



CATOLICA
ESCOLA DAS ARTES

PORTO

ESTUDO DE MÉTODOS DE CONSOLIDAÇÃO DE DOCUMENTOS COM TINTA FERROGÁLICA

Dissertação apresentada à Universidade Católica Portuguesa
para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro em Bens Culturais
Especialização em Documentos Gráficos

Joana Filipa Costa Carvalho

Porto, outubro de 2023



CATOLICA
ESCOLA DAS ARTES

PORTO

ESTUDO DE MÉTODOS DE CONSOLIDAÇÃO DE DOCUMENTOS COM TINTA FERROGÁLICA

Dissertação apresentada à Universidade Católica Portuguesa
para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro em Bens Culturais
Especialização em Documentos Gráficos

Joana Filipa Costa Carvalho

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professor Doutor Nuno Camarneiro

E coorientação de

Professora Doutora Maria de Conceição Casanova

Porto, outubro de 2023

Agradecimentos

O primeiro e maior agradecimento que gostaria de prestar é ao Professor Doutor Nuno Camarneiro, meu orientador, e à Professora Doutora Maria de Conceição Casanova, minha coorientadora, que me ajudaram durante o estágio e realização da presente dissertação, tendo sido dois pilares basilares para todo o trabalho que apresento.

O segundo agradecimento é ao Arquivo Distrital do Porto e a todos os rostos que estão por detrás desta instituição, por me terem proporcionado a oportunidade de criar experiência na área da conservação e poder contribuir para a preservação do espólio documental do distrito do Porto. Queria em especial agradecer à Técnica Superior do Centro de Conservação e Restauro do ADP, Edite Pereira, por todo o apoio, simpatia e disponibilidade para ajudar e fornecer os materiais necessários durante o período de estágio.

Quero agradecer ao laboratório José de Figueiredo, especialmente à Técnica Superior Ana Machado que me ajudou na realização das análises de μ -EDXRF e no processo de envelhecimento acelerado.

À Escola das Artes da Universidade Católica Portuguesa, pela formação académica prestada e a todos os docentes.

Não poderia deixar de terminar sem uma palavra de agradecimento à minha família e amigos, sobretudo aos meus pais que trabalharam arduamente para que eu pudesse seguir formação académica e por todo o tempo e dedicação que tiveram comigo desde sempre.

Resumo

O objetivo deste estudo foi entender quais os principais fatores de degradação da tinta ferrogálica, quais os danos causados nos documentos e contribuir para a identificação do método mais adequado para a sua consolidação.

O estágio integrou-se no plano de estudos do mestrado da Escola das Artes da Universidade Católica Portuguesa e insere-se no Projeto de Digitalização de Fundos de Arquivo do Arquivo Distrital do Porto, enquadrado pelo PRR- Plano de Recuperação e Resiliência do Ministério da Cultura.

Desta forma, o trabalho de estágio focou-se na avaliação e preparação da documentação com tinta ferrogálica para o processo de digitalização, permitindo perceber a dimensão do problema de conservação que antecede a duplicação da documentação mais antiga e fornecendo experiência prática na resolução desta problemática.

Pretendeu-se procurar soluções inovadoras para a resolução deste problema de conservação, através da comparação de diferentes métodos e materiais de intervenção, sempre numa ótica de intervenção mínima e preservação a longo prazo.

No contexto do estágio foram identificados os principais problemas que podemos encontrar em documentos históricos com este tipo de tinta. A partir dessa realidade procurou-se entender de que forma se pode retardar essa degradação e qual o método mais eficaz de consolidação.

Deste modo, foi produzida uma tinta ferrogálica a partir de uma receita medieval, a qual foi aplicada, simultaneamente, num papel histórico e num papel neutro (papel de filtro usado regularmente em laboratório, sem aditivos), como forma de comparação. Sobre estes papeis e tintas foram aplicados três consolidantes, a Tylose®, o Klucel®, e o Crompton Tissue®. As amostras foram sujeitas a envelhecimento artificial, seguindo a norma ISO 5630:3 de 1986, devidamente analisadas e os resultados interpretados. Interessa clarificar qual o método ou métodos mais eficazes, nomeadamente, que com o passar do tempo demonstre maior estabilidade físico-química, tenha uma boa *performance* operacional e, conseqüentemente, possa vir a ser considerado o mais adequado para este tipo de trabalho.

Palavras Chave: Arquivo Distrital do Porto; Documentos gráficos; Tinta ferrogálica; Consolidação.

Abstract

The main goals of this study were to understand the main factors contributing to the degradation of ferrogalic ink, which damages caused to the documents and to help identify the most appropriate method for its consolidation.

This internship was performed as part of the master's degree programme at the School of Arts of the Portuguese Catholic University, being part of the Scanning Project of Archive Funds at the Porto District Archive, developed under the Ministry of Culture's PRR - Recovery and Resilience Plan.

Therefore, in this internship there was a focus on assessing and preparing documentation with ferrogalic ink for the scanning process, in order to understand the scale of the conservation problem that precedes the duplication of older documentation and providing practical experience in solving this problematic.

The aim was to find innovative solutions to this conservation problem by comparing different intervention methods and materials, always considering minimal intervention strategies and long-term preservation.

In the context of the internship, the main problems found in historical documents with this type of ink were identified. Based on this reality, we tried to understand how this degradation can be slowed down and what the most efficient consolidation method is.

According to this, a ferrogalic ink was produced from a medieval recipe, which was applied simultaneously to historical paper and neutral paper (filter paper regularly used in the laboratory, without additives), as a mean of comparison. Three different consolidation methods were applied to these papers and inks: Tylose®, Klucel® and Crompton Tissue®. The samples were artificially ageing, following the ISO 5630:3 of 1986, duly analysed and the results interpreted. The aim was to clarify which method or methods were the most effective, namely those that, over time, demonstrate greater physical and chemical stability, had good operational performance and, consequently, can be considered the most suitable for this type of work.

Key words: Porto District Archive; Graphic documents; Ferrogalic ink; Consolidation.

Índice

Agradecimentos.....	III
Resumo.....	IV
Abstract	V
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tabelas.....	X
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos.....	XI
2. Revisão da literatura.....	- 1 -
2.1 Tinta ferrogálica	- 1 -
2.1.1 Evolução.....	- 1 -
2.1.2 Degradação da tinta.....	- 2 -
2.2. Tratamentos tradicionais para a conservação de papel.....	- 5 -
2.2.1 Noções base e tratamentos	- 5 -
2.2.2. Nota histórica sobre tratamentos na tinta ferrogálica	- 8 -
3. Trabalho experimental.....	- 10 -
3.1. <i>Design</i> Experimental e materiais.....	- 10 -
3.2 Seleção e produção da tinta	- 15 -
4. Envelhecimento acelerado.....	- 17 -
5. Praxis da conservação no ADP	- 19 -
5.1 Documentos para tratamento.....	- 20 -
5.2 Comparação dos resultados finais nos casos de estudo.....	- 27 -
6. Métodos de exame e análise das amostras	- 29 -
6.1 Colorimetria	- 29 -
6.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR)	- 30 -
6.3 Micro Fluorescência de Raios X por Energias Dispersivas (μ -EDXRF)	- 32 -
6.4 Medições de pH.....	- 32 -
7. Resultados e discussão	- 33 -
7.1 Caraterização preliminar	- 33 -
7.2 Colorimetria	- 37 -
7.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR)	- 40 -
7.4 Micro Fluorescência de Raios X por Energias Dispersivas (μ -EDXRF).....	- 45 -

7.5 Medições de pH.....	- 49 -
8. Conclusões principais e metodologia selecionada	- 52 -
9. Referências	- 54 -
10. Anexos.....	- 60 -
Anexo I - Marca de água e Contramarca.....	- 60 -
Anexo II - Caracterização material a partir do Microscópio Ótico.....	- 60 -
Anexo III – Colorimetria.....	- 62 -
Anexo IV – Micro Fluorescência de Raios X por Energias Dispersivas (μ -EDXRF)	- 64 -

Índice de Figuras

Figura 1 Visão global em que se pode observar corrosão da tinta ferrogálica, que conseqüentemente leva ao escurecimento e auréolas ao redor da mesma, a fissuras e, por fim, à perda do suporte.	- 4 -
Figura 2 Pormenor em que se observa a corrosão da tinta, escurecimento, auréolas ao redor da mesma e fissura (quebra do suporte).....	- 4 -
Figura 3 Documento do século XIX utilizado para as amostras.	- 11 -
Figura 4 Marca de água pertencente à coleção Tecnicelipa. Fonte: Memory of paper.eu	- 11 -
Figura 5 Marca de água do papel do século XIX.....	- 11 -
Figura 6 Contramarca do papel do século XIX.....	- 12 -
Figura 7 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada cruzada. (A) Identificação de nós ao longo da fibra; (B) São visíveis linhas paralelas à fibra, característica comum do linho.	- 12 -
Figura 8 Esquema relativo à amostragem.	- 14 -
Figura 9 Processo de produção da tinta ferrogálica. (A) Moer as galhas num almofariz; (B) Adicionar água às galhas moídas; (C) Junta-se a goma arábica e, de seguida, o sulfato de ferro; (D) Depois de filtrar temos a tinta pronta a aplicar.	- 16 -
Figura 10 Durante o processo de envelhecimento as amostras foram divididas por três filas e suspensas por um fio de algodão e seguras por nós.	- 18 -
Figura 11 Fitoclia 150 EDTU: Equipamento utilizado para o Envelhecimento Acelerado.	- 18 -
Figura 12 Detalhe do posicionamento das amostras.	- 18 -
Figura 13 Contexto de arquivo. (A) Organização de um Depósito; (B) Laboratório de Conservação e Restauro.....	- 20 -
Figura 14 Representação de uma fibra de linho a partir do Microscópio Ótico com luz transmitida polarizada plana.	- 21 -
Figura 15 Solução de aluminon e de iodo e a respetiva reação das amostras às soluções.	- 23 -
Figura 16 Processo de limpeza mecânica. (A) Material necessário; (B) Limpeza de poeiras com a trincha japonesa; (C) Limpeza com a Smoke Sponge; (D) Limpeza com a borracha Staedtler®. ...	- 24 -
Figura 17 Secagem do documento após o tratamento de consolidação.	- 25 -
Figura 18 Aplicação da Tylose® pré preparada em papel japonês.	- 26 -
Figura 19 Fotografia antes e depois da consolidação com Tylose®.....	- 26 -
Figura 20 Limpeza química e planificação da encadernação.....	- 27 -
Figura 21 (A) Documento digitalizado com lacuna preenchida com Klucel G®; (B) Documento digitalizado com lacuna preenchida com Tylose®.	- 28 -
Figura 22 Spectro Photo meter CM-700d: Equipamento utilizado para as medições de colorimetria. ..	- 30 -
Figura 23 Spectrum 100 FTIR: Equipamento utilizado para a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.	- 31 -
Figura 24 Posição da amostra durante o processo de análise FTIR.	- 31 -
Figura 25 Posição das amostras e do equipamento durante o processo de análise.	- 32 -
Figura 26 Fotografia tirada com o Dino-Lite Digital Microscope. Pormenor da amostra em papel de filtro com Tylose® (PF4) em que se pode observar uma fissura.	- 34 -
Figura 27 Espectros de FTIR da amostra de tinta nova em vidro (AV) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.	- 40 -
Figura 28 Espectros de FTIR da amostra de papel japonês com Tylose® (T1) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.....	- 41 -

Figura 29 Espectros de FTIR da amostra de papel japonês com Klucel® (K1) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.....	- 41 -
Figura 30 Espectros de FTIR da amostra de papel japonês com Crompton® (C1) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.....	- 42 -
Figura 31 Espectros de FTIR da amostra de papel de filtro com Crompton® (PF6) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.	- 43 -
Figura 32 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada cruzada.	- 61 -
Figura 33 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada plana.	- 61 -
Figura 34 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada plana.	- 62 -
Figura 35 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Tylose® (PE4), na parte do papel e antes do envelhecimento.	- 64 -
Figura 36 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Tylose® (PE4), na parte do papel e depois do envelhecimento.	- 65 -
Figura 37 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Klucel® (PE5), na parte do papel e antes do envelhecimento.	- 65 -
Figura 38 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Klucel® (PE5), na parte do papel e depois do envelhecimento.	- 66 -
Figura 39 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Crompton® (PE6), na parte da tinta e antes do envelhecimento.....	- 66 -
Figura 40 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Crompton® (PE6), na parte da tinta e depois do envelhecimento.	- 67 -
Figura 41 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Crompton® (TEC), na parte da tinta e antes do envelhecimento.....	- 67 -
Figura 42 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Crompton® (TEC), na parte da tinta e depois do envelhecimento.	- 68 -
Figura 43 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Klucel® (TEK), na parte da tinta e antes do envelhecimento.....	- 68 -
Figura 44 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Klucel® (TEK), na parte da tinta e depois do envelhecimento.	- 69 -
Figura 45 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Tylose® (TET), na parte da tinta e antes do envelhecimento.	- 69 -
Figura 46 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Tylose® (TET), na parte da tinta e depois do envelhecimento.....	- 70 -

Índice de Tabelas

Tabela 1 Resultados das amostras em Papel de Filtro antes e depois do envelhecimento.	- 34 -
Tabela 2 Resultados das amostras em Papel do séc.XIX com tinta nova antes e depois do envelhecimento.	- 35 -
Tabela 3 Resultados das amostras do Papel do séc.XIX com tinta envelhecida antes e depois do envelhecimento.	- 36 -
Tabela 4 Resultados das amostras dos consolidantes antes e depois do envelhecimento.	- 36 -
Tabela 5 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em Papel de Filtro na zona de papel.	- 37 -
Tabela 6 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b*, das amostras em Papel do século XIX com tinta nova na zona de papel.	- 38 -
Tabela 7 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em papel do século XIX com tinta envelhecida na parte do papel.	- 38 -
Tabela 8 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras com os consolidantes. .	- 39 -
Tabela 9 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras em Papel de Filtro com tinta nova.....	- 43 -
Tabela 10 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras em Papel do século XIX com tinta nova. .	- 44 -
Tabela 11 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras de Papel do século XIX como tinta envelhecida.....	- 44 -
Tabela 12 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras com os Adesivos e da amostra de tinta nova em vidro.....	- 44 -
Tabela 13 Resultados da análise por μ -EDXRF dos Adesivos, da amostra de tinta nova em vidro e do Melinex®.	- 45 -
Tabela 14 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel de Filtro na zona do papel. -	- 46 -
Tabela 15 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel de Filtro na zona de tinta. -	- 46 -
Tabela 16 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel do século XIX com tinta nova na zona de papel.	- 46 -
Tabela 17 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel do século XIX com tinta nova na zona de tinta.....	- 47 -
Tabela 18 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel do século XIX com tinta envelhecida.....	- 47 -
Tabela 19 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel de Filtro, antes e depois do envelhecimento.	- 49 -
Tabela 20 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel do séc.XIX com tinta nova, antes e depois do envelhecimento.	- 50 -
Tabela 21 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel do séc.XIX com tinta envelhecida, antes e depois do envelhecimento.	- 50 -
Tabela 22 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel Japonês com os Consolidantes, antes e depois do envelhecimento.....	- 51 -
Tabela 23 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em Papel de Filtro na zona de tinta.	- 62 -
Tabela 24 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em Papel do séc.XIX com tinta nova na zona de tinta.	- 63 -
Tabela 25 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em papel do séc.XIX na parte da tinta envelhecida.	- 63 -

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

DGLAB

ADP Arquivo Distrital do Porto

HEC Hidroxietilcelulose

HPC Hidroxipropilcelulose

MHC Hidroxietilmetilcelulose

PF1 Papel de filtro sem tinta

PF2 Papel de filtro com tinta nova

PF3 Papel de filtro com metade de tinta

PF4 Papel de filtro com tinta nova e Tylose®

PF5 Papel de filtro com tinta nova e Klucel G®

PF6 Papel de filtro com tinta nova e Crompton Tissue®

PE1 Papel do século XIX sem tinta

PE2 Papel do século XIX com tinta nova

PE3 Papel do século XIX com metade de tinta

PE4 Papel do século XIX com tinta nova e Tylose®

PE5 Papel do século XIX com tinta nova e Klucel G®

PE6 Papel do século XIX com tinta nova e Crompton Tissue®

TE Papel do século XIX com tinta envelhecida

TET Papel do século XIX com tinta envelhecida e Tylose®

TEK Papel do século XIX com tinta envelhecida e Klucel G®

TEC Papel do século XIX com tinta envelhecida e Crompton Tissue®

T1 Papel japonês com Tylose®

K1 Papel japonês com Klucel G®

C1 Papel japonês com Crompton Tissue®

VT Vidro com tinta nova

CIE Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Éclairage)

L* Luminosidade

a* Eixo verde-vermelho

b* Eixo azul-amarelo

μ-EDFRX Micro Fluorescência de Raios X de Energias Dispersivas

μ-FTIR Micro Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

CCI Canadian Conservation Institute

IRUG Infrared & Raman Users Group

Introdução

Apesar da aparente resistência física e mecânica dos documentos estes podem ter problemáticas quando expostos à ação de fatores de deterioração como a humidade relativa, temperatura, luz, poluição, insetos e roedores, manuseamento, transporte e acondicionamento. Não só estes fatores externos, mas os fatores internos do próprio papel como as matérias-primas, o processo de produção, o pH, a constituição da própria tinta podem condicionar a sua deterioração e justificar os problemas de degradação.

