

O risco da arte.

A toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete*.

António João Cruz

Químico.

Professor do bacharelato residual de conservação e restauro, Universidade Nova de Lisboa.

Dos muitos materiais que os conservadores têm à sua disposição e manipulam na sua actividade quotidiana, os conservadores de pintura de cavalete sensibilizados para os aspectos da segurança geralmente preocupam-se sobretudo com os solventes utilizados nas limpezas, os materiais poliméricos usados como consolidantes ou os vernizes aplicados como protectores, possivelmente por estes produtos terem utilização específica na sua profissão e, em grande parte, serem estranhos à versão inicial das obras sujeitas ao seu cuidado. Dos materiais que manuseiam, contudo, estes não são os únicos a expor os conservadores a riscos, particularmente riscos de envenenamento. De facto, quer os pigmentos quer os aglutinantes que fazem parte de uma pintura, mas que também podem ser empregues por um conservador numa reintegração da camada cromática, contam entre si alguns materiais igualmente tóxicos.

De uns e de outros se tratará aqui, dando-se conta, para cada um dos diferentes tipos de materiais utilizados pelos conservadores, da sua toxicidade, das formas de exposição mais frequentes e de algumas medidas que podem e devem ser tomadas no sentido da minimização dos riscos.

Não obstante sugerir o contrário a multiplicação de iniciativas em torno da segurança desenvolvidas nos últimos anos, nas quais se insere este mesmo Encontro, a percepção da toxicidade dos materiais utilizados em pintura não é de agora. Por exemplo, J. F. Watin, no seu tratado sobre *A Arte do Pintor, Dourador e Envernizador*, pela primeira vez publi-

cado em 1755 (fig. 1), avisa desta forma, a abrir o capítulo dedicado ao assunto: “Sem dúvida que eu faltaria ao primeiro dever de humanidade e daria um presente funesto aos meus concidadãos se, ao apresentar a arte do pintor, [...] simultaneamente não advertisse para os perigos que podem resultar do uso das cores. Assim, previno todos aqueles que se pretendem divertir ou ocupar que as cores podem provocar doenças. Mas também não é necessário julgar que assim acontece com todas; além disso, mesmo cores que são nocivas podem ter efeitos negligenciáveis se forem tomadas determinadas precauções”¹. Embora a preocupação seja já antiga, como se vê, a entrada dos materiais sintéticos no *atelier*, ocorrida nas últimas décadas, alterou completamente o problema, seja em dimensão, seja em qualidade.

Introdução

O que é e de que depende a toxicidade de um material?

A toxicidade de uma substância é a sua capacidade de causar efeitos nocivos a um indivíduo, os quais podem atingir somente um número limitado de células, mas também um órgão ou mesmo um corpo na sua totalidade. Este efeito tóxico pode ser directamente visível ou traduzir-se exclusivamente numa diminuição das capacidades apenas discernível através de testes ou análises.

Rigorosamente, todas as substâncias químicas são tóxicas – e é importante notar-se que todas as substâncias, sejam elas naturais ou artificiais, constituintes dos organismos vivos ou a estes estranhas, são substâncias químicas. A frequente e comum distinção entre materiais tóxicos e materiais não tóxicos não é, portanto, de qualidade, mas sim de quantidade: baseia-se no facto de uma pequena dose de algumas substâncias ser suficiente para causar problemas (*substâncias tóxicas*) enquanto outras substâncias só originam semelhantes efeitos quando há uma exposição a quantidades muito grandes desses materiais (*substâncias não tóxicas*).

A razão de uma substância se incluir numa categoria ou na outra está essencialmente relacionada

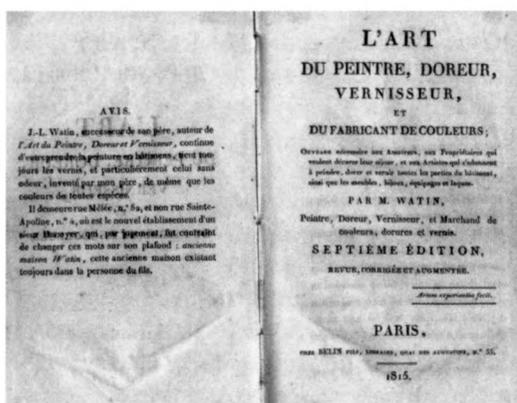


Fig. 1
Uma das edições do livro de Watin onde várias páginas são dedicadas à segurança dos pintores.

* A documentação utilizada no Encontro, designadamente a apresentação preparada com o MS PowerPoint que serviu de suporte à comunicação, foi na ocasião disponibilizada na Internet, juntamente com mais alguns materiais de apoio. No momento da entrega deste texto para publicação (Maio de 2001), essa documentação está acessível em <http://clientes.netvisao.pt/ajoocru/toxico/>.

¹ Watin, *L'Art du Peintre, Dorer, Vernisseur*, 2^{ème} ed., Paris, 1773, p. 125. Este livro pode ser consultado *on-line* na Bibliothèque Nationale de France (<http://gallica.bnf.fr>).

com três aspectos: a sua estrutura química, isto é, os átomos que a constituem e a forma como se encontram organizados; o grau de absorção dessa substância pelo organismo; e a capacidade do organismo a eliminar. O primeiro destes aspectos justifica o facto de substâncias quimicamente semelhantes com alguma frequência apresentarem semelhantes problemas de toxicidade e, portanto, ser possível algumas generalizações se os materiais forem classificados com base na sua composição química, como aqui se fará.

As formas de exposição a uma substância tóxica

Embora, de uma forma geral, a composição química seja o mais importante factor de que depende a toxicidade de um material – o principal aspecto tratado nesta comunicação – justifica-se em primeiro lugar referir as diferentes formas de exposição a uma substância tóxica, pois esta exposição, além de corresponder ao primeiro passo do processo de envenenamento, condiciona a extensão em que este ocorre.

Considera-se habitualmente que esta exposição pode ser por inalação, contacto com a pele, contacto com os olhos e ingestão.

No trabalho normal do conservador, e, em parte, também do pintor, a inalação corresponde à mais significativa forma de exposição aos produtos tóxicos, pois não só alguns materiais inalados podem ficar retidos nos pulmões, especialmente as poeiras, o que já tem graves consequências para a saúde, como muitos outros, devido às trocas gasosas que ocorrem nos pulmões e à circulação sanguínea, podem, por inalação, atingir qualquer parte do organismo. No contexto da pintura de cavalete esta forma de exposição está sobretudo relacionada com os líquidos voláteis, isto é, que facilmente evaporam, passando à forma de vapor, como são alguns dos constituintes dos vernizes e os solventes utilizados nas intervenções de limpeza. Em tais casos também não podem ser ignoradas as consequências do contacto do vapor com os olhos. Noutras situações pode ocorrer inalação de poeiras devido à manipulação dos pigmentos na forma de pó.

O contacto com a pele é um outro problema que pode surgir no *atelier*. Embora a pele constitua uma barreira do organismo contra as agressões exteriores, sucede que algumas substâncias podem-na danificar e, em consequência, abrir passagem, para esses e outros materiais, para o interior do organismo. Naturalmente que também são os líquidos, sejam ou não voláteis, que mais facilmente seguem este caminho, mas os sólidos também o podem tomar especialmente se estiverem dissolvidos.

Convém deixar claro que ao mencionar-se que os problemas estão sobretudo relacionados com a inalação e, em menor número, com o contacto com os olhos e a pele está a considerar-se somente os riscos de envenenamento resultante da manipulação de substâncias químicas. Portanto, de fora ficam problemas de outra natureza, como os que resultam do fogo ou da explosão, os quais, ainda que possam ter consequências muito graves, são, felizmente, muitíssimo menos frequentes no *atelier*.

Classificação dos materiais segundo a toxicidade

Excluindo os materiais não nocivos, o conhecido *Manual do Artista*, de Ralph Mayer, de uma forma pragmática, classifica em três grandes categorias os materiais perigosos com os quais o artista (ou o conservador, deve acrescentar-se) pode entrar em contacto: materiais altamente tóxicos, materiais tóxicos e materiais ligeiramente tóxicos².

No primeiro grupo são incluídos aqueles que causam doenças graves, danos significativos ou morte por exposição temporária ou contínua, mesmo que em pequenas quantidades.

