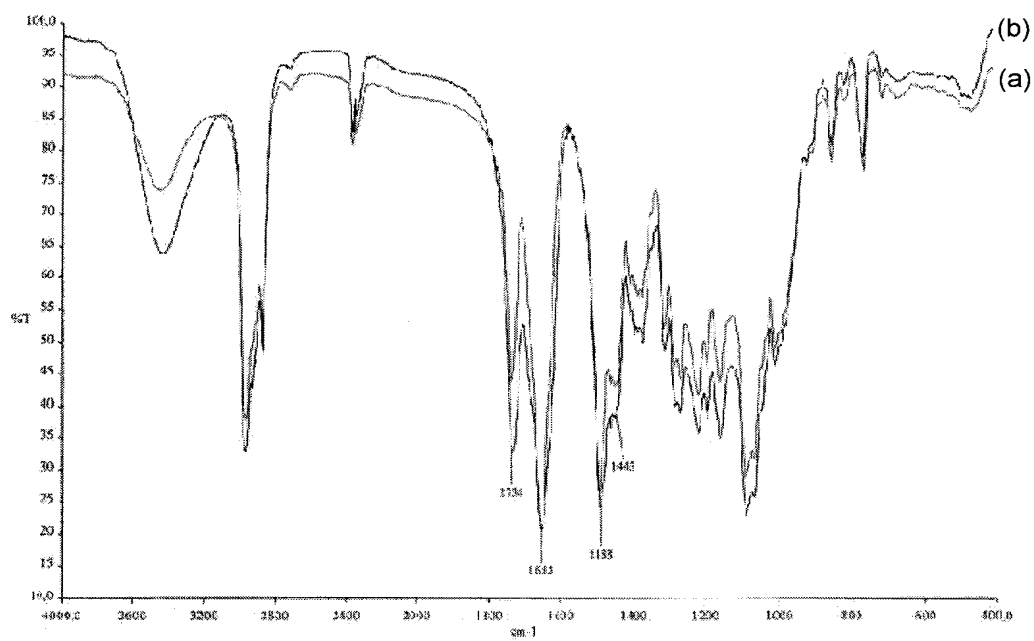
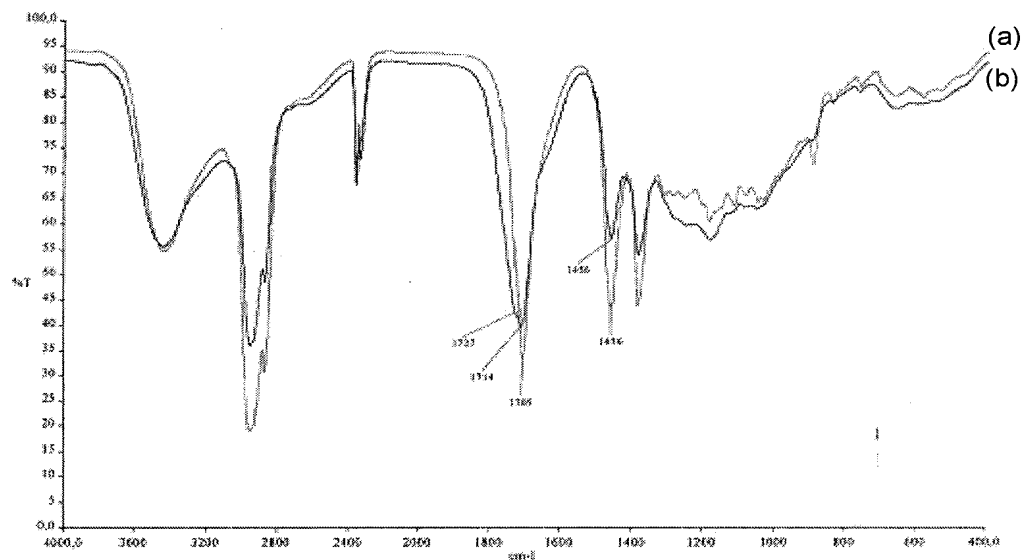
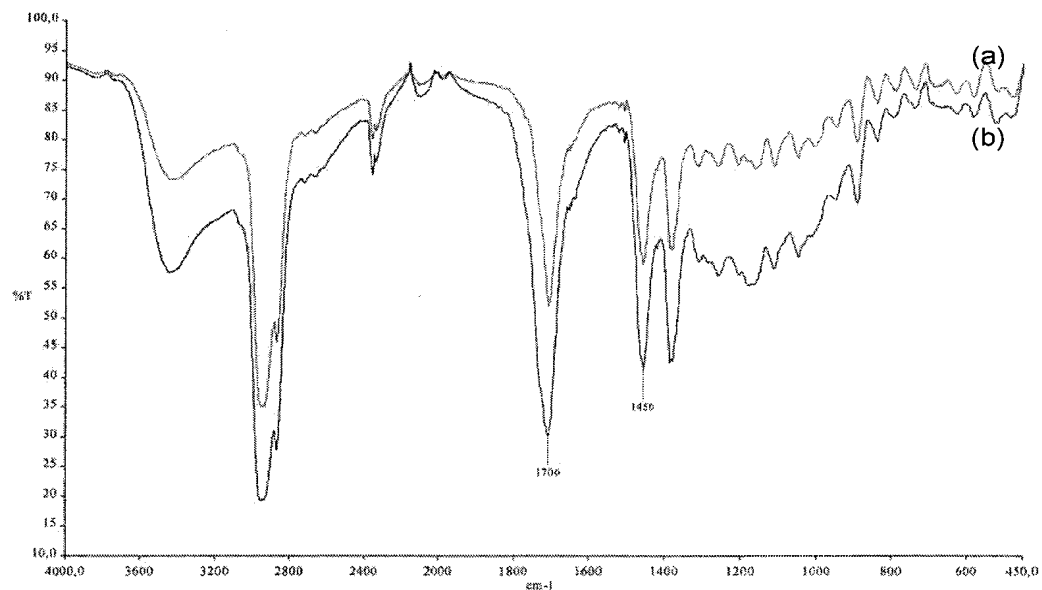