Alguns tipos de papel deterioram-se rapidamente comprometendo o seu conteúdo potencialmente valioso. Um grande número de documentos, manuscritos e livros encontram-se em perigo de destruição iminente sendo que, muitos já se encontram muito frágeis com grandes problemas de degradação.

O papel é o substrato mais comum para registar informações e se for fabricado adequadamente, pode ser muito resistente ao envelhecimento, no entanto, após longos períodos de armazenamento o papel diminui a sua resistência mecânica, sobretudo a flexibilidade, o que consequentemente se traduz na variação de todas as outras propriedades físicas (Zervos, 2015).

2. Revisão da literatura

2.1 Tinta ferrogálica

2.1.1 Evolução

A tinta ferrogálica foi uma das tintas mais utilizadas ao longo da história, sendo amplamente difundida e utilizada desde a idade média até os séculos XIX-XX, já com algumas alterações. Os constituintes base desta tinta, como os iões de ferro e os taninos provenientes das galhas¹, oxidam e podem causar forte degradação ou até levar à perda dos documentos (Melo, et al., 2022).

Esta tinta foi criada com o intuito de substituir a tinta negra de fumo por ser mais propícia a desaparecer do suporte ao longo do tempo, ao contrário da ferrogálica que sendo produzida a partir das galhas demonstrou ser mais resistente e penetrar nas fibras do papel e do

¹ A Galha é uma consequência da ação de certos insectos ou parasitas em qualquer espécie do género *Quercus*. (Quercus Infectoria - an overview, s.d.)

pergaminho, mas apresenta como desvantagem a forte possibilidade da degradação do suporte causada, sobretudo, pelo elemento responsável por dar a cor preta. Existe uma grande variedade de receitas de tinta o que leva a diferentes graus de estabilidade e mecanismos de degradação. Com o passar do tempo a tinta acaba por sofrer alterações na sua tonalidade, tornando-se alaranjada ou mais acastanhada (Teixeira et al., 2021).

A partir de fontes medievais as receitas de tinta contêm três ingredientes básicos. Extratos vegetais como galhas provenientes da espécie *Quercus infectoria* que são misturados com sais de ferro, ao qual se adiciona, geralmente a goma arábica como veículo, desempenha um papel fundamental no crescimento e estabilidade da tinta, é dissolvida em água, para manter o pigmento em suspensão e tornar a tinta mais adequada para escrita. A estas receitas medievais, por vezes, são adicionados alguns aditivos tais como, outros iões metálicos (cobre), pigmentos e solventes (além da água, vinho e vinagre), quando são adicionados a eficiência é maior ao contrário da utilização apenas da água (Teixeira et al., 2021).

2.1.2 Degradação da tinta

No contexto do estágio foram identificados os principais problemas que podemos encontrar em documentos históricos. Concluiu-se que os principais mecanismos responsáveis pela degradação dos documentos com este tipo de tinta, são o aumento da acidez do suporte e a oxidação da celulose.

Ambos causam diversos tipos de degradação, tais como, o escurecimento, a despolimerização, perda das propriedades mecânicas e a fragilização do papel que leva a perdas de suporte. A migração da tinta para o verso e observação de auréolas em seu redor é um dos sinais iniciais da degradação por oxidação, que leva também à oxidação e acidificação do próprio papel, visível através da perda de material e das lacunas que representam já uma última fase de degradação.

O aumento da acidez do suporte causa a despolimerização² e resulta na perda das propriedades mecânicas e catalisa, no suporte, a hidrólise da celulose³. Este fenômeno acontece devido aos valores de pH das tintas e à presença do ácido gálico e dos íons de Ferro.

Relativamente à oxidação da celulose que é responsável pela fragilização do papel, esta pode ser catalisada pela presença de íons metálicos na tinta, que provocam reações redox⁴, evidentes no aparecimento de auréolas ao redor da tinta, que acabam por acelerar a divisão da cadeia da celulose (Melo et al., 2022 & Silva, 2017).

Mesmo com baixas concentrações de íons de Ferro, sendo o meio ácido fenômenos de despolimerização estão também ligados à degradação por oxidação. A adição de ácido gálico, proveniente das galhas, favorece a oxidação e a presença deste juntamente com condições ambientais adversas, acabam por ser também os principais responsáveis pela oxidação do Ferro.

Tanto a identificação da composição da tinta ferrogálica como o método de produção do papel é importante para compreender os mecanismos de degradação. A presença da lenhina⁵ na polpa de produção mecânica é uma das causas intrínsecas de deterioração do papel e a presença de colofônia alumina⁶, é adicionada à água no momento do fabrico do papel, torna o papel mais impermeável, mas acaba por ser um fator de acidificação e descoloração do papel, isto acontece independentemente do tipo de fibra utilizada na produção do papel (Pavão, 1997).

² Despolimerização- consiste na mudança de um polímero para o seu monómero, ou para um polímero de menor peso molecular (Rouchon et al., 2011)

³A Hidrólise da celulose trata-se da quebra de ligações glicosídicas da celulose por processos de catalisação de ácidos, que promovem um amarelecimento ou escurecimento acentuado do papel (Dias, 2015).

⁴ Uma reação de oxidação redução (reação redox) é uma reação que envolve a transferência de eletrões entre os átomos, íons ou moléculas envolvidas na reação (Silva, 2017).

⁵ A Lenhina, juntamente com a celulose, é um dos principais constituintes da madeira e a sua principal função é conceder rigidez, impermeabilidade e resistência (Remédios, 2010).

⁶ A colofônia-alumina é uma resina proveniente dos pinheiros resultante da destilação da mesma (Forte, 2015).



Figura 1 Visão global em que se pode observar corrosão da tinta ferrogálica, que conseqüentemente leva ao escurecimento e auréolas ao redor da mesma, a fissuras e, por fim, à perda do suporte.



Figura 2 Pormenor em que se observa a corrosão da tinta, escurecimento, auréolas ao redor da mesma e fissura (quebra do suporte).

2.2. Tratamentos tradicionais para a conservação de papel

2.2.1 Noções base e tratamentos

Encontram-se na literatura uma grande variedade de adesivos aplicados à conservação e restauro de documentos gráficos, porém, face aos conhecimentos atuais, uma grande parte já não se mostra indicado para tratamentos de conservação.

No ADP, o principal método de consolidação até aqui utilizado é realizado a partir da pré-encolagem de um suporte, normalmente papel japonês fino, com o adesivo Tylose MH300®, um derivado da celulose. Este, depois de seco, aplica-se sobre o documento numa das faces, caso seja possível, no lado em que não contém escrita, acionando o adesivo com humidade. Para este método de consolidação, a pré-encolagem, podem ser usados, convencionalmente, estes adesivos transformados e suportes como os *tissue* de papel japonês, com baixa gramagem.

Para serem utilizados na conservação do património cultural os adesivos precisam de qualidades específicas, como ter um pH neutro ou ligeiramente alcalino (no caso dos documentos gráficos), ser compatível e demonstrar inércia química com o substrato, ser estável e manter as propriedades por um longo período depois de aplicado, visível pela estabilidade de cor ao longo do tempo, tem de ser reversível e/ou retratável e ter uma baixa bio recetividade (Borges, 2018).

A cola de amido é também um material muito utilizado na consolidação de documentos gráficos, mas verificou-se que tende a amarelecer e a ficar quebradiço com o passar do tempo. A oxidação do material promove os entrecruzamentos tornando o método difícil de reverter. Para além destas questões é biodegradável e é suscetível ao desenvolvimento de micro-organismos em ambientes favoráveis, com humidade relativa acima de 65% e com temperaturas acima dos 20°C (Sequeira, 2016). Porém, é o método mais estável quando exposto ao envelhecimento artificial (Borges, 2018). Além disso, tem propriedades únicas em termos de viscosidade e poder de adesão, tornando-se muito fácil de aplicar e sendo, por isso, muito popular entre os conservadores de países onde o controlo das condições ambientais é mais efectivo.

Quanto aos derivados da celulose, nomeadamente os éteres de celulose⁷, o hidroxietilcelulose (HEC), comercialmente conhecido por Glutofix 600®, foi dos primeiros a ser utilizado, mas por não ser estável quimicamente com o tempo amarelecia muito. Posteriormente, o hidroxietilmetilcelulose (MHC), com as designações comerciais de Tylose MH300®, Tylose MH600® e MH2000; e o hidroxipropilcelulose, sendo o mais usado em conservação o material conhecido comercialmente por Klucel G®, que resulta da reação da celulose alcalina com o óxido de propileno e pode ser dissolvida em água ou etanol, constituindo uma opção muito útil para tratamentos não aquosos (Casanova, 2012). Este material também apresentou bons resultados com o envelhecimento artificial e uma menor recetividade fúngica, sendo, por isso, também utilizado na consolidação de documentos (Borges, 2018). No geral, os éteres de celulose são amplamente utilizados na conservação de documentos gráficos pela sua elevada semelhança química com a celulose, estabilidade e viscosidade.

Em Florença, em 1966, ocorreram as célebres inundações que atingiram a Biblioteca *Nazionale Centrale di Firenze*. Este evento foi determinante para os conservadores de todo o mundo, pois demonstrou ser um marco fulcral para o desenvolvimento de novos métodos de conservação e restauro, como o designado por *heat-set tissue*⁸ que vem substituir outros produtos utilizados para a consolidação (Casanova, 2017). Este material usa adesivos termofusíveis sintéticos e o seu impacto nos documentos, a médio e longo prazo, ainda está em estudo. Este género de adesivo só começou a ser utilizado em Portugal, em conservação e restauro de documentos gráficos, por volta dos finais da década de setenta e inícios da década de oitenta (Casanova, 2012).

A laminação é outra técnica de reforço utilizada para a consolidação, em que o documento original fica entre duas películas de papel fino e adesivo. Este método é considerado hoje um método muito invasivo que perturba a mancha gráfica e provoca uma alteração estética, por isso, só deve ser realizado em casos extremos de desintegração total do suporte, em documentos que estejam muito fragilizados (Casanova, 2012).

Antes do aparecimento do *heat-set tissue* o tratamento de laminação já era feito utilizando seda em vez de papel japonês e cola de amido; ou utilizando outros derivados de celulose, como

⁷ Éteres de celulose são polímeros semi sintéticos. Demonstram ser materiais higroscópicos, cujas propriedades mecânicas podem variar consoante a humidade relativa (Brandão, 2020).

⁸ Heat-set tissue- é um adesivo em papel tissue termofusível, ou seja, ativado com o calor utilizando uma espátula quente.

ésteres de celulose como o nitrato e acetato de celulose e filmes de poli(cloreto de vinila), os quais rapidamente oxidavam e provocavam maiores danos.

Os materiais para reforço com adesivos termofusíveis que encontramos no mercado são o *Archibond Heat Set Tissue*®, o *Filmoplast R*®, o *Lamatec*® e o *Crompton Tissue*®. Estes materiais além do papel extrafino ou tecido natural ou sintético onde é aplicado o adesivo, apresentam uma película plástica que protege o referido adesivo, que tem de ser retirada no momento de aplicação. A ativação por calor evita os problemas causados pela água e os solventes que são utilizados nos outros tipos de adesivos. Normalmente há menos penetração do adesivo na fibra do papel, dependendo da espessura do adesivo, da intensidade do calor e da duração da exposição ao mesmo. No entanto, o uso de calor pode ser inadequado em alguns casos mais frágeis e a temperatura deve ser cuidadosamente controlada (Dwan et al., 2023).

O material de reforço tipo *Crompton Tissue*® é composto por um papel extrafino (*tissue*) e um composto acrílico termofusível aplicado num dos lados. Tem pH neutro e a aplicação do calor é feita do lado do *tissue* e o calor dissolve o adesivo e permite a sua adesão ao documento a ser intervencionado. Pode ser aplicado em documentos com uma espátula quente, com temperaturas entre os 80 e os 90 graus celsius, é reversível mesmo depois do envelhecimento artificial.

A reversibilidade deste método não é possível ser na totalidade, utilizando calor remove-se o *tissue*, mas o adesivo poderá ter penetrado nas fibras do papel por causa da aplicação ser feita com calor, ou seja, para reverter a consolidação, ativa-se com calor o adesivo mas não é possível remover totalmente.

Relativamente aos papéis usados para conservação e restauro, atualmente, embora a madeira seja o principal material utilizado na fabricação de papel, ainda é possível utilizar fibras de outras plantas, tais como os papéis japoneses. Estes tipos de papéis são amplamente utilizados na conservação e restauro de acervos históricos, como livros, documentos e obras de arte, devido às suas características.

Os papéis japoneses de diferentes gramagens, utilizados para reforço e consolidação, devem possuir características físicas e químicas estáveis. Devem ser resistentes, quimicamente inertes, flexíveis, finos, e suficientemente transparentes, quando aplicados com um adesivo sobre a superfície do documento.

Grande parte da produção de papéis japoneses é feita manualmente, folha por folha, utilizando fibras vegetais longas e estáveis. O Japão é o principal produtor e as fibras de plantas mais comumente usadas na fabricação desses papéis são o *kozo*, *mitsumata* e *gampi*. Essas fibras podem ser encontradas no caule de ervas, arbustos e algumas plantas pertencentes à classe dicotiledôneas⁹ (Gonçalves, 2010 & Sisko, 1995).

O papel *kozo* é o mais utilizado em várias técnicas de conservação de papel, por ser maleável e apresentar fibras longas, características que o tornam resistente. É muito usado na consolidação e reforço de rasgões (Gonçalves, 2010 & Papel Kozo, s.d.).

O *mitsumata* é menos resistente que o *kozo*, não é tão utilizado em conservação, mas como tem um tom mais escuro é ideal para intervenções em papéis mais envelhecidos (Gonçalves, 2010 & Papel Kozo, s.d.).

Relativamente ao papel japonês *gampi* é mais utilizado para intervenções em pergaminho. Este tipo de papel apresenta algumas limitações, de acordo com o objeto em que vai ser aplicado, pois pode apresentar uma certa opacidade e ser pouco homogêneo, ou seja, a leitura pode ficar obstruída e também pode aumentar a espessura (Gonçalves, 2010).

Relativamente à estabilidade química das intervenções, as variantes da matéria-prima e dos tipos de processamento químico dos adesivos são suficientes para produzir produtos com reações muito diversas.