Como materiais tóxicos são considerados aqueles que estão na origem de doenças ou males menos graves, ainda que possam ser permanentes, bem como os materiais que podem ter as mesmas consequências que os anteriores mas somente quando estão envolvidas quantidades maiores do que as habitualmente manipuladas.

Finalmente, materiais ligeiramente tóxicos são os que podem causar irritações e doenças temporárias, ocorrendo reacções mais graves apenas no caso de doses mais elevadas.

No entanto, esta classificação ignora o facto de também ser muito variável o intervalo de tempo que medeia entre a exposição aos materiais e a manifestação das suas consequências. Nesta perspectiva pode considerar-se dois tipos de situações: aquelas em que os sintomas se manifestam imediatamente, por vezes sem consequências especialmente graves, e as situações em que os sintomas se revelam apenas a longo prazo. A demora em surgirem os sintomas frequentemente resulta de os produtos prejudiciais ao organismo acumularem-se neste, sem o utilizador disso se aperceber – o que os torna especialmente perigosos –, até que são atingidas concentrações tais que as suas consequências rapidamente se tornam visíveis. Por vezes, relaciona-se com o período de latência apresentado por certas doenças – como, por exemplo, o cancro.

Embora nas situações habituais de utilização dos diferentes materiais por parte de conservado-

² Ralph Mayer, *Manual do Artista de Técnicas e Materiais*, tradução de Christine Nazareth, São Paulo, Martins Fontes, 1999, p. 589 e seguintes.

res e artistas se encontrem simultaneamente materiais orgânicos e inorgânicos em cada uma destas classes, talvez se possa dizer que é mais frequente os compostos orgânicos terem efeitos imediatos, independentemente de existirem ou não outros a longo prazo, e os compostos inorgânicos problemas que se revelam somente passado algum tempo.

Entre os sintomas que se manifestam no curto prazo, possivelmente os mais frequentes são a irritação dos olhos, do nariz, da garganta e da pele e, nos casos mais graves, dores de cabeça e vômitos, enquanto os problemas a longo prazo, além de se poderem revelar também através de dores de cabeça e vômitos, estão frequentemente relacionados com a depressão do sistema nervoso central ou o desenvolvimento de cancro.

Os pigmentos

Os pigmentos tóxicos

Do ponto de vista químico, a maior parte dos pigmentos utilizados em pintura são óxidos, carbonatos ou sulfuretos de um reduzido número de

muitos dos pigmentos utilizados em pintura são tóxicos. Provavelmente, os pigmentos de arsénio são os mais tóxicos (quadro 1) e, embora não sejam actualmente utilizados, há três com interesse histórico (quadro 2).

O auripigmento ou ouropimenta, também designado por amarelo real devido à sua cor dourada, e o realgar, de cor alaranjada, são dois sulfuretos de arsénio que, na sua forma natural, primeiro, e na artificial, depois, foram utilizados desde a Antiguidade até ao século XIX. Dos dois, o auripigmento foi o mais empregue, especialmente no Oriente, e para a sua toxicidade já, em 1779, Le Pileur d'Appligny, no seu *Tratado das Cores Materiais*, alertava com alguma minúcia: "O perigo do auripigmento é tanto maior para os pintores quanto é certo que sendo introduzido no corpo apenas em pequenas quantidades, mas normalmente repetidas, a sua acção no imediato pouco perceptível impede que cedo sejam descobertas as suas consequências devastadoras"⁴.

Antes, cerca de 1390, já Cennino Cennini classificava os dois pigmentos de verdadeiramente venenosos, acrescentando a respeito do auripigmento: "Tem cuidado, não sujes com ele a tua boca, para que não sofras danos"⁵.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	

Fe	Elemento não especialmente tóxico frequente em pigmentos	Pb	Elemento tóxico frequente em pigmentos
----	----------------------------------------------------------	----	----------------------------------------

Fig. 2 Tabela periódica com indicação dos elementos constituintes dos pigmentos utilizados em pintura.

metais, entre os quais se contam os que, pela sua posição na tabela periódica dos elementos (fig. 2), são ditos de transição e os metais que, pelo seu elevado número atómico, são frequentemente designados por metais pesados³. Como os compostos dos metais de transição e dos metais pesados geralmente apresentam problemas de toxicidade,

A toxicidade destes materiais, contudo, é conhecida, pelo menos, há dois milénios. Com efeito, Estrabão menciona uma mina da Ásia Menor onde o mineral correspondente ao realgar era extraído por "mineiros que são escravos vendidos no mercado por causa dos seus crimes; pois, além da dureza do trabalho, dizem que o ar das minas é mortal e difi-

³ Sobre os pigmentos utilizados em pintura, as suas propriedades e a sua história deve consultar-se, antes de qualquer outra bibliografia: Rutherford J. Gettens, George L. Stout, *Painting Materials. A Short Encyclopaedia*, 2nd ed., New York, Dover Publications, 1966; *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, 3 volumes, organização de Robert L. Feller, Ashok Roy e Elisabeth West FitzHugh, respectivamente, Washington, National Gallery of Art, 1986, 1993, 1997.

São daí retirados os dados aqui apresentados a respeito dos pigmentos.

⁴ Citado em Pierre Garcia, *Le Métier du Peintre*, Paris, Dessain et Tolra, 1990, p. 485.

⁵ Cennino d'Andrea Cennini, *The Craftsman's Handbook*, tradução de D. V. Thompson, Jr., New York, Dover Publications, 1960, pp. 28-29.

QUADRO 1

Toxicidade dos pigmentos de acordo com os elementos químicos que contêm, segundo o NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazard.

Element	Exposure routes	Symptoms	Target organs
As	Inhalation, skin absorption, skin and/or eye contact ingestion	Ulceration of nasal septum, dermatitis, gastrointestinal disturbances, peripheral neuropathy, respiratory irritation, hyperpigmentation of skin, [Potential occupational carcinogen]	Liver, kidneys, skin, lungs, lymphatic system
Pb	Inhalation, ingestion, skin and/or eye contact	Weakness, lassitude (weakness, exhaustion), insomnia; facial pallor; anorexia, weight loss, malnutrition; constipation, abdominal pain, colic; anemia; gingival lead line; tremor; paralysis wrist, ankles; encephalopathy; kidney disease; irritation eyes; hypotension	Eyes, gastrointestinal tract, central nervous system, kidneys, blood, gingival tissue
Hg	Inhalation, skin absorption, ingestion, skin and/or eye contact	Irritation eyes, skin; cough, chest pain, dyspnea (breathing difficulty), bronchitis pneumonitis; tremor, insomnia, irritability, indecision, headache, fatigue, weakness; stomatitis, salivation; gastrointestinal disturbance, anorexia, weight loss; proteinuria	Eyes, skin, respiratory system, central nervous system, kidneys
Cd	Inhalation, ingestion	Pulmonary edema, dyspnea (breathing difficulty), cough, chest tightness, substernal (occurring beneath the sternum) pain; headache; chills, muscle aches; nausea, vomiting, diarrhea; anosmia (loss of the sense of smell), emphysema, proteinuria, mild anemia; [Potential occupational carcinogen]	Respiratory system, kidneys, prostate, blood
Cr (VI)	Inhalation, ingestion, skin and/or eye contact	Irritation respiratory system; nasal septum perforation; liver, kidney damage; leukocytosis (increased blood leukocytes), leukopenia (reduced blood leukocytes), monocytosis (increased blood monocytes), eosinophilia; eye injury, conjunctivitis; skin ulcer, sensitization dermatitis; [Potential occupational carcinogen]	Blood, respiratory system, liver, kidneys, eyes, skin
Cr (III)	Inhalation, ingestion, skin and/or eye contact	Irritation eyes; sensitization dermatitis	Eyes, skin

cilmente tolerável devido ao cheiro insuportável do minério, tanto que os trabalhadores estão condenados a uma morte rápida”⁶.

O terceiro pigmento de arsénio é o verde esmeralda, um pigmento artificial pela primeira vez sintetizado em 1814. A sua toxicidade é de tal ordem que este material também foi utilizado como inseticida e fungicida, sob o nome de verde de Paris. No entanto, ainda há menos de cinquenta anos fazia parte dos catálogos de alguns fornecedores de materiais para artistas. Foi muito popular na 2.ª metade do século XIX, por exemplo, entre os impressionistas e, entre nós, Silva Porto (1850-1893) foi um dos pintores que o utilizou.