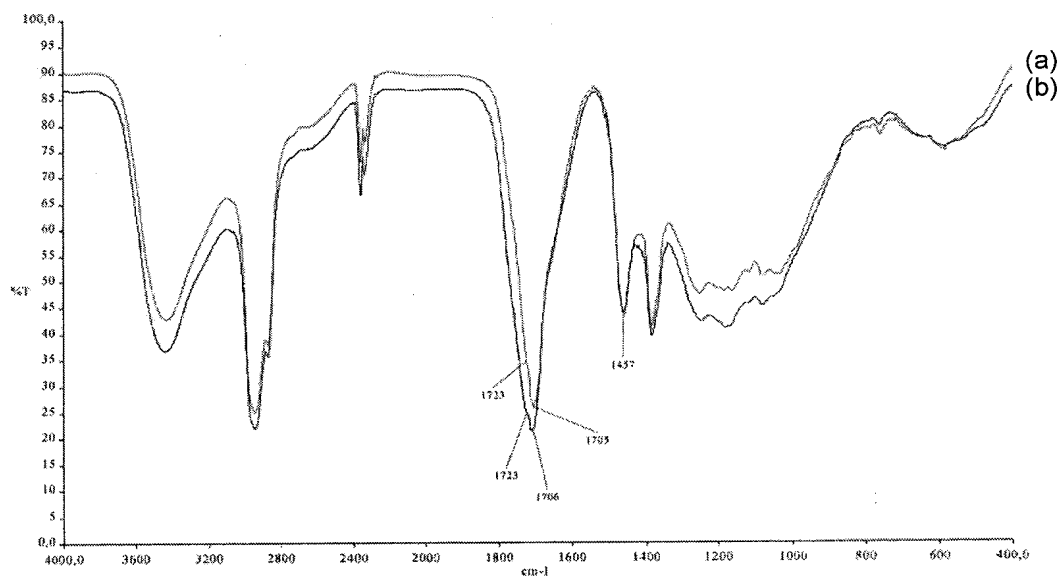
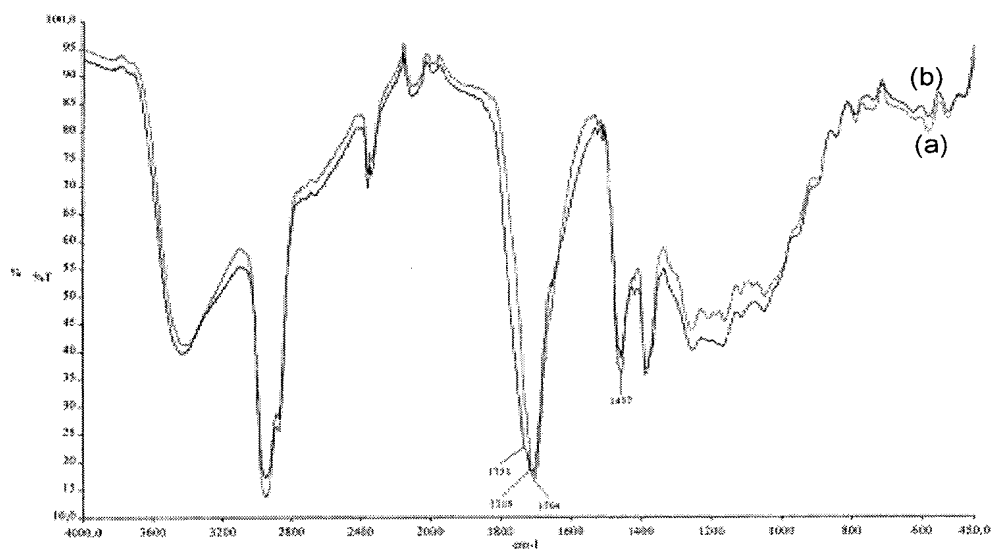
Figura 2