Os éteres de celulose, os adesivos mais utilizados atualmente, são mais resistentes à degradação biológica do que a cola de amido, mas não são totalmente inócuos ao aparecimento de fungos nem totalmente reversíveis, sendo impossível de remover totalmente das fibras do papel (Casanova, 2012).

2.2.2. Nota histórica sobre tratamentos na tinta ferrogálica

A consolidação e a laminação com cola de amido e seda foram muito usadas no tratamento de documentos com tinta ferrogálica, mas as moléculas de água levam à dissolução dos íons de ferro e à sua migração e movimentação entre as fibras do papel, podendo provocar, conseqüentemente, formação de auréolas em redor da tinta. Além disso, durante a aplicação do

⁹ As dicotiledoneas são plantas angiospermas, ou seja, que possuem dois cotilédones na semente. Nestas plantas os cotilédones armazenam as substâncias necessárias para o seu desenvolvimento (Kirkham, 2005).

adesivo aumenta a dispersão de elementos metálicos que se espalham por toda a folha agravando a deterioração (Viñas, 1990).

Os métodos de laminação referidos atrás com esteres de celulose e outros materiais sintéticos foram também bastante utilizados, nomeadamente na primeira metade do século XX, em documentos que continham tinta ferrogálica (Melo et al., 2022). Como referido atrás, esta tinta, por ter na sua composição elementos metálicos, favorece a destruição da celulose, mas a laminação com esses materiais acaba por ser responsável pelo aumento da deterioração deste género de documentos, porque a corrosão da tinta se mantém e estes produtos potenciam os fenómenos de oxidação e hidrólise.

A laminação é uma metodologia que exige o tratamento prévio da tinta com antioxidantes, por exemplo com fitatos, mas que só pode ser efetuada em casos de intervenções de conservação e restauro integrais, não pontuais como é o nosso caso de estudo.

Diversos estudos revelam excelentes resultados utilizando tratamentos com fitatos (sais de ácido fítico) para a estabilização da tinta. Este tratamento foi criado por Neevel em 1995 e tem como objetivo complexar os iões de ferro livres de forma que estes deixem de estar disponíveis para favorecer reações de oxidação que degradem a tinta e a celulose. Para este processo pode ser utilizado o fitato de sódio que bloqueia a formação dos radicais hidróxilos e não causa mudanças na cor da tinta nem do papel. Outro exemplo é o uso do fitato de cálcio, é um agente quelante que inibe a oxidação e causa menos clareamento no papel, mas tem como consequência a sua toxicidade a partir do uso de amónia para ajustar o pH. Ainda se pode optar pelo fitato de magnésio que tem os mesmos efeitos do fitato de cálcio, mas em que não é necessário usar amónia (Silva, 2017).

O fitato de cálcio acaba por ser o método mais utilizado pelos conservadores para este tipo de tratamento. Para realizar este processo é necessário fazer uma lavagem prévia para remover ácidos e os outros resíduos da degradação e só depois realizar o tratamento com os fitatos (Silva, 2017).

Quando se faz este tipo de tratamento, em casos em que os documentos a serem intervencionados contêm tinta ferrogálica, tem de ser feita uma desacidificação. São tratamentos aquosos, que deixam uma reserva alcalina no papel, mas que podem amarelecer o papel e alterar a cor da tinta. Tratando-se de uma estabilização utilizando fitato de cálcio é feita

uma desacidificação com bicarbonato de cálcio, que já demonstrou obter-se bons resultados. No final é realizada uma encolagem de gelatina para proteger e dar flexibilidade e resistência mecânica ao papel (Silva, 2017).

Para a realização deste processo, o livro teria de ser desmanchado e realizado o tratamento integral da obra, o que seria demasiado invasivo, e que não demonstra ser uma realidade possível, que os conservadores restauradores possam implementar para a sua generalidade, em contexto de trabalho de arquivo e/ou biblioteca, onde a prioridade é dar acesso aos documentos.

Tendo em conta o fluxo de trabalho nos arquivos e os programas de digitalização para facilitar o acesso à informação, é apenas possível fazer tratamentos pontuais, em vez de intervenções integrais como o procedimento que utiliza fitatos. Assim, o objetivo deste estudo é encontrar um procedimento que demonstre eficácia no dia a dia de um conservador restaurador em contexto de arquivo. É necessário que o procedimento seja prático, pontual e que, dentro das várias opções, demonstre ser o tratamento mais estável e eficaz, a médio e longo prazo, sem recorrer a procedimentos demorados e tão complexos quanto os tratamentos integrais.

3. Trabalho experimental

3.1. *Design* Experimental e materiais

Foram produzidas amostras em dois tipos de papel para se poder comparar resultados: um papel antigo de produção manual do século XIX, mais próximo dos casos de estudo reais; e em papel de filtro, sem aditivos, com qualidade de análise.

O papel do século XIX, do ano de 1807, tratava-se de uma capilha¹⁰ antiga que foi substituída, num arquivo atualmente dependente da DGLAB, provavelmente nos primórdios do século XX, durante uma política de organização do fundo que envolveu troca de capilhas.

Desta forma, perdeu-se o contexto inicial e proveniência destas capilhas, deixando de ter funcionalidade. O papel tem marca de água e contramarca.

¹⁰ Uma capilha é um invólucro bastante simples que protege o documento de ambos os lados.

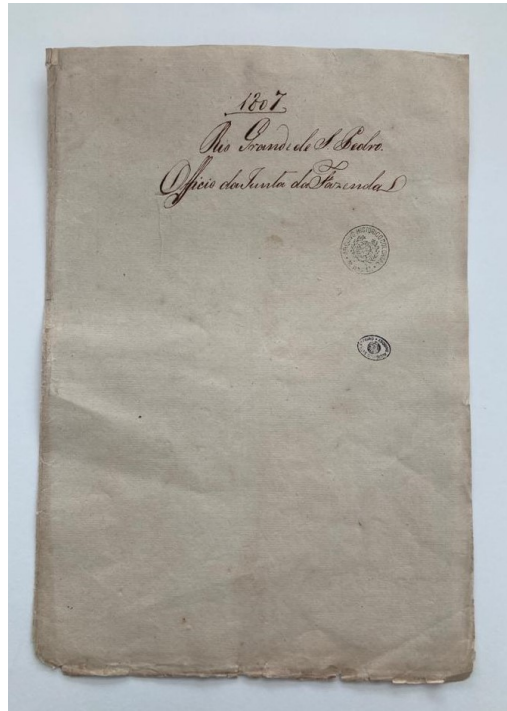


Figura 3 Documento do século XIX utilizado para as amostras.

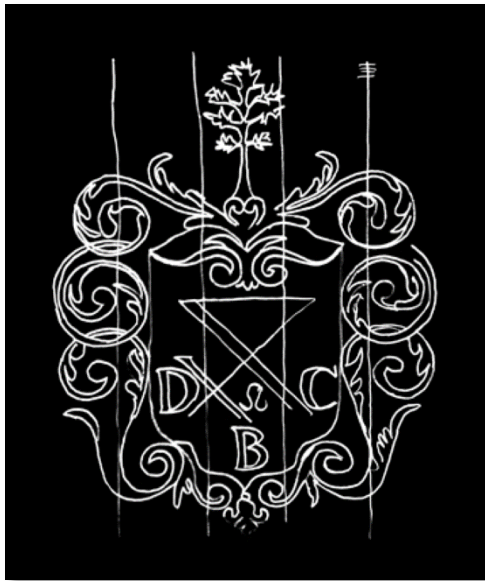


Figura 4 Marca de água pertencente à coleção *Tecnicelpa*. Fonte: *Memory of paper.eu*



Figura 5 Marca de água do papel do século XIX.

A contramarca tem identificado "D & C BLAUW" e a marca de água é formada por um brasão com, motivos vegetalistas e volutas encimado por representação de árvore, identificadas como sendo originalmente de origem holandesa. Por este tipo de papel ser considerado de alta qualidade foi copiado e reproduzido em outros países, o que se confirma neste caso, visto

que na coleção da Tecnicelpa foi encontrada a mesma contramarca e marca de água (A coleção TECNICELPA, s.d.)



Figura 6 Contramarca do papel do século XIX.

Foram ainda realizadas análises de microscopia ótica em micro amostras deste papel para determinar o tipo de fibra presente neste documento do século XIX. O conhecimento da matéria-prima utilizada na produção da pasta de papel auxilia na identificação da época em que o papel foi produzido e influencia diretamente no tipo de deterioração observada.

Através da comparação com a bibliografia (Natural Fibres, 2019) foi possível determinar que as fibras presentes aparentam ser são de linho, devido à presença de nós e linhas paralelas ao longo da fibra. No entanto, é importante ressaltar que o constituinte identificado pode não ser o único presente neste documento, podendo haver outros materiais que não foram possíveis identificar de acordo com análises realizadas.

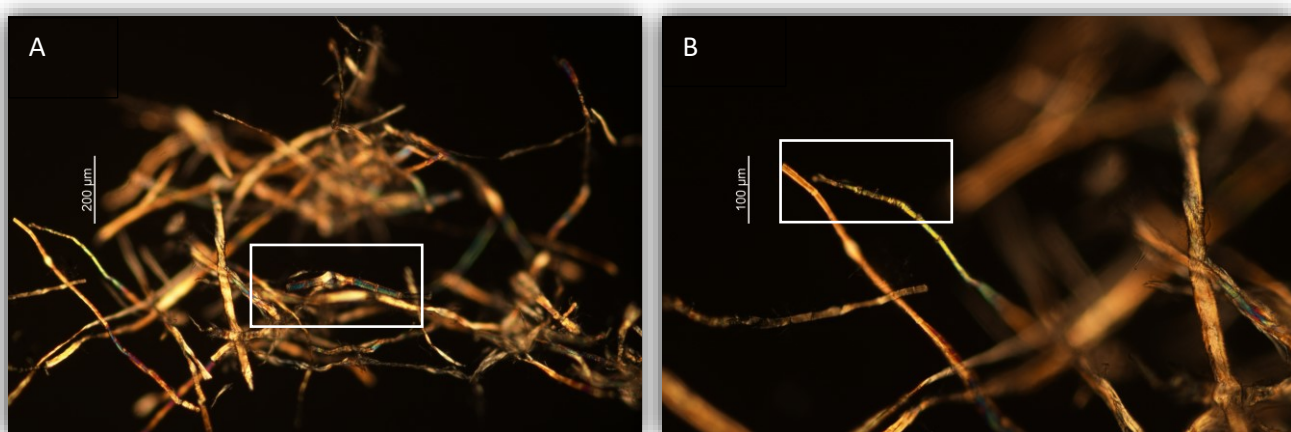


Figura 7 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada cruzada. (A) Identificação de nós ao longo da fibra; (B) São visíveis linhas paralelas à fibra, característica comum do linho.

Relativamente ao papel de filtro, que tem 67g e tem um pH de 7,36 (Papel de filtro secante de laboratório, s.d.), trata-se de um papel utilizado regularmente em laboratório, sem aditivos, que tem uma elevada percentagem de celulose pura e é amplamente utilizado em trabalhos de investigação de química e em conservação e restauro.

Sobre estes papéis foi aplicada uma tinta ferrogálica produzida de acordo com a literatura (Teixeira et al., 2021) e foram aplicados três métodos diferentes de consolidação.

A consolidação envolveu a escolha de três adesivos diferentes em papéis japoneses de reforço: um solúvel em água, outro em álcool e um termofusível .

O primeiro, já de uso habitual no ADP e muito utilizado na conservação de documentos, foi o hidroxietilcelulose (HEC), comercialmente conhecida como Tylose C300®. É relativamente estável e depois de seco é solúvel em água, mas em condições de envelhecimento térmico, exhibe descoloração, diminuição da viscosidade e da solubilidade. Para além destes aspetos a Tylose® apresenta um brilho característico, que aquando da digitalização pode constituir uma dificuldade na recolha da imagem (Casanova, 2012).

A hidroxipropilcelulose (HPC), que inclui o produto designado comercialmente por Klucel G®, foi o segundo adesivo selecionado. Solúvel em água até os 40°C e em solventes orgânicos polares, o calor acelera a dissolução com solventes orgânicos (Dwan et al., 2023). Este adesivo, na prática, é normalmente utilizado com álcool etílico e, por isso, acabou por ser outro adesivo escolhido para este estudo, por ser utilizado em conservação e restauro de documentos, quando a utilização da Tylose® não é aconselhada devido à utilização de água, por exemplo, em casos em que a tinta é solúvel. Depois de seco é solúvel em água, álcool etílico e acetona.

O Crompton Tissue® com adesivo acrílico termofusível foi o material selecionado por ser o disponível na instituição.

Os dois últimos têm à partida a vantagem de não utilizarem água, o que acaba por ser uma vantagem, porque por vezes a utilização de água faz com que haja uma dispersão dos iões ferro da tinta. Por outro lado, o primeiro já está em uso, é de fácil aplicação e tem demonstrado resultados razoáveis.

Relativamente aos papéis de consolidação, para que servisse de referência quando se for comparar resultados, foi escolhido o papel *Kozo*, um tipo de papel japonês, por se tratar de um material tradicionalmente utilizado na conservação de documentos gráficos. Dentro do papel

japonês *Kozo* selecionou-se o *tengujo Spider Tissue* de 5gsm, vendido comercialmente pela Pel®. É um género de papel flexível, translúcido e feito de fibras *Kozo*, reconhecidas por serem longas e resistentes. Este material apresenta um pH de 7,2, não é tamponado nem branqueado, o que poderia causar amarelecimento ao longo do tempo. Neste papel aplicou-se dois adesivos: o primeiro que acaba por ser o mais utilizado no dia a dia no ADP, a Tylose® a 4% em água; o segundo, outro derivado da celulose, solúvel em solventes polares, o Klucel G® a 3% em álcool etílico.

Já no caso do adesivo termofusível o utilizado foi o Crompton Tissue®, é um acrílico que vem preparado de origem, é aplicado num papel japonês extra-fino e é ativado com calor utilizando uma espátula quente entre os 80°C e os 90°C (Crompton Heat-Set Tissue, s.d.).

Aproveitou-se ainda o facto do papel do século XIX ter uma tinta ferrogálica antiga e utilizou-se também como forma de comparação, fazendo igualmente a consolidação com os três adesivos e papéis referidos. Ainda se fez uma amostra numa lâmina de vidro, com a tinta preparada para facilitar, analiticamente, a identificação dos elementos da mesma sem a contribuição da celulose.

No total foram realizadas 20 amostras. De cada tipologia de papel e de método de consolidação, reservou-se ainda um exemplar sem qualquer envelhecimento, caso haja necessidade de repetir algum passo.

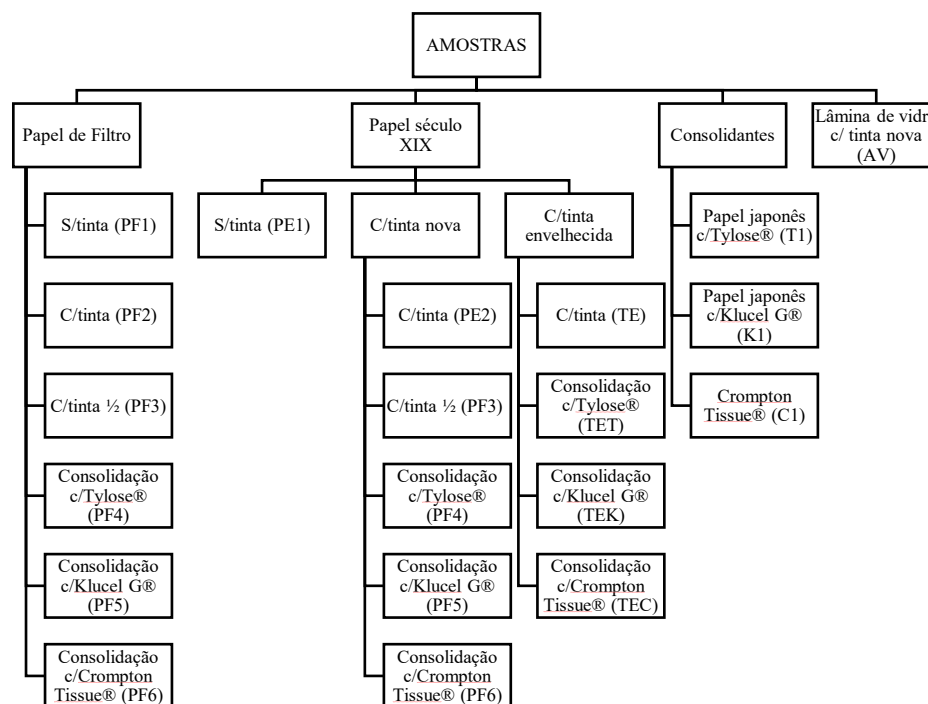


Figura 8 Esquema relativo à amostragem.