Outros pigmentos tóxicos são os que contêm chumbo (quadro 1), os quais têm ocupado grande espaço na paleta dos pintores e, por isso, são aqueles que mais frequentemente andam associados aos problemas de toxicidade. A intoxicação resultante da assimilação dos compostos de chumbo pelo organismo é frequentemente designada por saturnismo e, entre outros sintomas, manifesta-se através daqueles que no meio tratadístico do século XVIII são designados por “cólicas dos pintores”. A relação entre estas cólicas e a utilização de pigmentos que contam com o chumbo na sua composição, nomeadamente o branco de chumbo, é conhecida pelo menos desde o início de setecentos,

⁶ Citado por R. J. Forbes, *Studies in Ancient Technology*, vol. III, 3rd ed., Leiden, J. Brill, 1993, p. 222.

QUADRO 2

Principais pigmentos com elementos especialmente tóxicos na sua composição.

Elemento	Designação	Composição química	Período de utilização
As	Auripigmento	As ₂ S ₃	Até ao séc. XIX
	Realgar	As ₂ S ₂	Até ao séc. XIX
	Verde esmeralda	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·3Cu(AsO ₂) ₂	De 1814 até c. 1960
Pb	Branco de chumbo	2PbCrO ₃ ·Pb(OH) ₂	Desde a Antiguidade
	Massicote (ou litarga)	PbO	Desde a Antiguidade
	Vermelho de chumbo (ou mínio)	Pb ₃ O ₄	Desde a Antiguidade
	Amarelo de chumbo e estanho	Tipo I: Pb ₂ SnO ₄ Tipo II: PbSnO ₃	Desde c. 1300 até c. 1750
	Amarelo de chumbo e antimónio (ou amarelo de Nápoles)	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	Desde c. 1630
Pb, Cr	Amarelo de crómio*	PbCrO ₄	Desde c. 1804
Hg	Vermelhão	HgS	Desde a Antiguidade
Cr	Verde de óxido de crómio	Cr ₂ O ₃	Desde c. 1810
	<i>Viridian</i>	Cr ₂ O ₃ ·2H ₂ O	Desde 1838
Cd	Amarelo de cádmio	CdS	Desde 1829
	Vermelho de cádmio	CdS+CdSe	Desde c. 1910

* O amarelo de crómio é também um constituinte do verde de crómio.

ocasião em que foi estabelecida por Bernardo Ramazini⁷.

Entre estes pigmentos de chumbo destaca-se o mencionado branco de chumbo, também comercializado sob as designações de branco de prata, branco de Cremnitz ou *flake white*, entre outras, quimicamente um carbonato básico de chumbo, em virtude de ter sido o pigmento mais importante da pintura de cavalete pelo menos até ao século XIX. E é à sua toxicidade que se deve o abandono gradual a que esteve sujeito no último século e meio.

De facto, as pesquisas que levaram à procura de outros pigmentos que o substituíssem e deram origem ao branco de zinco, em finais do século XVIII, e ao branco de titânio, um pouco antes de 1920, tiveram como principal objectivo salvar do envenenamento os trabalhadores que procediam à sua manufatura. Esta procura de outros materiais, contudo, não impediu que simultaneamente fossem desenvolvidas algumas medidas tendentes a minorar o problema da sua preparação, já que essa substituição foi bastante lenta, sucedendo que ainda há algumas décadas era significativa a utilização do branco de chumbo pelos pintores – por exemplo, em Portugal, este era o pigmento branco que fazia parte das últimas paletas de Columbano (1857-1929) e de

Mário Eloy (1900-1951). Destas preocupações com a sua saúde dá conta o testemunho de Charles Thackrah, que em 1832 afirmava: “mais de metade das doenças dos que laboram com o chumbo pode ser evitada se os trabalhadores lavarem e escovarem as mãos e o corpo quando terminam o seu trabalho, limparem a boca, mudarem a roupa e tomarem banho regularmente. É igualmente recomendada a utilização de tecido de linho, em vez do de lã, para evitar, tanto quanto possível, o contacto do pó com a pele. As salas onde são realizadas as actividades devem ser espaçosas e bem ventiladas e devem ter sempre uma forte corrente de ar sobre o forno. [...] Aos homens não deveria ser permitido tomarem as refeições na sala de trabalho”⁸.

Embora não tendo a importância do branco de chumbo, há outros pigmentos à base de chumbo que, ao longo da história, foram utilizados com alguma frequência em pintura de cavalete e que têm semelhantes problemas de toxicidade (quadro 2).

O vermelhão é um outro sulfureto, neste caso de mercúrio, que, devido a este metal, também é tóxico (quadro 1). O processo tradicional de preparação, repetido num sem número de tratados ao longo dos séculos, envolvendo o aquecimento de mercúrio com enxofre, certamente que seria extremamente nefasto

⁷ *De Morbis Artificum Diatriba*, 1700, ed. rev., 1713, citado em <http://www.terraviva.pt/meco/5531/textos31.html>, página da autoria de Luís Graça.

⁸ Charles Turner Thackrah, *The Effect of Arts, Trades, and Professions on Health and Longevity*, 2nd ed., London, 1832, citado em <http://www.gate.net/~verstraa/history.htm>, página de Environmental Concepts Inc.

para quem o manufacturava devido aos vapores de mercúrio e de sulfureto de mercúrio. Embora usado desde a Antiguidade Clássica, trata-se de um pigmento que ainda hoje continua a ser utilizado, posto que fabricado através de outros processos.

As descobertas do crómio, em 1797, e do cádmio, em 1817, deram origem ao aparecimento, durante o século XIX e primeiros anos do século XX, de um importante conjunto de pigmentos tóxicos (quadro 1), por incluírem aqueles elementos na sua composição, alguns dos quais são hoje muito usados (quadro 2). Destacam-se, pelo seu consumo e pela sua toxicidade, o amarelo e o vermelho de cádmio e o amarelo e o verde de crómio.

Sobre a toxicidade dos pigmentos

Quais os riscos associados a estes pigmentos?

A lista é longa e pode ser consultada em vários locais, como, por exemplo, nas páginas disponibilizadas na Internet por algumas instituições norte-americanas com actividade na área da saúde, adiante referidas, a partir das quais se compilou a informação reunida no quadro 1. O seu verdadeiro significado, nomeadamente o entendimento do que se esconde por detrás de cada uma das designações, só pode ser alcançado com o auxílio de um médico (por razões semelhantes também não se traduziu a lista nesse quadro apresentada), pelo que aqui, acrescentar ao que atrás já foi mencionado, não se irá além da simples informação de que os pigmentos de arsénio, cádmio e crómio na forma de cromato (em que o crómio se encontra no estado de oxidação VI, ou seja amarelo e verde de crómio) são potencialmente agentes cancerígenos e que os pigmentos de chumbo e mercúrio atacam o sistema nervoso central, entre outros órgãos. Apenas os pigmentos de crómio na forma de óxido (crómio no estado de oxidação III, isto é verde de óxido de crómio e *viridian*), não vão além de algumas irritações que, neste contexto, parece-me que podem ser consideradas sem gravidade.

Embora a toxicidade destes pigmentos de que faz parte o arsénio, o chumbo, o mercúrio, o crómio e o cádmio seja, portanto, elevada, na prática os seus efeitos tóxicos podem ser minimizados ou, pelo contrário, acentuados por um conjunto de factores, já referidos de uma forma geral, mas de que aqui importa mencionar alguns aspectos mais concretos.

Em primeiro lugar, pode notar-se que, embora alguns pintores tenham o hábito de modelarem com o dedo certos empastamentos, o contacto cutâneo com estes materiais, em grande parte devido à sua insolubilidade, não parece ter consequências, pelo menos nas quantidades usadas por conservadores e

pintores. Como atrás se mencionou de passagem, os riscos de envenenamento por um certo material são tanto mais elevados quanto maior é a sua solubilidade em água, em virtude de ser na forma solúvel que predominantemente ocorre o seu transporte no interior do organismo. Sucede, contudo, que os pigmentos são muito pouco solúveis em água pelo que os riscos de envenenamento por absorção cutânea são, na realidade, bastante menores do que os que são sugeridos pela sua composição química.

A ingestão destes materiais, problema para o qual já Cennini chamava a atenção a propósito do auri-pigmento, por sua vez, pode ser facilmente evitada não levando à boca objectos ou mãos sujas com tintas.