**Figura 3****Figura 4**

**Figura 5****Figura 6**

**Figura 7****Figura 8**

**Figura 9****Figura 10**

**Figura 11****Figura 12**

REIVINDICAÇÕES

1. **Verniz transparente, caracterizado por** compreender uma resina natural, um solvente e pelo menos um composto protetor nanométrico de radiação ultravioleta e/ou visível.
- 5 2. **Verniz transparente, caracterizado pela** resina natural ser preferencialmente damar ou masticue.
3. **Verniz transparente, caracterizado pelo** solvente ser selecionado do grupo compreendendo acetona, acetato de etila, xilenos, tolueno, preferencialmente 1,2,4-trimetilbenzeno.
- 10 4. **Verniz transparente, caracterizado pelos** compostos protetores nanométricos serem o nano-óxido de zinco e de cério.
5. **Processo de preparação do verniz, caracterizado por** compreender as seguintes etapas:
 - 15 a) dissolução completa da resina natural em um solvente adequado, à temperatura ambiente, com agitação durante um tempo entre 15 e 20 minutos; e,
 - b) dissolução completa do aditivo protetor na solução preparada em “a”, à temperatura ambiente, em concentração até 5% de massa do aditivo por massa da solução do filmógeno.
- 20 6. **Processo de preparação do verniz, caracterizado pela** resina natural compreender damar ou masticue.
7. **Processo de preparação do verniz, caracterizado pelo** solvente ser selecionado do grupo compreendendo acetona, acetato de etila, xilenos, tolueno, preferencialmente 1,2,4-trimetilbenzeno.
- 25 8. **Processo de preparação do verniz, caracterizado pelos** aditivos protetores serem o nano-óxido de zinco e de cério.
9. **Uso do verniz transparente, caracterizado por** ser na proteção de pintura de artes.

RESUMO

“VERNIZES TRANSPARENTES CONTENDO RESINAS NATURAIS ADITIVADOS COM COMPOSTOS NANOESTRUTURADOS”

A matéria tratada compreende composições de vernizes oligoméricos naturais para proteção perene de pintura de artes, modificados com aditivos de proteção à radiação ultravioleta e/ou visível, visando melhor conservação de imagens. As composições dos vernizes propostas são formuladas com oligômeros naturais, como damar e mastique. Os aditivos de proteção utilizados compreendem compostos nanométricos de zinco e de cério. Para a dissolução completa das resinas, filmógenos e aditivos foi utilizado, preferencialmente, o composto 1,2,4-trimetilbenzeno.