3.2 Seleção e produção da tinta

Para o desenvolvimento deste estudo, como já referido, decidiu-se produzir uma tinta ferrogálica e aplicar em dois tipos de papel de forma a comparar resultados entre um papel neutro e outro que detenha semelhanças na forma de produção dos documentos.

Para a produção da tinta, baseado no artigo intitulado de “In-depth phenolic characterization of iron gall inks by deconstructing representative Iberian recipes” (Teixeira et.al., 2021) que apresenta receitas de tinta utilizadas até ao início do século XX, as quais intitula por receitas de Braga, Madrid, Guadalupe, Córdoba e Montpellier, decidiu-se optar pela receita de Montpellier, pela sua maior simplicidade, sendo produzida apenas pelos elementos base para a produção de uma tinta ferrogálica, e pelo grau de instabilidade demonstrado, podendo eventualmente potenciar a visibilidade dos resultados deste estudo. O artigo tem como principal objetivo entender quais destas tintas demonstram melhor estabilidade, identificando e quantificando os principais compostos fenólicos presentes nos extratos de galhas e avaliando a sua variação pela adição de sulfato de ferro e goma arábica ao produzir as tintas ferrogálicas.

A receita de Braga leva água, galhas, sulfato de ferro, goma arábica e vinagre. Esta tinta foi a que obteve melhores resultados na estabilidade da tinta comparada com a de Madrid. Esta leva água, galhas, sulfato de ferro, goma arábica, alumínio, açúcar amarelo e vinho branco. Relativamente à receita de Guadalupe leva água, galhas, sulfato de ferro, goma arábica, sulfato de cobre e vinho branco. Esta tinta é a que apresenta valores mais ácidos de pH. A tinta de Córdoba leva água, galhas, sulfato de ferro, goma arábica e casca de romã. Esta receita por ter casca de romã diminui a quantidade de ácido gálico, mas o vinho branco aumenta, por isso, é a receita que juntamente com a de Guadalupe tem mais ácido gálico. Por fim, a receita de Montpellier, a mais simples, leva água, galhas, sulfato de ferro e goma arábica. Esta tinta, juntamente com a de Córdoba, foram as que demonstraram menor estabilidade.

Para a realização da tinta entendemos que seria melhor duplicar a receita para que não haja dúvidas que a quantidade seria a suficiente para aplicar em todas as amostras. Primeiro triturou-se as galhas utilizando um almofariz, até ficarem em pó, de seguida misturou-se água destilada (34,96ml/1g galhas x2), permanecendo assim por três dias à temperatura ambiente conforme descrito na receita.

Após este período aqueceu-se a solução num agitador magnético com aquecimento deixando reduzir o volume para um quarto, filtrou-se para retirar pedaços de galhas que possam ter ficado e adicionou-se a goma arábica (0,6 x2), sob agitação, até se dissolver completamente. Quando arrefeceu misturou-se o sulfato de ferro (0,6 x2), constituinte adicionado para atribuir o tom preto pretendido, e manteve-se assim por um dia. Posteriormente procedeu-se à filtração, para deixar a tinta sem qualquer tipo de resíduo.

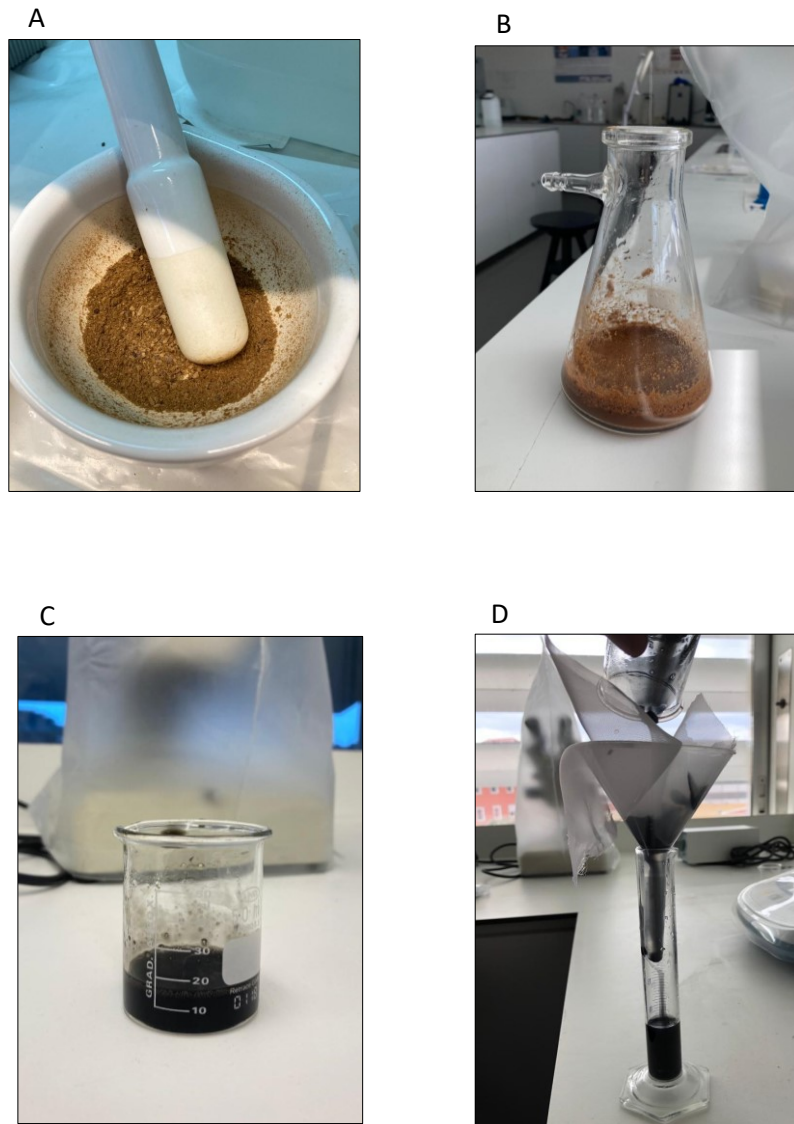


Figura 9 Processo de produção da tinta ferrogâmica. (A) Moer as galhas num almofariz; (B) Adicionar água às galhas moídas; (C) Junta-se a goma arábica e, de seguida, o sulfato de ferro; (D) Depois de filtrar temos a tinta pronta a aplicar.

4. Envelhecimento acelerado

Em conservação e restauro é importante entender o comportamento dos materiais, pois é necessário que, com o passar do tempo, demonstrem maior estabilidade e boa *performance* operacional e, conseqüentemente, sejam considerados os mais adequados para este tipo de trabalho.

A realização de testes de envelhecimento artificial envolve a exposição de um material a um ambiente que acelera a sua degradação, sem modificar a sua natureza, permitindo estudar o seu comportamento aos fatores de deterioração, analisar possíveis reações químicas e compará-los entre si e a outros que não tenham sido sujeitos a esse ambiente e a esses fatores de deterioração e/ou que apenas envelhecem naturalmente. Assim, com o envelhecimento durante um curto período, é possível fazer previsões sobre a permanência e durabilidade dos materiais a longo prazo. Não obstante, com os testes de envelhecimento artificial não é possível obter uma correspondência direta com os processos de degradação naturais. Assim, um estudo desta natureza, apenas nos permite estabelecer uma comparação relativa com a realidade do envelhecimento. Independentemente disso, torna possível a comparação de amostras diferentes e é uma forma de prever os efeitos dos materiais aplicados em conservação, a longo prazo.

Para a realização do envelhecimento artificial, utilizou-se a câmara de envelhecimento do laboratório José de Figueiredo, Fitoclima 150 EDTU, e usou-se a norma ISO 5630:3 de 1986, relativa ao envelhecimento de papel e cartão, segundo a qual as amostras foram sujeitas a uma temperatura de $80 \pm 0,5$ °C e uma humidade relativa de $65 \pm 1\%$, durante 144 horas, para simulação do envelhecimento natural (Brandão, 2020).

As amostras foram colocadas na câmara, suspensas por um fio de algodão e seguras por nó. Foram divididas por três filas, colocadas com uma distância entre elas de aproximadamente 3 cm, de forma que, durante o teste, as amostras não interferirem umas com as outras.



Figura 11 Fitoclia 150 EDTU: Equipamento utilizado para o Envelhecimento Acelerado.



Figura 10 Durante o processo de envelhecimento as amostras foram divididas por três filas e suspensas por um fio de algodão e seguras por nós.

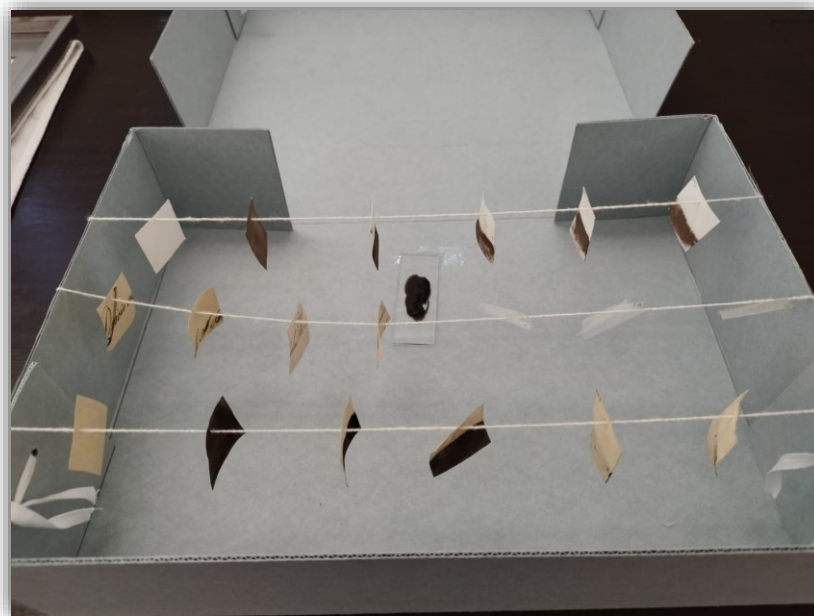


Figura 12 Detalhe do posicionamento das amostras.

5. Praxis da conservação no ADP

Tendo em conta a salvaguarda do património bibliográfico e arquivístico é essencial recorrer aos procedimentos básicos da conservação preventiva. Começando pela observação das condições ideais do edifício, que deve ser resistente ao fogo, não deve ser um local húmido nem estar sujeito a temperaturas elevadas e/ou grandes oscilações e deve seguir um protocolo de controlo de pragas. Tendo em conta que o arquivo distrital do porto é um edifício que foi reaproveitado para um novo fim, estas condições têm de ser vistas de outra perspetiva.

As condições dos edifícios, têm grande influência na preservação e conservação dos fundos arquivísticos e das coleções bibliográficas. A natureza do edifício sendo um imóvel antigo, com valor patrimonial, exige cuidados específicos de um monumento histórico, durante esta mudança de função sofreu obras profundas e delicadas que exigem que haja cuidados de manutenção permanentes, para que se assegurem as condições ideais de preservação e segurança, permitindo a salvaguarda dos espólios. (Casanova, 2012).

No arquivo a conservação preventiva dos documentos passa, essencialmente pela higienização tanto dos livros como dos espaços onde estes circulam e são armazenados, ou seja, assegurando a limpeza e a inspeção regular dos depósitos, contribuindo desta forma também para a vigilância e controlo de pragas (Procedimentos básicos, s.d.).

Exerce-se ainda o correto manuseamento e acondicionamento dos documentos, avaliando as características próprias das peças o que facilita o seu manuseamento em segurança.

Também se realiza um controlo das condições ambientais envolventes, tal como os níveis de temperatura e humidade relativa do ar. Tenta-se ter os valores de temperatura e humidade relativa ideais, que segundo a literatura (Michalski, 2018, 2021), os valores aceitáveis são 18°C e 50% de humidade relativa, mas isso vai sempre depender da calibração e operacionalidade do sistema de ar condicionado, e até mesmo do clima onde se encontra o arquivo. Sabe-se que relativamente à temperatura, os valores não devem ser demasiado elevados, porque podem aumentar a possibilidade de deterioração química dos materiais presentes. No que diz respeito à humidade relativa há que ter em atenção os valores elevados e

as oscilações porque estão diretamente relacionadas com o aparecimento de fungos (Procedimentos básicos, s.d.).

No arquivo o maior objetivo passa por proporcionar condições de acesso alternativas com recurso à imagem digital, grande parte dos fundos já se encontram digitalizados.

Para além dos tratamentos preventivos no arquivo, é necessário a realização de intervenções de conservação e restauro. Todos os fundos que se encontram em tratamento arquivístico são higienizados, é feita uma limpeza mecânica utilizando trinchas e borrachas, em situações particulares é ainda realizada uma limpeza química, desinfecções e planificações pontuais; consolidações e preenchimento de lacunas e tratamentos nas encadernações.

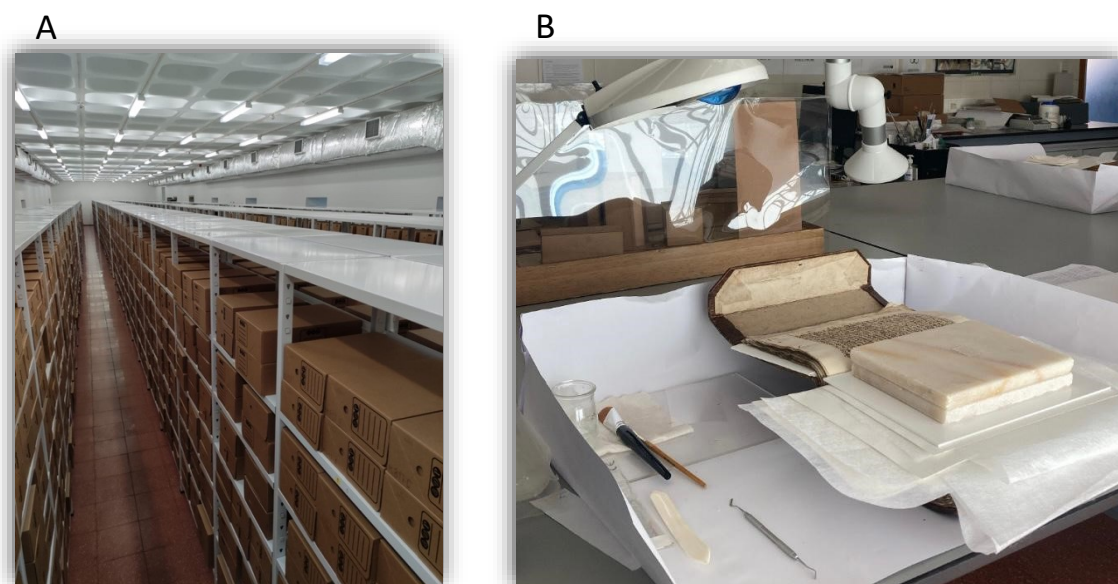


Figura 13 Contexto de arquivo. (A) Organização de um Depósito; (B) Laboratório de Conservação e Restauro.

5.1 Documentos para tratamento

Foram selecionados dois documentos com o intuito de realizar uma intervenção utilizando os métodos de consolidação em estudo.