Os riscos de inalação estão sobretudo relacionados com a manipulação dos pigmentos na forma de pó, isto é sem estarem misturados com qualquer aglutinante, e com a remoção de repintes com um bisturi. O problema, evidentemente, pode tocar o pintor ou o conservador que prepara as suas tintas – o que não sendo hoje a situação mais frequente, quando dispomos dos tubos de tinta, era o habitual em determinadas épocas, como é documentado pelas minuciosas instruções a este respeito registadas nos tratados de pintura –, mas é um problema que especialmente afectava os que recolhiam os minérios de que se fazem os pigmentos ou os manufacturavam (como sucedia, como já se referiu, com o branco de chumbo).

É interessante notar que este problema colocado pelo pó formado pelos materiais de que são feitos os pigmentos já se encontra descrito há alguns séculos. Por exemplo, em meados do século XVI, Georgius Agricola escrevia a propósito da segurança das minas, entre as quais as que forneciam minerais de arsénio: “algumas minas são tão secas que estão inteiramente desprovidas de água, e esta *secura* faz grandes males aos trabalhadores, pois o pó que é agitado e batido durante a escavação penetra na traqueia e pulmões e origina dificuldades na respiração e a doença a que os gregos chamam *ástma*. Se o pó tem propriedades corrosivas, desgasta os pulmões e provoca a destruição do corpo: assim nas montanhas dos Cárpatos há mulheres que tiveram sete maridos, todos eles prematuramente levados à morte por esta terrível destruição”⁹. É também curioso que num manuscrito da segunda metade do século XVIII ou início de setecentos, Giovanni Batista Volpato recomenda que o branco de chumbo, e não os outros pigmentos, depois de moído, seja guardado dentro de água¹⁰. Seria, como pretende Ernst van de Wetering¹¹, para evitar a inalação do pigmento e as suas consequências?

De uma forma geral, portanto, os problemas de envenenamento por pigmentos podem ser evitados

⁹ Georgius Agricola, *De Re Metallica*, traduzido e anotado por H. C. Hoover e L. H. Hoover, New York, Dover Publications, 1950, p. 214.

¹⁰ Mary P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, New York, Dover Publications, pp. 740-741.

¹¹ Rembrandt. *The painter at work*, Berkeley, University of California Press, 2000, p. 239.

se as tintas não forem levadas à boca e se não forem usados pigmentos em pó. Nas situações em que é necessário manipular materiais sob esta forma, bem como durante a remoção de repintes com bisturi, deverá ser considerado o recurso a uma máscara contra poeiras.

Aglutinantes, vernizes e adesivos

Os materiais de origem natural

Dos materiais de origem natural que ao longo dos séculos têm sido utilizados como aglutinantes e vernizes na pintura de cavalete, a maior parte não coloca quaisquer problemas de toxicidade, sucedendo inclusivamente que alguns ou são correntemente utilizados na alimentação (ovo, caseína, gelatina, amido, alguns óleos) ou apresentam grandes semelhanças com constituintes de alimentos (outros óleos, gomas e cola animal)¹².

Dos grandes tipos em que se podem agrupar estes materiais de origem natural, somente as ceras e as resinas não têm qualquer utilização culinária, sendo estes os materiais que, de acordo com este raciocínio, eventualmente podem apresentar problemas de toxicidade.

As ceras, sejam elas de origem animal (cera de abelha, por exemplo) ou vegetal (cera de caranaúba, entre outras), têm sido utilizadas como aglutinante na pintura a encáustica, quer na Antiguidade quer no presente. Porém, pelo facto de se apresentarem sólidas à temperatura ambiente, não surgirem na forma de pó fino, serem insolúveis em água e quimicamente muito estáveis, não colocam qualquer problema importante do ponto de vista que nos ocupa.

Já sobre as resinas não se pode dizer o mesmo. Com efeito, independentemente de se encontrarem na forma de líquido (como normalmente surgem à superfície das árvores), ou na forma de sólido (como são comercializadas ou surgem nas obras de arte), as resinas apresentam um significativo teor de constituintes voláteis, como facilmente se verifica pelo odor que normalmente apresentam, com a excepção das resinas fósseis.

Quais os problemas ou as consequências desta fracção volátil, não é fácil sabê-lo ou, pelo menos, sobre isso não é fácil encontrar informação: por um lado, esta fracção volátil tem composição muito diversificada, conforme a espécie vegetal que origina a resina; por outro, formam-na constituintes que, no conjunto do material, são minoritários. De qualquer modo, quando uma resina se encontra na forma sólida, o teor destes constituintes é mais reduzido do que na resina fresca, pois a solidificação resulta, em grande parte, da evaporação dos compostos mais vo-

láteis. Nestas circunstâncias, problemas de toxicidade resultantes da utilização das resinas deverão estar relacionados, sobretudo, com a manipulação (aquecimento) a que é necessário submetê-las durante a preparação de determinados tipos de vernizes, ou, no caso de outros vernizes, durante a dissolução ou a solidificação a que são sujeitas, respectivamente, por adição ou evaporação de solventes. Obviamente, esta última situação – a evaporação do solvente – é actualmente a de maiores consequências, em virtude de as operações relacionadas com a preparação dos materiais, que há alguns séculos eram vulgares, terem praticamente desaparecido do *atelier* devido à aquisição de materiais prontos a usar. Sobre estes solventes, no entanto, falar-se-á mais à frente.

Por curiosidade, pode mencionar-se que entre os materiais normalmente referidos a propósito das resinas, há um – a laca oriental obtida da árvore *Rhus vernicifera* – que é extremamente tóxico. Sucede, porém, que não é utilizado em pintura de cavalete e, além disso, a extrema insolubilidade que adquire após a sua aplicação torna sem riscos a utilização ou manipulação dos objectos em que é usada, podendo, inclusivamente, revestir recipientes para alimentos (como se vê nalgumas das peças expostas no Museu Nacional de Arte Antiga, por exemplo).

Os materiais sintéticos

Os materiais sintéticos utilizados em pintura com a função de aglutinante, verniz ou adesivo constituem um numeroso e extremamente diversificado conjunto de produtos sobre os quais, por vezes, há falta de informação devido ao facto de envolverem formulações que as empresas químicas que as desenvolveram, por razões comerciais, normalmente pretendem manter desconhecidas da concorrência. As dificuldades que se encontram, por isso, quando se pretende tratar de tais materiais, contudo, são parcialmente contornadas pelo facto de eles serem constituídos por compostos que podem ser agrupados num limitado número de tipos, com muitas propriedades químicas afins, à semelhança do que, em geral, sucede no domínio da química orgânica, em que se inserem. Acresce ainda que existe alguma regularidade no número e tipo de substâncias que compõem cada um destes materiais sintéticos¹³.

Na maior parte dos casos, os aglutinantes, vernizes e adesivos sintéticos são constituídos, de uma forma geral, por um composto que é sólido à temperatura ambiente, frequentemente designado como resina – que está na origem do filme desenvolvido por estes materiais e das propriedades adesivas ou aglutinantes que apresentam –, e por um líquido ou mistura de líquidos em que o sólido se encontra dis-

¹² Sobre estes materiais pode-se consultar: John S. Mills, Raymond White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, London, Butterworths, 1987; L. Masschelein-Kleiner, *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*, Rome, ICCROM, 1995.

¹³ Sobre estes materiais recomenda-se: C. V. Horie, *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*, London, Butterworths, 1987.

QUADRO 3

Principais tipos de resinas sintéticas utilizadas na conservação de pinturas de cavalete.

Material	Forma		Utilização			Principais constituintes voláteis	Exemplos
	Solu-ção	Dis-per-são	Aglu-tinan-te	Ver-niz	Ade-sivo		
Acetato de polivinilo (PVAC)	●	●	●	●	●	Água Etanol	Bakelite AYAB Mowilith 20 Mowilit DM5
Álcool polivinílico (PVAL)	●		●		●	Água	Mowiol 4-88 Polyviol V03/180
Resinas acrílicas	●	●	●	●	●	Tolueno Xileno Acetona Água (dispersão)	Paraloid B72
Resinas cetónicas	●		●	●		Terebintina Benzina	BASF MS2 Laropal K80
Éter de celulose	●		●		●	Água Etanol Propanol	Klucel E Tylose MHB1000
Resinas de hidrocarbonetos	●			●			Regalrez 1094

solvido (caso em que temos uma solução) ou se encontra disperso (situação em que temos o que correntemente é impropriamente designado como emulsão). Da composição destes materiais sintéticos, evidentemente, costumam fazer parte outras substâncias, com funções diversas: trata-se, porém, de constituintes que, em termos quantitativos, são normalmente pouco importantes e sobre os quais pouco se sabe devido ao segredo que, especialmente aqui, faz parte do negócio.