O primeiro a ser intervencionado, constitui um documento monástico pertencente ao convento de São Domingos do Porto, com data de produção que vai de 1630 a 1660 e cujo conteúdo são escrituras, sentenças e outros documentos.

Neste contexto, realizou-se a análise do estado de conservação e caracterização dos vários materiais que compõem este documento monástico. Para a caracterização das fibras do papel foram realizadas análises com recurso ao microscópio ótico.

O conhecimento da matéria-prima utilizada na produção da pasta de papel auxilia na identificação da época em que o papel foi produzido e influencia diretamente na estabilidade e/ou deterioração observada. A identificação foi realizada com recurso ao artigo “ Natural Fibres” do Canadian Conservation Institute (CCI) sobre fibras naturais e foi possível determinar que as fibras presentes aparentam ser linho, a partir da observação longitudinal da fibra, devido à presença de nós ao longo do comprimento, em forma de I, V ou X (com aparência semelhante ao bambu) e tendo larguras irregulares. No entanto, é importante ressaltar que o constituinte identificado pode não ser o único presente neste documento, podendo haver outros materiais que não foi possível identificar nestas amostras (Natural Fibres, 2019).

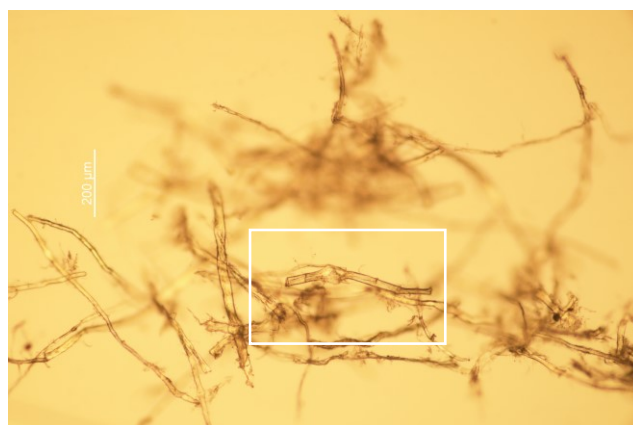


Figura 14 Representação de uma fibra de linho a partir do Microscópio Ótico com luz transmitida polarizada plana.

Ao observar este documento a olho nu, é possível constatar que este papel apresenta características que indicam ter sido produzido manualmente. Na produção manual a polpa que resultava da maceração das fibras encontrava-se em suspensão, era recolhida em moldes constituídos por grades de madeira e uma estrutura metálica com fios que criavam uma rede e permitiam a passagem da água e a formação da folha de papel. As folhas eram deixadas a secar

em salas de pequenos edifícios construídos de madeira e depois podiam ser alisadas, sendo o acabamento final feito com um rolo de madeira ou de pedra (Hunter, 2000 & Barrett, 2011).

Como já referido este processo torna este género de papel relativamente fácil de identificar a olho nu por alguém com experiência, porque geralmente não é um papel muito homogéneo, devido à forma como a polpa se distribui quando é colocada aleatoriamente no molde, sendo a deposição feita de forma irregular e pode haver acumulação de polpa em certas zonas devido ao formato da rede que, normalmente, apresenta de vergaturas e pontusais (linhas horizontais e verticais que resultam da estrutura de rede); possui, frequentemente, marca de água (imagem ou símbolo que identifica o produtor produzida na rede) e/ou contramarca (formada por letras ou datas com referência ao produtor e época de produção); as margens de origem são irregulares, devido à maneira como a polpa é cortada pela grade, o que não acontece neste caso, sugerindo que a folha tenha sido cortada; e podem também existir, em alguns documentos, outros defeitos como vincos naturais ou zonas sem polpa devido a gotas de água que tenham caído durante o ato de produção (Hunter, 2000).

Ainda foram realizados testes microquímicos para despiste dos materiais utilizados como encolagem no fabrico do suporte. Utilizou-se as soluções de aluminon e de iodo, para a deteção de sais de alúmen e amido, respetivamente. No caso do reagente aluminon a formação de uma coloração rosa indica a presença de sais de alúmen no papel e no caso do iodo a formação de uma coloração azul escura indica a presença de amido. Em nenhum dos casos houve reação, pelo que se depreende que estes materiais não fazem parte da composição destes papéis.

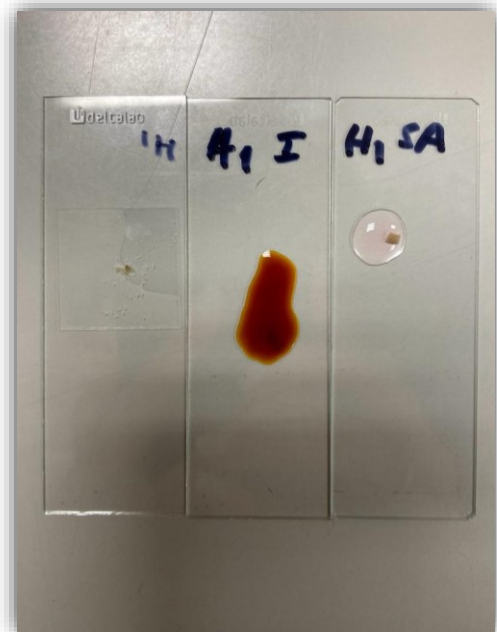


Figura 15 Solução de aluminon e de iodo e a respetiva reação das amostras às soluções.

No primeiro documento intervencionado, verificou-se que este se encontrava identificado com duas etiquetas laranjas, um código utilizado no ADP que significa que o livro estava num mau estado de conservação e que, só pode ser disponibilizado para consulta se for acompanhado por um conservador. Este livro tinha degradação da tinta ferrogálica com destacamento de zonas de tinta, auréolas ao redor da mesma e trespasse, alteração da tonalidade da tinta, desvanecimento e as zonas com excesso de tinta eram as que se encontravam mais frágeis, enquanto o papel estava quebradiço e em algumas partes já tinha falhas.

Para a intervenção de conservação e restauro deste documento procedemos primeiro à sua limpeza mecânica utilizando trinchas de pêlo de cabra, a smoke sponge® e a borracha da marca Staedtler® (por ter menos aditivos). Para a remoção de alguns vincos utilizou-se uma espátula de osso sobre um Melinex® para não deixar marcas no papel.

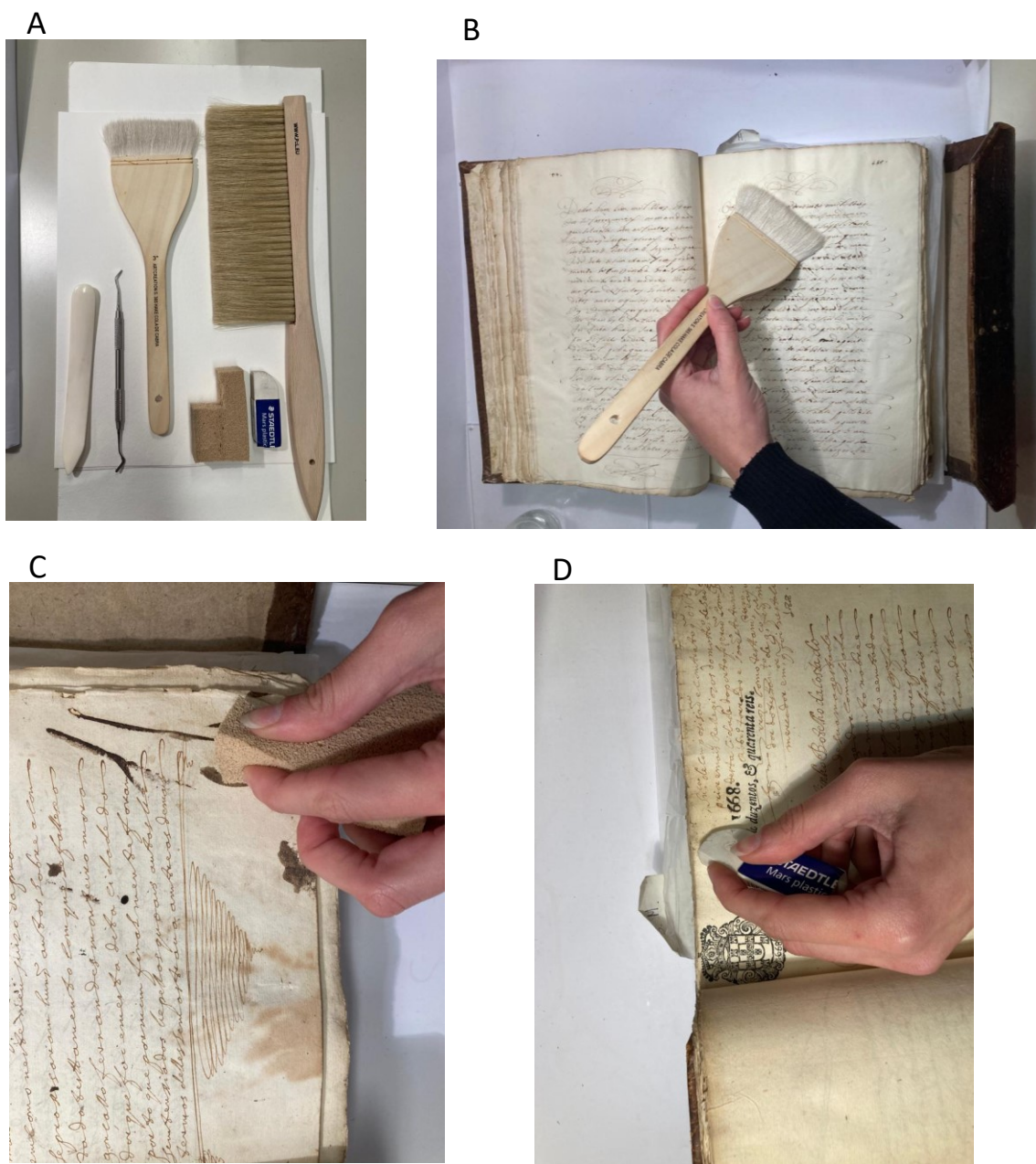


Figura 16 Processo de limpeza mecânica. (A) Material necessário; (B) Limpeza de poeiras com a trincha japonesa; (C) Limpeza com a Smoke Sponge; (D) Limpeza com a borracha Staedtler®.

Para poder proceder à planificação de certas folhas mais enrugadas assim como à sua consolidação, primeiro é necessário fazer testes de solubilidade, experimentar com um cotonete com água, de seguida colocar uma gota de água (mais humidade) e só depois fazer o teste com um cotonete com álcool etílico, fazendo depois também o teste com uma gota de álcool. Verificou-se que a tinta não era solúvel em água. Humedeceu-se então ligeiramente as zonas a ser planificadas com água, coloca-se a folha entre Reemays®, depois entre papéis mata borrão, coloca-se peso e deixa-se secar.



Figura 17 Secagem do documento após o tratamento de consolidação.

De seguida, consolidou-se apenas as partes com deterioração do suporte que estavam a dificultar a leitura e impediam um manuseamento e digitalização segura.

Para a execução do papel de consolidação, pré-preparado, prepara-se um adesivo, que no caso deste documento foi a Tylose® a 4% em água destilada, colocou-se sobre o melinex® o tissue de papel japonês e aplica-se o consolidante. Depois de seco para aplicar o papel de consolidação basta remover a quantidade do papel pré-preparado necessário do melinex® e reativar o adesivo utilizando humidade, neste caso água destilada. De seguida, tal como durante o processo de planificação, coloca-se a folha entre Reemays®, depois entre papeis mata-borrão, coloca-se peso e deixa-se secar.



Figura 18 Aplicação da Tylose® pré preparada em papel japonês.

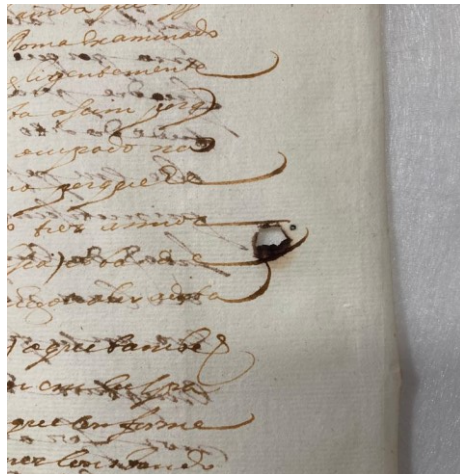


Figura 19 Fotografia antes e depois da consolidação com Tylose®.

O segundo documento a ser intervencionado é também um livro monástico pertencente ao mesmo fundo do que foi anteriormente intervencionado, com características muito semelhantes, pelo que neste caso não se procedeu a uma caracterização material exaustiva. Foi realizada a análise do estado de conservação e realizada, tal como no documento anterior, a limpeza mecânica e as planificações necessárias. Por fim, já tendo em conta os resultados do estudo analítico feito em que se compararam três métodos de consolidação, procedeu-se ao tratamento de consolidação utilizando o método que, logo à vista desarmada, demonstrou maior estabilidade, e que na aplicação demonstrou maior eficiência e eficácia, ou seja, o método que envolve a utilização de Klucel G® como adesivo.

Relativamente à encadernação, tendo em conta que se tratava de pergaminho foi necessário, após a limpeza mecânica, realizar uma limpeza superficial por via húmida utilizando Tylose® a 2% e fazendo-se pequenos movimentos circulares sem insistir muitas vezes no mesmo local. Para além desta limpeza química, planificou-se os cantos do documento utilizando um cartão rígido e uma mola.



Figura 20 Limpeza química e planificação da encadernação.

5.2 Comparação dos resultados finais nos casos de estudo

Para além dos métodos de exame e análise selecionados para este estudo para as amostras elaboradas, optamos por fazer também uma comparação e avaliação entre o método que era utilizado no ADP, a Tylose® e o que foi selecionado para a segunda intervenção, recorrendo a uma avaliação dos resultados finais através de métodos e exames visuais e práticos, tais como a comparação da espessura, observação e avaliação da aparência geral com e sem ampliação, comparação de resultados das digitalizações realizadas em ambos os casos. Além disso, procedeu-se à avaliação da operabilidade do processo (facilidade e rapidez na aplicação dos materiais pré-preparados com os adesivos) durante o processo de consolidação.

As diferenças de espessura não são muito significativas comparando os dois métodos selecionados para a realização da intervenção, mas relativamente à sua aparência geral denotam-se diferenças claras, nomeadamente, uma maior possibilidade de formação de pequenas auréolas e/ou manchas em redor da letra com a Tylose® e em termos de opacidade o Klucel® demonstra ser menos opaco em comparação com a Tylose®. No que diz respeito ao resultado da imagem de digitalização, quando no documento existe uma lacuna um dos problemas que a Tylose® apresenta é a presença de um brilho característico, o qual se veio a verificar, igualmente, no método de consolidação que utiliza o Klucel G® mas apenas nas zonas de lacuna. A solução que se encontrou para a resolução deste problema foi o preenchimento com um papel de gramagem e coloração idêntica à original ou então a aplicação do papel de consolidação dos dois lados, tendo assim a certeza que o brilho que provém do adesivo já não estará exposto.

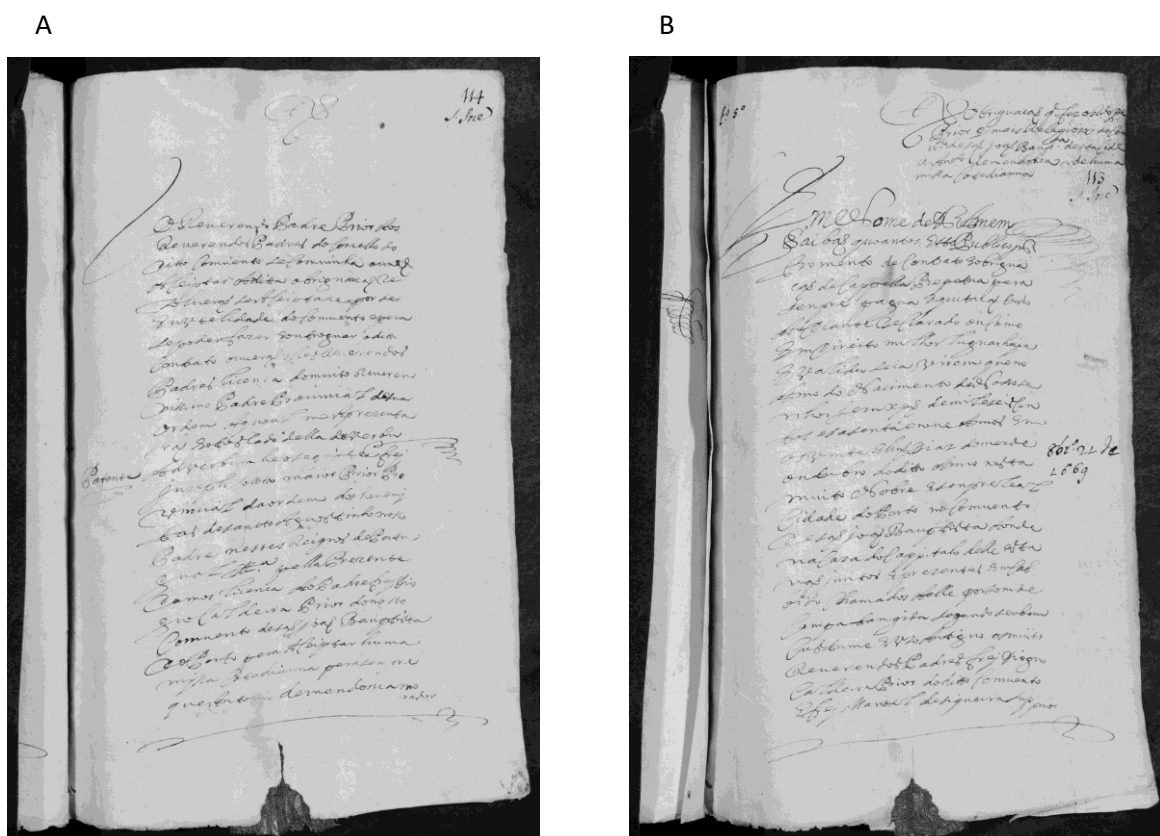


Figura 21 (A) Documento digitalizado com lacuna preenchida com Klucel G®; (B) Documento digitalizado com lacuna preenchida com Tylose®.

Quanto ao processo de preparação dos adesivos, a Tylose® é mais rapidamente preparada mas, em comparação, o Klucel® é o que demonstrou ser mais rápido a colocar no papel japonês e também mais fácil de aplicar no próprio documento. Por se tratar de um solvente (álcool etílico) acaba por evaporar rapidamente e, portanto, quando aplicado na documentação o tempo de secagem e planificação também é menor. Em consequência também se observa que durante a aplicação a migração de tintas para o mata-borrão de secagem é muito maior no caso de aplicação de Tylose® do que no caso de aplicação de Klucel G® pois sabemos que com este solvente não corremos o risco de dissolução e tinta e, conseqüentemente, de circulação e migração dos iões ferro. Relacionando estes resultados com os resultados analíticos sobre as amostras a seguir descritos, onde sobressai, nas amostras após envelhecimento acelerado, além das auréolas, a observação de fissuras e algum amarelecimento da Tylose®, o Klucel G® parece demonstrar vantagens significativas.

6. Métodos de exame e análise das amostras

6.1 Colorimetria

A medição da cor foi feita com o colorímetro Spectro Photo meter CM-700d.

Antes do procedimento calibrou-se o colorímetro. Colocou-se na bancada, como base para todas as medições, um papel Whatman®. Realizou-se uma máscara em filme de poliéster transparente (Melinex®), para realização das medições sempre nos mesmos três pontos de cada amostra, e em triplicado em cada ponto.

Seguiu-se o sistema CIE L*a*b* cujas coordenadas cromáticas são medidas a partir do parâmetro L* que corresponde à luminosidade, que varia entre 0 (preto) e 100 (branco); o parâmetro a* que corresponde ao verde (valores negativos) e ao magenta (valores positivos); o parâmetro b* que corresponde ao azul (valores negativos) e ao amarelo (valores positivos). A variação total de cor (ΔE) é calculada com fórmula: $\Delta E = \sqrt{((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)}$ (Brandão, 2020).



Figura 22 Spectro Photo meter CM-700d: Equipamento utilizado para as medições de colorimetria.

6.2 Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR)

Realizou-se a Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR) utilizando o Spectrum 100 FTIR spectrometer perkin. Todos os espectros foram obtidos entre 600 e 4000 cm^{-1} e com 7 varrimentos. O intuito desta análise foi verificar se houve alterações a nível molecular, antes e após o envelhecimento acelerado. Para a identificação das substâncias recorreu-se à base de dados “Infrared & Raman Users Group” (IRUG)¹¹ e o “Database for ATR-FT-IR spectra of various materiais”¹².

¹¹ “Infrared & Raman Users Group” (IRUG) disponível em: <http://www.irug.org>.

¹² “Database for ATR-FT-IR spectra of various materiais” disponível em: <https://spectra.chem.ut.ee>



Figura 23 Spectrum 100 FTIR: Equipamento utilizado para a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

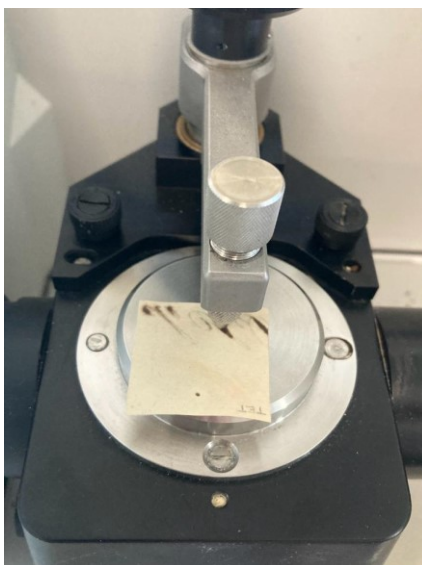


Figura 24 Posição da amostra durante o processo de análise FTIR.

6.3 Micro Fluorescência de Raios X por Energias Dispersivas (μ -EDXRF)

Para a Micro Fluorescência de Raios X por Energias dispersivas foi usado o analisador XRF Portátil TRACER 5g da Bruker, disponível no laboratório José de Figueiredo. Foram analisadas três áreas diferentes para cada uma das amostras e as condições de análise foram os 40 KeV, os 11 μ A, sem filtro e com aquisições durante 30 segundos, tamanho do feixe 12 mm² e a distância entre o equipamento e a amostra de 2-3mm.



Figura 25 Posição das amostras e do equipamento durante o processo de análise.

6.4 Medições de pH

Realizaram-se medições de pH utilizando o eletrodo de pH HALO HI14142 e usou-se o método de extração a frio (TAPPI T509). O medidor foi calibrado de acordo com os valores de cada solução de calibração (pH 4 e pH7), e a leitura do aparelho foi feita em função da leitura que o eletrodo gera quando submerso, ou seja, colocando-se as amostras numa solução de 100 ml de água desionizada antes e depois dos tratamentos. Todas as amostras ficaram submersas uma hora, permitindo que o eletrodo quando colocado dentro da solução realize a leitura do pH da água. Este procedimento serve para compreender se os tratamentos efetuados alteraram ou não o nível de neutralidade, acidez ou alcalinidade do suporte, a partir das concentrações de íons de hidrogênio presentes no substrato.

7. Resultados e discussão

7.1 Caracterização preliminar

Inicialmente foi efetuada uma apreciação a olho nu de algumas características apresentadas pelas amostras que se considera relevante referir, já que estes dados ocorrem e são também confirmados nos casos de estudo realizados em contexto de arquivo.

Antes do envelhecimento as amostras de Papel Japonês com os consolidantes são, no geral, métodos de fácil aplicação. O Crompton® vem pronto a aplicar com calor e o Klucel® torna-se de mais rápida aplicação do que a Tylose® por o solvente evaporar mas ambos têm que ser pré-preparados como já referido.

Relativamente ao nível da homogeneidade e transparência, antes do envelhecimento todas as amostras mostraram ótimas propriedades óticas, não afetando a leitura, especialmente nas letras das amostras do papel do século XIX com tinta envelhecida.

Apesar de antes do envelhecimento todas as amostras com os consolidantes aplicados demonstrarem ter alguma opacidade, depois do envelhecimento o papel japonês (um *tissue*) ficou quase impercetível, exceto na amostra em papel do século XIX com tinta nova e Tylose® (PE4) que ficou com uma mancha esbranquiçada na superfície, talvez por a impregnação não ser uniforme e a Tylose® permanecer como uma película à superfície.

No caso da Tylose®, à vista desarmada, revela-se ainda que há, possivelmente, degradação, com o desenvolvimento de auréolas ao redor da tinta que se verificou na amostra em papel do século XIX com tinta nova e Tylose® (PE4), denunciando a sua migração, além de trespasse, fissura e, por fim, a quebra do material, fortemente visível no caso da amostra em papel de filtro com Tylose® (PF4) e visível na Figura 26.



Figura 26 Fotografia tirada com o Dino-Lite Digital Microscope. Pormenor da amostra em papel de filtro com Tylose® (PF4) em que se pode observar uma fissura.

Tabela 1 Resultados das amostras em Papel de Filtro antes e depois do envelhecimento.

Identificação da amostra	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel de filtro s/tinta (PF1)		
Papel de filtro c/tinta (PF2)		
Papel de filtro ½ (PF3)		
Papel de filtro c/Tylose® (PF4)		
Papel de filtro c/Klucel G® (PF5)		
Papel de filtro c/Crompton Tissue® (PF6)		

Tabela 2 Resultados das amostras em Papel do séc.XIX com tinta nova antes e depois do envelhecimento.

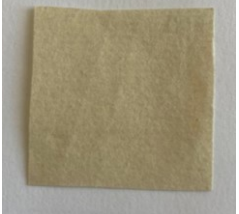







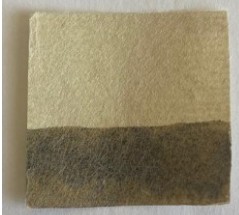

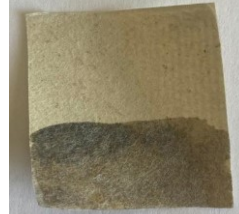

Identificação da amostra	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel do séc.XIX s/tinta (PE1)		
Papel do séc.XIX c/tinta (PE2)		
Papel do séc.XIX ½ (PE3)		
Papel do séc.XIX c/Tylose® (PE4)		
Papel do séc.XIX c/Klucel G® (PE5)		
Papel do séc.XIX c/Crompton Tissue® (PE6)		

Tabela 3 Resultados das amostras do Papel do séc.XIX com tinta envelhecida antes e depois do envelhecimento.



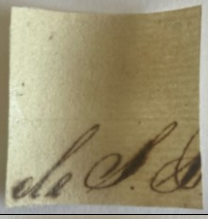
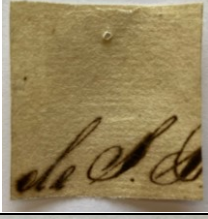
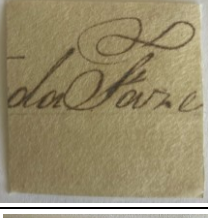
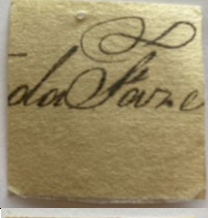
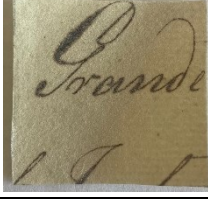
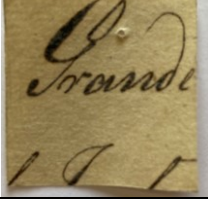
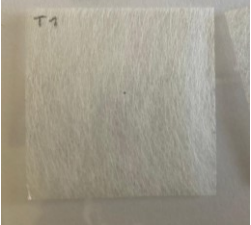
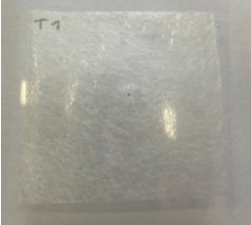


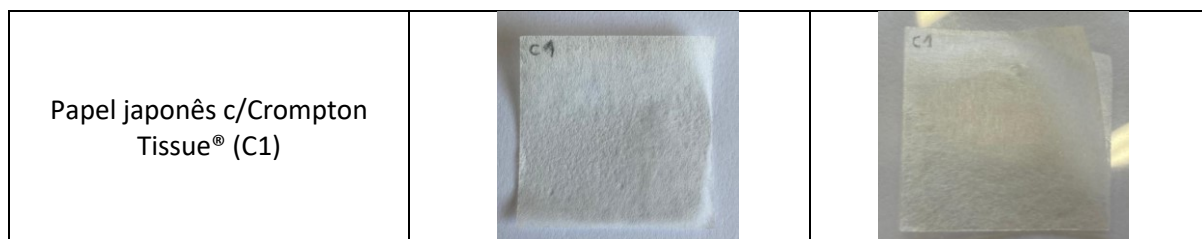
Identificação das amostras	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida (TE)		
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Tylose® (TET)		
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Klucel G® (TEK)		
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Crompton Tissue® (TEC)		

Tabela 4 Resultados das amostras dos consolidantes antes e depois do envelhecimento.

Identificação das amostras	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel japonês c/Tylose® (T1)		
Papel japonês c/Klucel G® (K1)		



7.2 Colorimetria

Este método de análise permite verificar alterações cromáticas nas amostras e calcula a variação de cor que aconteceu depois do envelhecimento (ΔE) seguindo o sistema CIEL*a*b*.

Na colorimetria foi considerada apenas a parte do papel, isto porque as zonas de tinta revelaram-se muito heterogêneas e produziam resultados inconsistentes.

Tabela 5 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em Papel de Filtro na zona de papel.

Amostras de Papel de Filtro na zona de papel	Parâmetros CIEL* a* b*			ΔE (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
	ΔL	Δa	Δb	
Papel de Filtro s/tinta (PF1)	0,57	-0,13	2,1	2,18
Papel de Filtro c/ Tylose® (PF4)	-2,55	0,74	3,52	4,41
Papel de Filtro c/ Klucel G® (PF5)	-2,88	0,37	4,61	5,45
Papel de Filtro c/ Crompton® (PF6)	-3,17	-0,04	5,36	6,23

Tabela 6 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b*, das amostras em Papel do século XIX com tinta nova na zona de papel.

Amostras em Papel do séc.XIX c/ tinta nova aplicada	Parâmetros CIEL* a* b*			ΔE (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
	ΔL	Δa	Δb	
Papel do séc.XIX s/tinta (PE1)	-5,28	2,22	1	5,81
Papel do séc.XIX c/ Tylose® (PE4)	-2,92	1,44	-0,22	3,26
Papel do séc.XIX c/ Klucel G® (PE5)	-4,31	1,45	-0,53	4,58
Papel do séc.XIX c/ Crompton® (PE6)	-6,21	1,36	3,54	7,28

Tabela 7 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em papel do século XIX com tinta envelhecida na parte do papel.

Amostras em Papel do séc.XIX c/ tinta envelhecida	Parâmetros CIEL* a* b*			ΔE (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
	ΔL	Δa	Δb	
Papel do séc.XIX (TE)	-5,17	2,34	1,6	5,90
Papel do séc.XIX c/Tylose® (TET)	-7,01	2,49	2,92	7,99
Papel do séc.XIX c/Klucel G® (TEK)	-2,2	1,52	1,72	3,18
Papel do séc.XIX c/Crompton® (TEC)	-0,91	-0,02	3,94	4,04

Tabela 8 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras com os consolidantes.