No essencial, portanto, tal como no caso de alguns dos materiais utilizados em pintura baseados nas resinas naturais, além do sólido, existe um líquido (ou mistura de líquidos) que permite a aplicação da resina e se evapora durante o processo de secagem. Os líquidos com esta função fazem parte, precisamente, do conjunto de materiais habitualmente designados por solventes, adiante referidos.

Quanto aos sólidos, os mais frequentemente utilizados como aglutinantes, vernizes ou adesivos podem agrupar-se sob as designações constantes do quadro 3. Estes componentes correspondem ao principal constituinte do material que fica na pintura após a evaporação dos solventes. Além de sólidos, estes compostos correspondem a materiais poliméricos, isto é, constituídos por moléculas de muito grande dimensão, pelo que, se forem quimicamente estáveis – atributo que deve ser exigido aos produtos utilizados por um conservador –, não têm tendência a passar para a forma de vapor. Portanto, a haver proble-

mas de toxicidade, só os que eventualmente podem resultar do contacto cutâneo ou da ingestão.

Os solventes

Os solventes utilizados na pintura de cavalete

Em termos estritamente químicos, os solventes, por definição, são líquidos (ou misturas de líquidos) utilizados para dissolver outros materiais. No contexto da pintura, eles fazem parte de aglutinantes, vernizes e adesivos e, evidentemente, são usados nas intervenções de conservação, na remoção de sujidade e materiais alterados. Estes líquidos, dos quais o mais importante é, possivelmente, a água, são por vezes usados com funções ligeiramente diferentes, nomeadamente como fase dispersante numa dispersão ou “emulsão” ou como diluentes, sucedendo que, por exemplo, um líquido que numa certa situação tem a função de solvente, noutras circunstâncias pode ser a fase dispersante. Por esta razão, consideram-se aqui os solventes num sentido lato que engloba todas estas utilizações, aliás de forma semelhante ao que sucede na indústria¹⁴.

Nos adesivos de origem natural, os solventes resumem-se praticamente à água, por exemplo utilizada com o ovo, as gomas, a cola animal ou o amido, não constituindo, portanto, nenhum perigo para a saúde. Os que são utilizados em vernizes prepara-

¹⁴ Sobre os solventes pode-se consultar: L. Masschelein-Kleiner, *Les Solvants*, Bruxelles, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 1981.

QUADRO 4

Principais tipos de solventes utilizados na conservação de pinturas de cavalete.

Solventes	Exemplos
Hidrocarbonetos alifáticos	Hexano, heptano, <i>white spirit</i> , terebentina
Hidrocarbonetos aromáticos	Benzeno, tolueno, xileno
Hidrocarbonetos halogenados	Diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono
Álcoois	Metanol, etanol, propanol Fenol, etilenoglicol
Éteres	Éter dietílico, dioxano
Cetonas	Acetona, etilmetilcetona
Ésteres	Acetato de etilo
Aminas	Butilamina, piridina
Amidas	Dimetilformamida
Solventes polifuncionais	Éter + álcool: <i>Cellosolve</i> Cetona + álcool: diacetona-álcool Éter + amina: morfolina

dos a partir de resinas naturais podem ser de três tipos: óleos, álcool etílico ou etanol (em antigos tratados designado por espírito de vinho) e essências de resinas, de que a mais conhecida e utilizada é a de terebintina, essências estas que correspondem à fracção mais volátil das resinas.

Nos materiais sintéticos há uma maior diversidade de solventes, mas há alguns que são bastante mais frequentemente utilizados do que os outros: é o caso da água, de alguns álcoois, principalmente o etanol, da acetona, do tolueno, do xileno e do *white spirit* – designação atribuída a uma mistura de hidrocarbonetos obtida por destilação do petróleo, a que em português corresponde o menos divulgado nome de benzina.

Todos estes exemplos fazem parte do conjunto bastante mais vasto de líquidos a que os conservadores recorrem nas intervenções de conservação. Não obstante esta diversidade, é possível agrupá-los sob algumas designações que estão relacionadas com as estruturas químicas, conforme se vê no quadro 4.

Medidas da toxicidade dos solventes

Embora o contacto cutâneo com alguns solventes possa ter efeitos nocivos, a acção tóxica dos solventes exerce-se sobretudo por inalação, devido à sua relativamente elevada volatilidade. Por isso, a toxicidade dos solventes é geralmente expressa em termos de parâmetros que se relacionam com a sua concentração na atmosfera.

Diversos organismos têm calculado a concentração máxima de uma determinada substância a que uma pessoa pode estar exposta sem correr o risco de efeitos adversos. São especialmente conhecidos o “Valor limite de tolerância” (“*Threshold limit value*” ou TLV) e o “Limite de exposição permissível”

(“*Permissible Exposure Limits*” ou PEL), ambos definidos por instituições norte-americanas, semelhantes a outros parâmetros estabelecidos por organizações de outros países.

Sob estas designações, ou outras, podem esconder-se, no entanto, coisas um pouco diferentes. Estes parâmetros, por exemplo, podem corresponder à concentração máxima que, em instante algum, não deve ser excedida. Mas podem corresponder também ao valor médio de concentração que não deve ser ultrapassado durante um período de oito horas, aproximadamente correspondente a um dia de trabalho. Na literatura de língua inglesa utiliza-se geralmente a expressão “*Ceiling limit*” na primeira situação e a designação “*Time weighted average*” ou a abreviatura TWA na segunda. Assim, para o tetracloreto de carbono, a concentração máxima na atmosfera que não deve ser ultrapassada é de 25 ppm, mas ao longo de um período de oito horas são admissíveis valores médios de somente 10 ppm – tipicamente, os valores instantâneos (“*Ceiling limit*”) são entre 1,5 e 2,5 vezes superiores aos valores médios de oito horas (TWA).

Em qualquer um dos casos, quanto menor é o valor, maior é a toxicidade do solvente, pois estes valores de concentração na atmosfera, no respectivo contexto em que são definidos, não devem ser ultrapassados. Também importa referir que os valores recomendados por cada instituição são periodicamente revistos, em resultado do avanço da investigação das propriedades dos materiais, e, além disso, por vezes encontram-se algumas diferenças entre as concentrações apresentadas por diferentes instituições para um mesmo material. Mais do que traduzirem uma maior ou menor exigência ou preocupação com a saúde, estas diferenças devem-se sobretudo às diferentes formas de avaliação dos efeitos dos materiais tóxicos.

Todos os valores aqui referidos são os que constam dos regulamentos estabelecidos por um organismo oficial norte-americano (*Occupational Safety & Health Administration* ou *OSHA*) e, salvo indicação em contrário, correspondem à concentração média que não deve ser ultrapassada durante um período de oito horas¹⁵.

Segundo estes dados, o benzeno, a piridina, a dimetilformamida, o tetracloreto de carbono e o 1,1,2-tricloroetano contam-se entre os solventes mais tóxicos utilizados em pintura, correspondendo um limite de exposição permissível de 1 ppm para o primeiro, 5 ppm para o segundo e 10 ppm para os restantes. Para se ter uma noção do que significam estes números, pode dizer-se que por cada milhão de moléculas na atmosfera não deve existir mais do que uma molécula de benzeno, cinco de piridina ou dez de cada uma das outras substâncias. No outro extremo da escala estão solventes como a água, que qualquer que seja a sua concentração na atmosfera, não tem efeitos tóxicos, e a acetona e o etanol, substâncias que apresentam limites de exposição permissível de 1000 ppm, ou seja uma molécula por cada mil moléculas presentes na atmosfera.