Amostras de Papel Japonês com os consolidantes	Parâmetros CIEL* a* b*			ΔE (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
	ΔL	Δa	Δb	
Papel Japonês c/Tylose® (T1)	-1,54	-0,61	1,03	1,95
Papel Japonês c/Klucel G® (K1)	-2,24	-0,54	1,92	2,99
Papel Japonês c/Crompton® (C1)	-2,56	-0,5	3,01	3,98

A partir da análise destas tabelas conclui-se que na zona sem tinta todas as amostras em papel do século XIX com tinta nova as amostras escureceram, no papel de filtro ficaram mais escuras e amareleceram. Nestas análises a amostra onde foi aplicada a Tylose® foi a que menos se alterou, enquanto a amostra onde foi aplicado o Crompton® foi a que mais se alterou com o envelhecimento.

Relativamente às amostras de papel do século XIX com a tinta envelhecida na parte do papel, todas escureceram, mas tanto o Crompton® como o Klucel® demonstraram melhores resultados.

Quanto às amostras em papel japonês com os adesivos não se verificam alterações significativas, mas conclui-se que os adesivos acabam por proteger o papel. A Tylose® foi o adesivo que menos alterou, de seguida o Klucel® e, por último, o Crompton®.

Globalmente a Tylose® é a que obteve menos alteração, e o Crompton® o método que obteve alterações mais significativas quando considerados todos os parâmetros.

7.3 Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR)

Esta técnica analítica é uma técnica complementar que serviu como forma de análise dos grupos funcionais e vibrações atribuídas aos compostos em estudo antes e depois do envelhecimento. Neste método apenas se analisou as zonas com tinta ferrogálica porque pretendíamos entender as alterações que ocorreram.

Utilizando as análises realizadas por FTIR verificou-se que foram produzidas alterações na estrutura molecular da tinta antes e depois do envelhecimento na amostra de vidro que continha a tinta nova (AV).

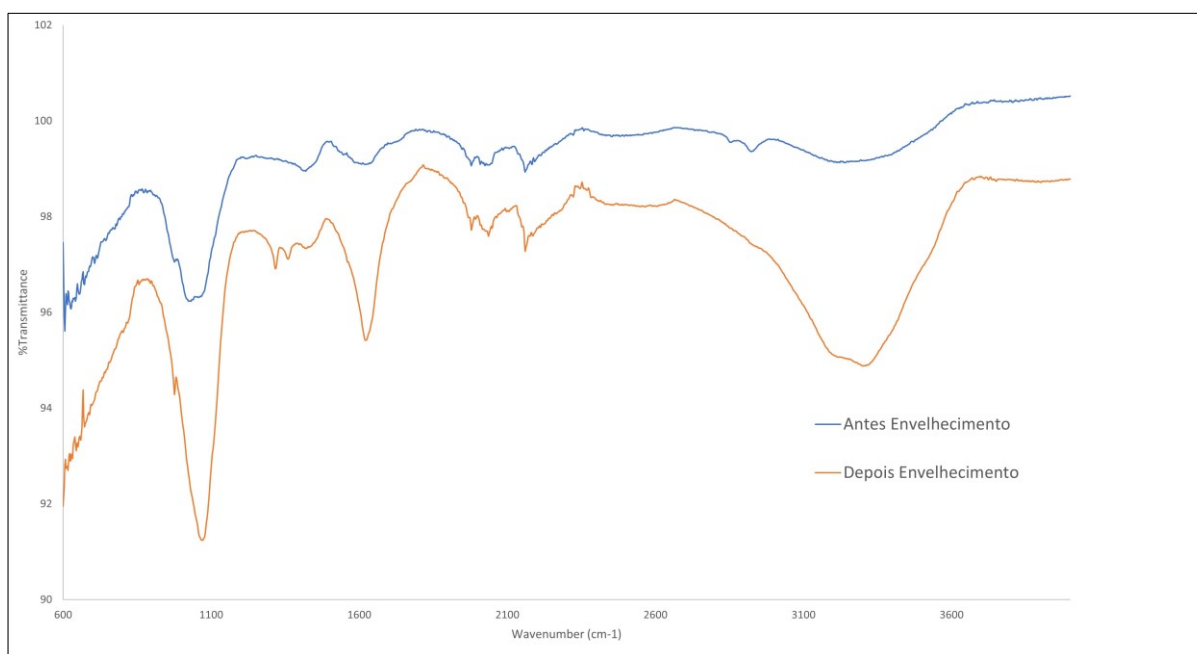


Figura 27 Espectros de FTIR da amostra de tinta nova em vidro (AV) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.

Verifica-se no espectro tanto do Klucel® em papel japonês (K1) como do Crompton® em papel japonês (C1) que os elementos da celulose se sobrepõem depois do envelhecimento em comparação com o espectro antes do envelhecimento, indicando possivelmente que há alterações nos consolidantes que permitem que as bandas da celulose passem a estar mais presentes, o que poderá demonstrar uma impregnação do adesivo no papel. Relativamente à Tylose® (T1) o espectro manteve-se idêntico antes e depois do envelhecimento acelerado. Em todas as amostras com os respectivos adesivos se verifica esta análise.

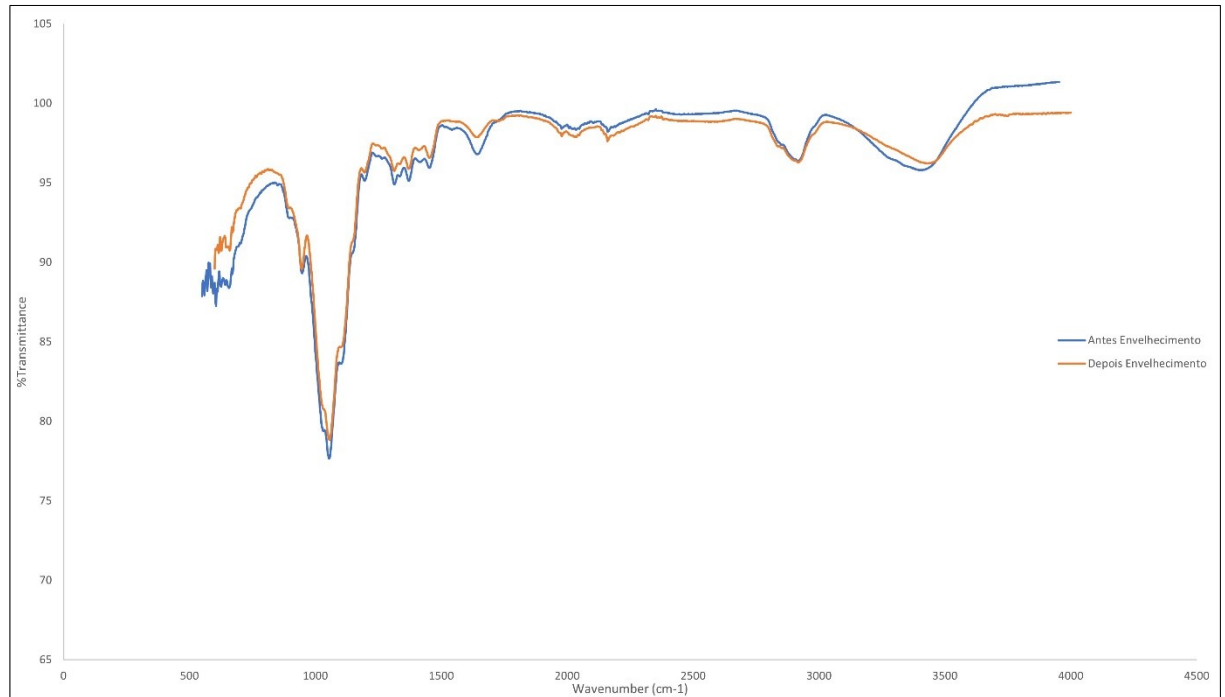


Figura 28 Espectros de FTIR da amostra de papel japonês com Tylose® (T1) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.

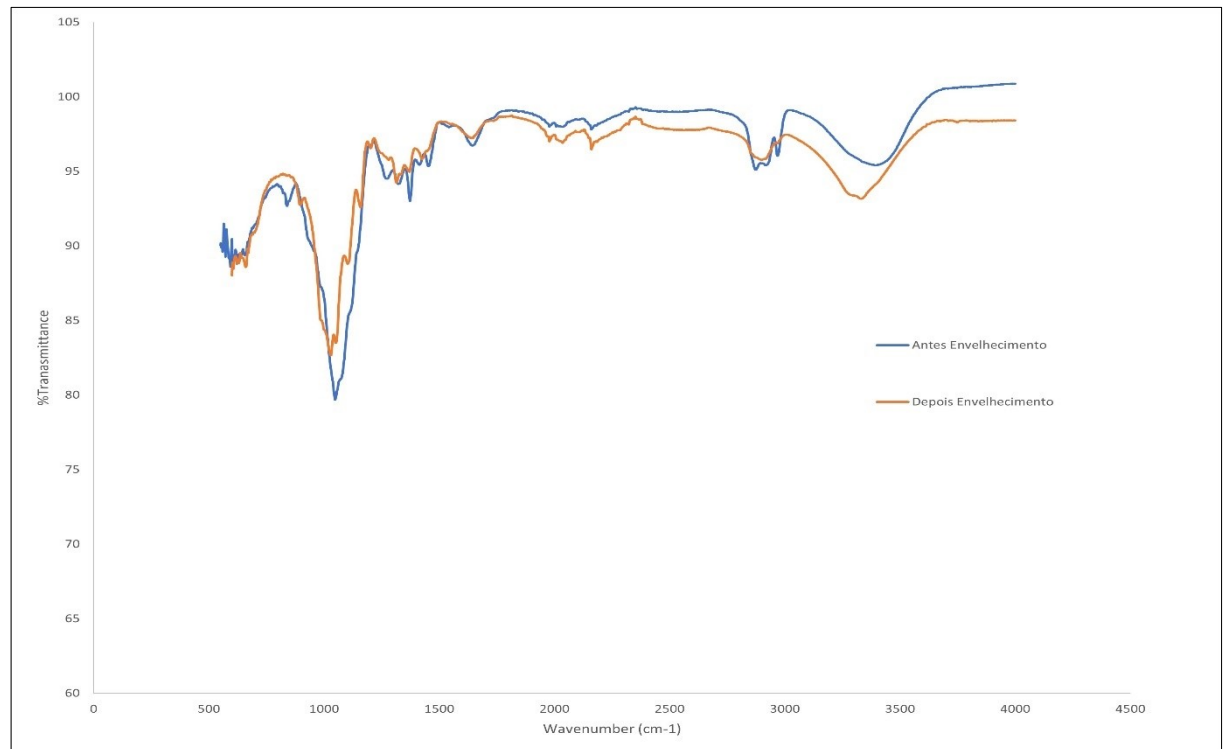


Figura 29 Espectros de FTIR da amostra de papel japonês com Klucel® (K1) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.

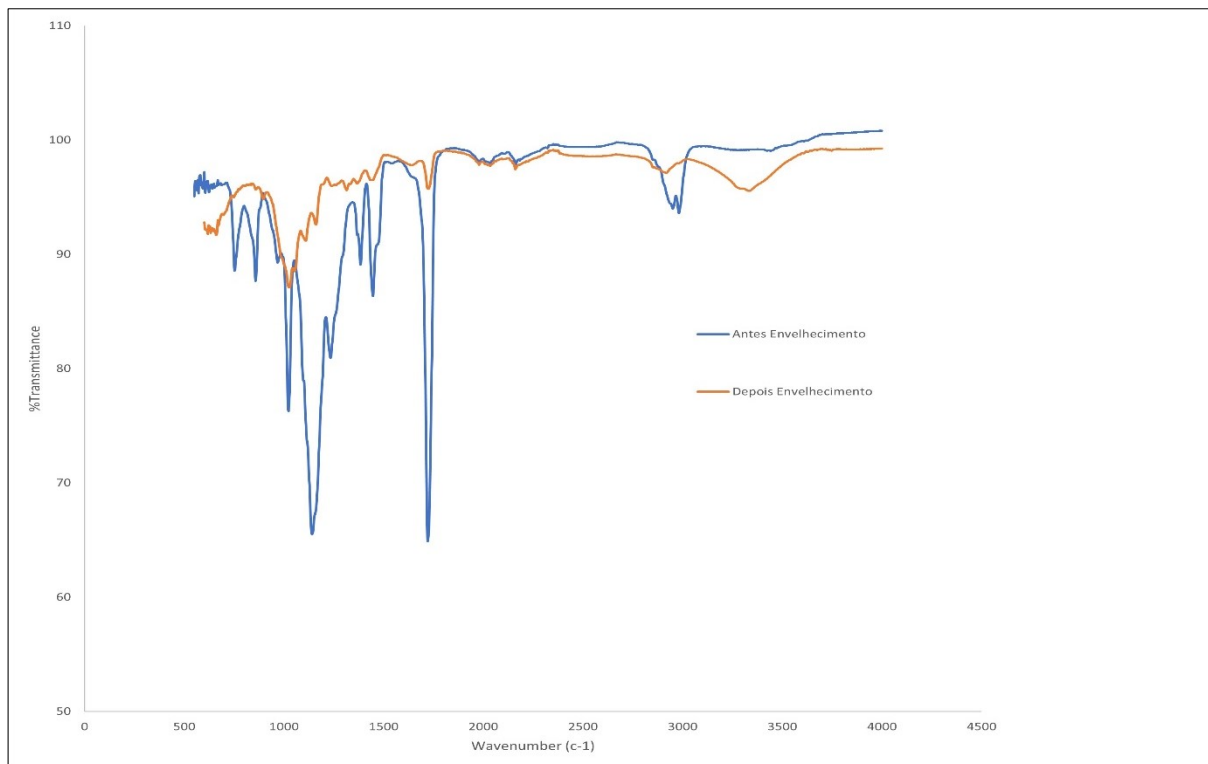


Figura 30 Espectros de FTIR da amostra de papel japonês com Crompton® (C1) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.

Na amostra de papel do século XIX com tinta envelhecida verificaram-se algumas alterações significativas nomeadamente na amostra em papel do séc.XIX com tinta (PE2), na amostra de papel do século XIX com Crompton® (PE6) e no papel do séc.XIX com tinta envelhecida (TE).

Nos outros casos não se registaram alterações ou só se identificou o espectro da celulose, com a exceção do papel de filtro com Crompton® (PF6), onde se encontra esta diferença, o acrílico não foi identificado antes do envelhecimento, mas após o envelhecimento é detetado.

Nas restantes amostras não se registaram alterações significativas.