Estes parâmetros, que estabelecem limites dentro dos quais, de acordo com o conhecimento actual, é segura a inalação dos solventes, não tem em conta a facilidade com que um líquido se evapora, ou seja, passa para a atmosfera. O tetracloreto de carbono e o 1,1,2-tricloroetano, por exemplo, são duas substâncias que, segundo os mencionados valores, são igualmente tóxicas, mas a utilização da primeira, em certa medida, é mais perigosa, porque esse líquido, em iguais circunstâncias, evapora-se quase cinco vezes mais rapidamente do que o 1,1,2-tricloroetano. Portanto, embora a concentração máxima admissível seja a mesma (10 ppm), essa concentração na atmosfera é bastante mais facilmente alcançada pelo tetracloreto de carbono do que pelo 1,1,2-tricloroetano, devido à menor volatilidade deste.

Assim, foi proposto¹⁶ que a avaliação da toxicidade dos solventes utilizados em pintura seja feita através do “Número de segurança” (também designado como *PSR*¹⁷) que é obtido por multiplicação da concentração máxima admissível na atmosfera pelo tempo de evaporação. Os solventes mais perigosos são os que têm menor limite de exposição e menor tempo de evaporação, ou seja os que apresentam menor número de segurança.

Para o cálculo deste parâmetro torna-se necessário conhecer o tempo de evaporação dos solventes, o qual, evidentemente, depende de diversas condições, entre as quais se contam a sua quantidade e temperatura e o recipiente ou suporte onde se encontram. Para se contornar o efeito destes parâmetros, o tempo de evaporação de um solvente é expresso como o nú-

mero de vezes que a sua evaporação é mais demorada do que a de um certo líquido, escolhido como referência, nas mesmas condições. Obviamente, ao líquido de referência corresponde o valor 1. Um solvente é tanto mais volátil, ou seja, evapora tanto mais rapidamente, quanto menor for este número relativo que mede o tempo de evaporação.

O conjunto de resultados mais completo e coerente, respeitante a este parâmetro, disponível para os solventes utilizados em conservação e restauro é, provavelmente, o que se encontra no apêndice F do conhecido livro *On Picture Varnishes and Their Solvents*, de Feller, Stolow e Jones, já citado, o qual toma como referência o éter etílico, de onde são retirados os valores aqui utilizados. No entanto, talvez se faça sentir a ausência de novas determinações, realizadas com um maior número de solventes e sob diferentes condições.

A toxicidade dos solventes

Segundo o parâmetro *PSR* (quadro 5), que simultaneamente tem em conta a toxicidade dos sol-

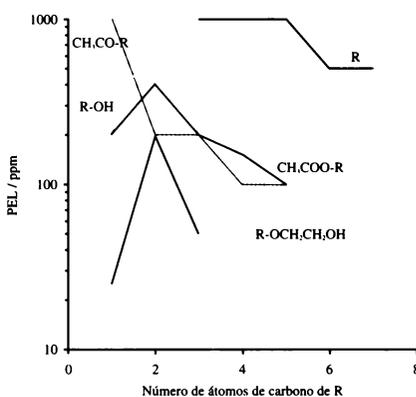


Fig. 3 Limite de exposição permissível de solventes de cinco classes químicas em função do número de átomos de carbonos das moléculas.

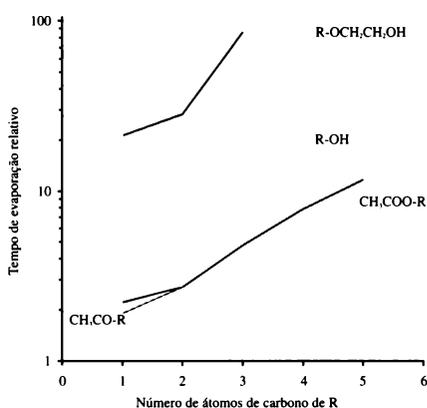


Fig. 4 Tempo de evaporação relativo de solventes de quatro classes químicas em função do número de átomos de carbonos das moléculas.

¹⁵ Os valores foram retirados do *Standard 29 CFR - 1910.1000*, revisto pela última vez em 4 de Agosto de 1997, documento que pode ser consultado através da Internet no endereço http://www.osha-slc.gov/OshStd_toc/OSHA_Std_toc_1910.html (tem de ser respeitada a sequência de maiúsculas e minúsculas).

¹⁶ Robert L. Feller, Nathan Stolow, Elizabeth H. Jones, *On Picture Varnishes and their Solvents*, 2nd ed., Washington, National Gallery of Art, 1971, pp. 38-40.

¹⁷ Sigla utilizada em Paolo Mora, Laura Mora, Paul Philippon, *Conservation of Wall Paintings*, London, Butherworths, 1984, apêndice 3.1.

QUADRO 5
Parâmetros de toxicidade de solventes.

Nome	Sinónimo	PEL (ppm)	Ev	PSR
<i>Hidrocarbonetos alifáticos</i>				
Ciclo-hexano		300	2.6	780
Heptano	n-Heptano	500	2.7	1350
Isooctano	2,2,4-Trimetilpentano		5.9	
Terebintina		100	375.0	37500
<i>Hidrocarbonetos aromáticos</i>				
Benzeno		1	2.8	3
Tolueno	Metilbenzeno	200	4.5	900
Xileno	Dimetilbenzeno	100	9.2	920
Etilbenzeno		100	9.4	940
<i>Hidrocarbonetos halogenados</i>				
Diclorometano			1.8	
Clorofórmio	Triclorometano		2.2	
Tetracloro de carbono	Tetraclorometano	10	2.6	26
1,2-Dicloroetano		50	3.3	165
1,1,2-Tricloroetano		10	12.6	126
Tricloroetileno		100	3.1	310
Tetracloroetileno		100	6.6	660
<i>Álcoois</i>				
Metanol	Álcool metílico	200	5.2	1040
Etanol	Álcool etílico	1000	7.0	7000
Propanol	Álcool n-propílico	200	7.8	1560
Butanol	Álcool n-butílico	100	19.6	1960
2-Metiletanol	Álcool isopropílico	400	7.7	3080
2-Metilpropanol	Álcool isobutílico	150	16.3	2445
Ciclohexanol		50	150.0	7500
<i>Éteres</i>				
Éter dietílico	Álcool metílico	400	1.0	400
Tetrahidrofurano	Álcool etílico	200	2.0	400
1,4-Dioxano	Álcool n-propílico	100	5.8	580
<i>Cetonas</i>				
Acetona	Propanona	1000	1.9	1900
Cetona etílica e metílica	Butan-2-ona	200	2.7	540
Cetona metílica e propílica	Pentan-2-ona	200		
Cetona isobutílica e metílica	4-Metilpentan-2-ona	100	5.6	560
Ciclohexanona		50	22.2	1110
<i>Ésteres</i>				
Acetato de metilo		200	1.9	440
Acetato de etilo		400	2.7	1080
Acetato de propilo		200		960
Acetato de butilo		150	5.6	1170
Acetato de pentilo		100	22.2	1160

Nome	Sinónimo	PEL (ppm)	Ev	PSR
<i>Aminas e amidas</i>				
Piridina		5	8.2	41
Dimetilformamida	2,6-Dimetil-heptan-4-ona	10		
<i>Solventes polifuncionais</i>				
2-Metoxietanol		25	21.1	528
2-Etoxietanol	"Cellosolve"	200	28.1	5620
2-Butoxietanol	"Butyl cellosolve"	50	85.0	4250
Acetato de 2-etoxietilo	"Cellosolve acetate"	100	32.4	3240
Diacetona-álcool	4-Hidroxi-4-metilpentan-2-ona	50	60.0	3000
Morfolina		20		

PEL = Limite de exposição permissível (média de 8 horas) (OSHA)

Ev = Tempo de evaporação relativo (Stolow)

PSR = Número de segurança

ventes e a sua volatilidade, dos solventes utilizados em pintura, excluindo a água, a essência de terebintina é o que de longe tem menores riscos (maior valor de *PSR*). Também o outro solvente que é frequentemente utilizado nos vernizes preparados a partir de resinas naturais, o etanol, faz igualmente parte dos solventes menos perigosos.

Em termos das grandes classes de natureza química em que se podem classificar os solventes, o número de segurança mostra também que os hidrocarbonetos halogenados, os éteres, os hidrocarbonetos aromáticos, as cetonas (com excepção da comum acetona) e os ésteres, de um modo geral, correspondem aos solventes que mais facilmente poderão originar problemas de toxicidade. Entre os menos tóxicos, contam-se os álcoois (com a excepção do metanol) e os solventes polifuncionais do tipo daquele que tem a designação comercial de *cellosolve* (cujas moléculas contêm simultaneamente uma função éter e uma função álcool), também com a excepção do membro da família de menores dimensões (*metilcellosolve*).

Em relação a classes de solventes para os quais se dispõe de poucos dados quantitativos, designadamente os hidrocarbonetos alifáticos (em que se incluem as diversas fracções obtidas por destilação do petróleo, como o *white spirit*) e os solventes que contêm átomos de azoto na sua molécula, isto é, aminas e amidas, pode dizer-se que os hidrocarbonetos alifáticos têm limites máximos permissíveis relativamente elevados enquanto são frequentemente reduzidos os valores respeitantes aos compostos de azoto. Assim, é provável que estes se encontrem entre os mais perigosos (como é sugerido pela piridina) e os hidrocarbonetos alifáticos entre os menos perigosos, diminuindo a sua perigosidade à medida que aumenta a dimensão molecular, em resultado da diminuição da volatilidade.

Importa referir aqui que, de uma forma geral, a dimensão molecular está relacionada com a toxicidade e a volatilidade dos solventes. Como se observa na figura 3, para solventes do mesmo tipo, diminui o li-

mite de exposição permissível e, portanto, aumenta a toxicidade quando aumenta o número de átomos de cada molécula, constituindo excepção o que se passa com o primeiro membro de cada série (que frequentemente é mais tóxico do que se pode prever a partir do tamanho). Quanto à volatilidade, como mostra o gráfico da figura 4, quando aumenta a dimensão molecular aumenta também o tempo de evaporação e, conseqüentemente, diminui a volatilidade. Portanto, os solventes menos nefastos são, em princípio, aqueles que traduzem um compromisso de tamanho entre estes dois efeitos contraditórios.

Deve igualmente notar-se que um solvente normalmente utilizado com uma resina sintética de uso tão frequente como é o Paraloid B72, isto é, o tolueno, tem número de segurança relativamente reduzido.

Ver desta maneira o problema da toxicidade dos solventes, porém, deixa de fora o facto de não serem iguais as conseqüências da ultrapassagem dos valores máximos de concentração permitidos na atmosfera. Por exemplo, embora o tetracloroetileno e a 2-butanona (ou, mais correctamente, butan-2-ona) tenham valores de *PSR* de, respectivamente, 660 e 540 (portanto, relativamente semelhantes, embora a manipulação da 2-butanona seja, de acordo com estes números, um pouco mais arriscada), sucede que se houver efeitos relacionados com a saúde eles são bem diferentes: segundo a ficha estabelecida pelo NIOSH, no caso da 2-butanona manifestam-se na irritação dos olhos, pele e nariz, dores de cabeça, vertigens, vômitos e dermatoses enquanto o tetracloroetileno pode provocar toda uma série de problemas de que se destacam os de natureza cancerígena e os relacionados com o fígado (quadro 6).

Acresce ainda que também não pode ser ignorado o facto de a acção tóxica dos solventes não se exercer apenas por inalação. Além dos problemas que podem ocorrer por ingestão, situação que só muito excepcionalmente se pode verificar no trabalho regular de *atelier*, muitos dos solventes têm igual-

QUADRO 6

Toxicidade de alguns solventes, segundo o NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards.

Solvent	Exposure routes	Symptoms	Target organs
2-Butanone	Inhalation, ingestion, skin and/or eye contact	Irritation eyes, skin, nose; headache; dizziness; vomiting; dermatitis	Eyes, skin, respiratory system, central nervous system
Tetrachlor-ethylene	Inhalation, skin absorption, ingestion, skin and/or eye contact	Irritation eyes, skin, nose, throat, respiratory system; nausea; flush face, neck; vertigo (an illusion of movement), dizziness, incoordination; headache, somnolence (sleepiness, unnatural drowsiness); skin erythema (skin redness); liver damage; [Potential occupational carcinogen]	Eyes, skin, respiratory system, liver, kidneys, central nervous system
Toluene	Inhalation, skin absorption, ingestion, skin and/or eye contact	Irritation eyes, nose; fatigue, weakness, confusion, euphoria, dizziness, headache; dilated pupils, lacrimation (discharge of tears); nervousness, muscle fatigue, insomnia; paresthesia; dermatitis; liver, kidney damage	Eyes, skin, respiratory system, central nervous system, liver, kidneys
Acetone	Inhalation, ingestion, skin and/or eye contact	Irritation eyes, nose, throat; headache, dizziness, central nervous system depressant/depression; dermatitis	Eyes, skin, respiratory system, central nervous system

mente significativos efeitos por contacto com a pele ou os olhos.

Deve igualmente notar-se, uma vez mais, que os solventes não colocam somente problemas de toxicidade. Embora fique de fora do tema desta comunicação, é do conhecimento geral a existência de solventes inflamáveis como, entre outros, o etanol, o tolueno e o xileno.

Conclusão

Em jeito de conclusão, parece-me importante realçar três pontos.

Em primeiro lugar: os pintores e os conservadores manipulam um número muito significativo de materiais que podem causar problemas de toxicidade.

O segundo ponto prende-se com o facto de os diferentes materiais colocarem diferentes problemas de toxicidade, não obstante a existência de algumas

semelhanças entre materiais da mesma classe química, particularmente entre os que apresentam estruturas moleculares relativamente semelhantes. Portanto, por questões de segurança, é indispensável a consulta de informação específica sobre cada um dos materiais manipulados. Informação de natureza relativamente genérica é prestada pelos rótulos das embalagens onde normalmente são comercializados os diferentes materiais, designadamente os solventes, sendo esta informação transmitida, pelo menos, através de um conjunto de símbolos de perigo. Informação mais pormenorizada e detalhada é habitualmente disponibilizada pelos fabricantes ou por instituições relacionadas com a saúde e o trabalho, particularmente instituições norte-americanas. Se até há pouco era difícil obter esta informação, por estar espalhada por publicações de difícil acesso, actualmente ela pode ser facilmente encontrada e acessada via Internet. No quadro 7, a título de exemplo,

QUADRO 7

Endereços na Internet onde pode ser encontrada informação sobre a toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete.

Instituição / Documento	Endereço
NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health	http://www.cdc.gov/niosh/homepage.html
• NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards	http://www.cdc.gov/niosh/npg/pgdstart.html
• International Chemical Safety Cards	http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html
• Occupational Safety and Health Guidelines	http://www.cdc.gov/niosh/chem-inx.html
OSHA – Occupational Safety and Health Administration	http://www.osha.gov
• Limits for air constaminants (PEL) – 1	http://www.osha-slc.gov/OshStd_data/1910_1000_TABLE_Z-1.html
• Limits for air constaminants (PEL) – 2	http://www.osha-slc.gov/OshStd_data/1910_1000_TABLE_Z-2.html
ACGIH – American Conference of Governmental and Industrial Hygienists	http://www.acgih.org
Center for Disease Control and Prevention	http://www.cdc.gov

estão registados alguns endereços onde é disponibilizada importante informação sobre estes assuntos. Outros podem ser encontrados com motores de busca como o Altavista (www.altavista.com), o Google (www.google.com) ou o Yahoo (www.yahoo.com).

Entre o conhecimento assim acessível, por ordem crescente da quantidade de informação prestada sobre cada substância, destaco o que consta do *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*, de onde foram extraídos os dados apresentados, por exemplo, nos quadros 1 e 6, dos *International Chemical Safety Cards* e dos *Occupational Safety and Health Guidelines*. Para se ficar com uma ideia da informação assim acessível, as figuras 5 e 6 a e b mostram as fichas do tolueno apresentadas nas duas primeiras publicações e acrescenta-se que na última tem uma extensão de cinco páginas o documento que respeita a esta substância.

Um terceiro e último aspecto para o qual me parece importante chamar a atenção é o de que há sem-

pre uma forma segura de manipular um material, por mais tóxico que seja. No caso dos solventes, uma das medidas mais simples e de maior alcance é a limitação da utilização de tais materiais a espaços bem ventilados. Noutros casos, a utilização de luvas que impeçam o contacto dos materiais tóxicos com a pele ou de máscaras que evitem a inalação de poeiras são outros cuidados que igualmente devem ser tomados. Medidas mais específicas devem ser adoptadas de acordo com as informações concretas disponíveis sobre cada um dos materiais. Entre muitas outras, pode referir-se a troca de um solvente por outro, menos tóxico, com propriedades semelhantes. É o que tem sucedido, por exemplo, com o benzeno: sendo este um solvente potencialmente cancerígeno, tem sido substituído, inclusivamente em formulações industriais, por tolueno. Outro caso é o do Paraloid B72: em vez do tolueno, a acetona pode ser utilizada como solvente desta resina sintética, com a vantagem de assim se usar um solvente com maior número de segurança e menos efeitos tóxicos (quadro 6).

NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards

Toluene		CAS 108-88-3
$C_6H_5CH_3$		RTECS XS5250000
Synonyms & Trade Names Methyl benzene, Methyl benzol, Phenyl methane, Toluol		DOT ID & Guide 1294 130
Exposure Limits	NIOSH REL: TWA 100 ppm (375 mg/m ³) ST 150 ppm (560 mg/m ³) OSHA PEL†: TWA 200 ppm C 300 ppm 500 ppm (10-minute maximum peak)	
IDLH 500 ppm See: 108883	Conversion 1 ppm = 3.77 mg/m ³	
Physical Description Colorless liquid with a sweet, pungent, benzene-like odor.		
MW: 92.1	BP: 232°F	FRZ: -139°F
VP: 21 mmHg	IP: 8.82 eV	Sol(74°F): 0.07%
Fl.P: 40°F	UEL: 7.1%	LEL: 1.1%
Class IB Flammable Liquid: Fl.P. below 73°F and BP at or above 100°F.		
Incompatibilities & Reactivities Strong oxidizers		
Measurement Method Charcoal tube, CS ₂ , Gas chromatography/Flame ionization detection, IV [#1500, Hydrocarbons] [Also #4000, #1501] See: NMAM INDEX		
Personal Protection & Sanitation Skin: Prevent skin contact Eyes: Prevent eye contact Wash skin: When contaminated Remove: When wet (flammable) Change: N.R.		First Aid (See procedures) Eye: Irrigate immediately Skin: Soap wash promptly Breathing: Respiratory support Swallow: Medical attention immediately
Respirator Recommendations NIOSH Up to 500 ppm: (APF = 10) Any chemical cartridge respirator with organic vapor cartridge(s)/(APF = 25) Any powered, air-purifying respirator with organic vapor cartridge(s)/(APF = 50) Any air-purifying, full-facepiece respirator (gas mask) with a chin-style, front- or back-mounted organic vapor canister/(APF = 10) Any supplied-air respirator/(APF = 50) Any self-contained breathing apparatus with a full facepiece Emergency or planned entry into unknown concentrations or IDLH conditions: (APF = 10,000) Any self-contained breathing apparatus that has a full facepiece and is operated in a pressure-demand or other positive-pressure mode/(APF = 10,000) Any supplied-air respirator that has a full facepiece and is operated in a pressure-demand or other positive-pressure mode in combination with an auxiliary self-contained positive-pressure breathing apparatus Escape: (APF = 50) Any air-purifying, full-facepiece respirator (gas mask) with a chin-style, front- or back-mounted organic vapor canister/Any appropriate escape-type, self-contained breathing apparatus		
Exposure Routes inhalation, skin absorption, ingestion, skin and/or eye contact		
Symptoms irritation eyes, nose, fatigue, weakness, confusion, euphoria, dizziness, headache, dilated pupils, lacrimation (discharge of tears), nervousness, muscle fatigue, insomnia, paresthesia, dermatitis, liver, kidney damage		
Target Organs Eyes, skin, respiratory system, central nervous system, liver, kidneys		
See also: INTRODUCTION See ICSC CARD: 0078 See MEDICAL TESTS: 0232		

Fig. 5

International Chemical Safety Cards

TOLUENE
ICSC: 0078

TYPES OF HAZARD/ EXPOSURE	ACUTE HAZARDS/ SYMPTOMS	PREVENTION	FIRST AID/ FIRE FIGHTING
FIRE	Highly flammable.	NO open flames, NO sparks, and NO smoking	Powder, AFFF, foam, carbon dioxide.
EXPLOSION	Vapour/air mixtures are explosive.	Closed system, ventilation, explosion-proof electrical equipment and lighting. Prevent build-up of electrostatic charges (e.g., by grounding). Do NOT use compressed air for filling, discharging, or handling.	In case of fire: keep drums, etc., cool by spraying with water.
EXPOSURE		STRICT HYGIENE! AVOID EXPOSURE OF (PREGNANT) WOMEN!	
• INHALATION	Dizziness. Drowsiness. Headache. Nausea. Unconsciousness.	Ventilation, local exhaust, or breathing protection.	Fresh air, rest. Artificial respiration if indicated. Refer for medical attention.
• SKIN	Dry skin. Redness.	Protective gloves.	Remove contaminated clothes. Rinse and then wash skin with water and soap. Refer for medical attention.
• EYES	Redness. Pain.	Safety goggles or face shield.	First rinse with plenty of water for several minutes (remove contact lenses if easily possible), then take to a doctor.
• INGESTION	Abdominal pain. Burning sensation (further see Inhalation).	Do not eat, drink, or smoke during work.	Rinse mouth. Give a slurry of activated charcoal in water to drink. Do NOT induce vomiting. Refer for medical attention.
SPILLAGE DISPOSAL		STORAGE	PACKAGING & LABELLING
Collect leaking liquid in sealable containers. Absorb remaining liquid in sand or inert absorbent and remove to safe place. Do NOT wash away into sewer (extra personal protection: self-contained breathing apparatus).		Fireproof. Separated from strong oxidants.	F symbol Xn symbol R 11-20 S (2)-16-25-29-33 UN Hazard Class: 3 UN Packing Group: II
SEE IMPORTANT INFORMATION ON BACK			
ICSC: 0078 Prepared in the context of cooperation between the International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities © IPCS CEC 1993			

Fig. 6a.

International Chemical Safety Cards

TOLUENE
ICSC: 0078

I M P O R T A N T D A T A	PHYSICAL STATE; APPEARANCE: COLOURLESS LIQUID, WITH CHARACTERISTIC ODOUR. PHYSICAL DANGERS: The vapour is heavier than air and may travel along the ground, distant ignition possible. As a result of flow, agitation, etc., electrostatic charges can be generated. CHEMICAL DANGERS: Reacts violently with strong oxidants causing fire and explosion hazard. OCCUPATIONAL EXPOSURE LIMITS (OELs): TLV: 50 ppm, 188 mg/m ³ (as TWA) (skin) (ACGIH 1993-1994).	ROUTES OF EXPOSURE: The substance can be absorbed into the body by inhalation, through the skin and by ingestion. INHALATION RISK: A harmful contamination of the air can be reached rather quickly on evaporation of this substance at 20°C. EFFECTS OF SHORT-TERM EXPOSURE: The substance irritates the eyes and the respiratory tract. Exposure could cause central nervous system depression. Exposure at high levels may result in cardiac dysrhythmia, unconsciousness and death. EFFECTS OF LONG-TERM OR REPEATED EXPOSURE: Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. The substance may have effects on the central nervous system, resulting in decreased learning ability and psychological disorders. Animal tests show that this substance possibly causes toxic effects upon human reproduction.
PHYSICAL PROPERTIES	Boiling point: 111°C Melting point: -95°C Relative density (water = 1): 0.87 Solubility in water: none Vapour pressure, kPa at 20°C: 2.9 Relative vapour density (air = 1): 3.2	Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.06 Flash point: 4°C c.c.°C Auto-ignition temperature: 480°C Explosive limits, vol% in air: 1.1-7.1 Octanol/water partition coefficient as log Pow: 2.69
ENVIRONMENTAL DATA	NOTES	
Depending on the degree of exposure, periodic medical examination is indicated. Transport Emergency Card: TERC (R)-31 NFFA Code: H 2, F 3, R 0.		
ADDITIONAL INFORMATION		
ICSC: 0078		TOLUENE
© IPCS, CEC, 1993		
IMPORTANT LEGAL NOTICE:	Neither the CEC or the IPCS nor any person acting on behalf of the CEC or the IPCS is responsible for the use which might be made of this information. This card contains the collective views of the IPCS Peer Review Committee and may not reflect in all cases all the detailed requirements included in national legislation on the subject. The user should verify compliance of the cards with the relevant legislation in the country of use.	

Fig. 6b.