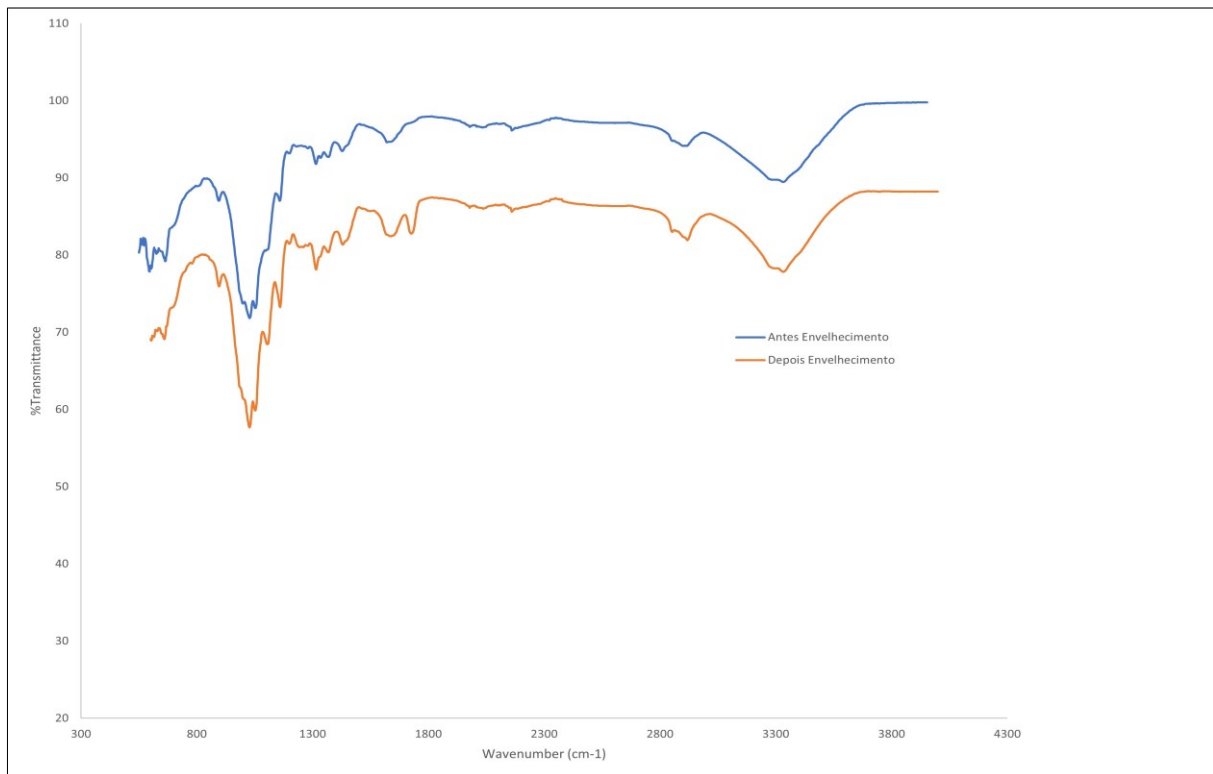


Figura 31 Espectros de FTIR da amostra de papel de filtro com Crompton® (PF6) antes (azul) e depois (laranja) do envelhecimento acelerado.

Tabela 9 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras em Papel de Filtro com tinta nova.

Amostra	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel de Filtro s/tinta (PF1)	Celulose	Celulose
Papel de Filtro c/tinta (PF2)	Celulose	Celulose + Ferrogálica
Papel de Filtro ½ (PF3)	Celulose + Ferrogálica	Celulose + Ferrogálica
Papel de Filtro c/Tylose® (PF4)	Celulose	Celulose
Papel de Filtro c/Klucel G® (PF5)	Celulose	Celulose
Papel de Filtro c/Crompton® (PF6)	Celulose	Celulose + Acrílico

Tabela 10 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras em Papel do século XIX com tinta nova.

Amostra	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel do séc.XIX s/tinta (PE1)	Celulose	Celulose
Papel do séc.XIX c/tinta (PE2)	Celulose	Celulose
Papel do Séc.XIX c/Tylose® (PE4)	Celulose	Celulose
Papel do Séc.XIX c/Klucel G® (PE5)	Celulose	Celulose
Papel do Séc.XIX c/Crompton® (PE6)	Acrílico	Celulose, Acrílico

Tabela 11 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras de Papel do século XIX como tinta envelhecida.

Amostra	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida (TE)	Celulose + Ferrogálica	Celulose + Ferrogálica
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Tylose® (TET)	Celulose	Celulose
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Klucel G® (TEK)	Celulose	Celulose
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Crompton® (TEC)	Acrílico	Acrílico e celulose

Tabela 12 Resultados da análise por μ -FTIR das amostras com os Adesivos e da amostra de tinta nova em vidro.

Amostra	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel japonês c/Tylose® (T1)	Hidroxietilmetilcelulose	Hidroxietilmetilcelulose
Papel japonês c/Klucel G® (K1)	Hidroxipropilcelulose	Celulose
Papel japonês c/Crompton® (C1)	Acrílico	Celulose, Acrílico
Amostra em vidro (AV)	Ferrogálica	Ferrogálica

7.4 Micro Fluorescência de Raios X por Energias Dispersivas (μ - EDXRF)

Com recurso a esta técnica semiquantitativa é possível caracterizar-se os elementos presentes nas amostras realizadas neste estudo. Nestes documentos com tinta ferrogálica é de grande interesse investigar a sua origem e autenticidade. Cada escritor geralmente tinha as suas próprias receitas de tinta. Conhecer o método de fabricação do papel pode ajudar na identificação dos compostos recorrendo a técnicas analíticas. Em relação às amostras com tinta envelhecida foi verificado que realmente se trata de uma tinta ferrogálica porque todos os espetros apresentam um pico de ferro muito intenso e outros elementos característicos da sua composição como potássio, cálcio e o enxofre (Viegas, s.d.).

Com as seguintes tabelas é possível identificar os principais elementos característicos de uma tinta ferrogálica, o ferro, o cálcio e o enxofre, para além destes encontrou-se outros elementos igualmente presentes como o cobre, arsénio, cobalto e o bário.

Tabela 13 Resultados da análise por μ -EDXRF dos Adesivos, da amostra de tinta nova em vidro e do Melinex®.

Amostras	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Melinex®	Fe, S	Não detetado
Papel japonês c/Tylose® (T1)	Não detetado	Não detetado
Papel japonês c/Klucel G® (K1)	Fe, Ca, S	Não detetado
Papel japonês c/Crompton® (C1)	Fe, Ca, S	Não detetado
Amostra em vidro (AV)	Fe, Ca, S	Fe, Ca, S

Tabela 14 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel de Filtro na zona do papel.

Amostras- zona de papel	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel de filtro s/tinta (PF1)	Não detetado	Não detetado
Papel de filtro c/ ½ tinta (PF3)	Não detetado	Não detetado
Papel de filtro c/Tylose® (PF4)	Não detetado	Não detetado
Papel de filtro c/Klucel G® (PF5)	Não detetado	Fe, Ca, S
Papel de filtro c/Crompton® (PF6)	Não detetado	Fe, Ca, S

Tabela 15 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel de Filtro na zona de tinta.

Amostras- zona de tinta	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel de filtro c/tinta (PF2)	Fe, Ca, S	Fe, Ca, S
Papel de filtro c/ ½ tinta (PF3)	Fe, Ca, S	Fe, Ca, S
Papel de filtro c/Tylose® (PF4)	Fe, Ca, S	Fe, Ca, S, K
Papel de filtro c/Klucel G® (PF5)	Fe, Ca, S	Fe, Ca, S, K
Papel de filtro c/Crompton® (PF6)	Fe, Ca, S	Fe, Ca, S, K

Tabela 16 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel do século XIX com tinta nova na zona de papel.

Amostras- zona de papel	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel do séc.XIX s/tinta (PE1)	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Ni	Fe, Ca, S, K, As, Cu
Papel do séc.XIX c/ ½ tinta (PE3)	Fe, Ca, S, K, As	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Co
Papel do séc.XIX c/tinta e Tylose® (PE4)	Fe, Ca, S, K, As	Fe, Ca, S, K, As
Papel do séc.XIX c/tinta e Klucel G® (PE5)	Fe, Ca, S, K, As, Cu	Fe, Ca, K, As, Co, Ba
Papel do séc.XIX c/tinta e Crompton® (PE6)	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Ba	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Ba

Tabela 17 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel do século XIX com tinta nova na zona de tinta.

Amostras- zona de tinta	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel do séc.XIX c/tinta (PE2)	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Ba	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Ba
Papel do séc.XIX c/ ½ tinta (PE3)	Fe, Ca, S, K, As, Cu	Fe, Ca, S, K, As, Cu
Papel do séc.XIX c/tinta e Tylose® (PE4)	Fe, Ca, S, K, As, Cu	Fe, Ca, S, K, As, Cu
Papel do séc.XIX c/tinta e Klucel G® (PE5)	Fe, Ca, S, K, As, Cu	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Ba
Papel do séc.XIX c/tinta e Crompton® (PE6)	Fe, Ca, S, K, As, Cu	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Ba

Tabela 18 Resultados da análise por μ -EDXRF das amostras em Papel do século XIX com tinta envelhecida.

Amostras	Antes do Envelhecimento	Depois do Envelhecimento
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida (TE)	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Co, Ba	Fe, Ca, S, K, As, Cu, Co, Ba
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Tylose® (TET)	Fe, Ca, S, K, As, Co, Ba	Fe, Ca, S, K, As, Co
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Klucel G® (TEK)	Fe, Ca, S, K, As	Fe, Ca, S, K, As, Ba
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Crompton® (TEC)	Fe, Ca, S, K, As, Co	Fe, Ca, S, K, As, Cu

Com as análises de XRF é possível determinar que elementos estavam presentes no papel e na tinta originalmente e quais aparecem eventualmente após o envelhecimento acelerado. Alguns elementos podem existir já na matéria-prima, ou incorporados durante o processo de fabricação ou pelo ambiente em que foram preservados.

O cálcio, o ferro e o enxofre estão presentes em todas as amostras, tanto em papel de filtro como no papel do século XIX, embora em diferentes níveis de concentração, estes são os três principais componentes que nos confirmam que no papel do século XIX a tinta envelhecida que encontramos no papel se trata de uma tinta ferrogálica, tal como nas restantes amostras em que foi aplicada a tinta produzida durante esta dissertação.

Os altos níveis de cálcio são fundamentados pelo facto deste elemento fazer parte do processo de fabricação de papel, sendo usado frequentemente como carga. A presença deste elemento pode ainda ser devido ao abastecimento de água de processamento, proveniente da cal usada no processo de fermentação ou um agente branqueador adicionado à polpa para neutralizar o efeito de amarelecimento da etapa de fermentação (Manso, 2008).

Quanto maior a proporção de cálcio em relação ao ferro, maior será a proteção conferida à celulose. Pensa-se que o cobre, ao contrário do ferro, é o principal catalisador de oxidação em papel com tinta ferrogálica (Melo, et al., 2022). O sulfato de ferro utilizado para produzir a tinta é obtido a partir de minerais que contêm muitos outros metais que o contaminam como, por exemplo, o cobre, o que pode justificar a presença deste composto nas amostras (Viegas, (n.d.)).

O potássio pode ser um constituinte da goma arábica utilizada na produção da tinta ferrogálica do documento do século XIX, pois a presença do potássio já foi relatado em documentos do início do século XIX como o documento das amostras deste estudo (Manso, 2008 & Viegas, s.d.). Relativamente ao bário, encontrado tanto no papel como na tinta, poderá ter sido usado em carga como o potássio (Manso, 2008).

Ainda foi observado concentrações de arsénio em todas as amostras do papel do século XIX. A presença do arsénio pode estar relacionada com o fabrico do papel, que poderá ser atribuído à água utilizada na sua manufactura, assim como, produtos utilizados na produção das polpas. Encontra-se estudos que revelam uma presença muito elevada de arsénio na constituição do papel e não na constituição da tinta ferrogálica (Manso, 2008) e outros que justificam a presença de arsénio em documentação entre o século XVIII e XIX, pela utilização de um biocida com arsénio na sua composição (Cuevas, 2009). O arsénio foi encontrado em algumas amostras com cobalto o que poderá dizer que pertenciam a minerais como a esmaltita ou Schneebergita. A presença de cobalto poderá fazer parte também da composição do papel (Manso, 2008).

7.5 Medições de pH

Os adesivos usados em conservação de papel devem ter um pH compatível com o substrato e não acidificar ao longo do tempo. Os valores de pH presentes na literatura consultada variam substancialmente e referem-se, maioritariamente, a cada adesivo individualmente, sem considerar o suporte de papel (Tse, 2007). Neste caso, a determinação do pH foi realizada a adesivos já aplicados sobre papel de forma a avaliar a sua reação com o substrato, antes e depois de envelhecimento artificial. Os resultados de pH encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela 19 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel de Filtro, antes e depois do envelhecimento.

Amostras em Papel de Filtro	Valores de pH antes do envelhecimento	Valores de pH depois do envelhecimento	Δ (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
Papel de Filtro s/tinta (PF1)	7,36 \pm	5,55 \pm	-1,81 \pm
	0,12	0,06	-
Papel de Filtro c/tinta (PF2)	6,39 \pm	4,7 \pm	-1,69 \pm
	0,09	0,05	-
Papel de Filtro c/Tylose® (PF4)	4,86 \pm	5,31 \pm	0,45 \pm
	0,11	0,02	-
Papel de Filtro c/Klucel G® (PF5)	5,02 \pm	5,42 \pm	0,4 \pm
	0,07	0,04	-
Papel de Filtro c/Crompton® (PF6)	5,23 \pm	5,45 \pm	0,22 \pm
	0,01	0,13	-

Tabela 20 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel do séc.XIX com tinta nova, antes e depois do envelhecimento.

Amostras em Papel do Séc.XIX	Valores de pH antes do envelhecimento	Valores de pH depois do envelhecimento	Δ (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
Papel do Séc.XIX s/tinta (PE1)	7,14 \pm	5,44 \pm	-1,7 \pm
	0,03	0,02	-
Papel do Séc.XIX c/tinta (PE2)	5,57 \pm	5,63 \pm	0,06 \pm
	0,07	0,08	-
Papel do Séc.XIX c/Tylose® (PE4)	5,61 \pm	5,44 \pm	-0,17 \pm
	0,09	0,05	-
Papel do Séc.XIX c/Klucel G® (PE5)	5,89 \pm	5,55 \pm	-0,34 \pm
	0,16	0,04	-
Papel do Séc.XIX c/Crompton® (PE6)	5,24 \pm	5,63 \pm	0,39 \pm
	0,12	0,03	-

Tabela 21 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel do séc.XIX com tinta envelhecida, antes e depois do envelhecimento.

Amostras em Papel do Séc.XIX com tinta envelhecida	Valores de pH antes do envelhecimento	Valores de pH depois do envelhecimento	Δ (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
Papel do Séc.XIX c/tinta envelhecida (TE)	6,39 \pm	5,99 \pm	-0,4 \pm
	0,09	0,16	-
Papel do Séc.XIX c/ tinta envelhecida e Tylose® (TET)	6,77 \pm	6,71 \pm	-0,06 \pm
	0,06	0,09	-
Papel do Séc.XIX c/tinta envelhecida e Klucel G® (TEK)	6,60 \pm	6,33 \pm	-0,27 \pm
	0,09	0,10	-
Papel do Séc.XIX c/tinta envelhecida e Crompton® (TEC)	6,52 \pm	6,14 \pm	-0,38 \pm
	0,07	0,06	-

Tabela 22 Dados de pH (média \pm desvio padrão) das amostras em Papel Japonês com os Consolidantes, antes e depois do envelhecimento.

Amostras em Papel Japonês com os Consolidantes	Valores de pH antes do envelhecimento	Valores de pH depois do envelhecimento	Δ (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
Papel Japonês c/Tylose® (T1)	6,91 \pm	6,48 \pm	-0,43 \pm
	0,06	0,23	-
Papel Japonês c/Klucel G® (K1)	7,09 \pm	7,14 \pm	0,05 \pm
	0,03	0,08	-
Papel Japonês c/Crompton® (C1)	7,2 \pm	7,12 \pm	-0,08 \pm
	0,02	0,04	-

Nas amostras de papel de filtro a Tylose® e o Klucel® foram os que neutralizaram melhor o pH do papel e da tinta, enquanto que o Crompton® não alterou significativamente.

Quanto ao papel do século XIX com a tinta produzida neste estudo, o Crompton® foi o que melhor neutralizou o pH da amostra, enquanto que os restantes métodos acidificaram, mas não de forma significativa.

Relativamente ao papel do século XIX com tinta envelhecida verificou-se que em todas as amostras o pH diminuiu.

No caso das amostras só dos adesivos em papel japonês o Klucel® foi o único adesivo que neutralizou, os restantes, apesar de não serem alterações muito notórias acabaram por acidificar as amostras.

8. Conclusões principais e metodologia selecionada

A presente dissertação centrou-se no estudo de três métodos de consolidação (com três adesivos diferentes sobre *tissues* de papel japonês), pretendendo-se concluir-se qual dos métodos ou método se adequa melhor para a consolidação de documentos gráficos com tinta ferrogálica.

Relativamente ao estágio, os dois documentos passaram por processos de consolidação diferentes. O primeiro Livro foi intervencionado aplicando o método mais utilizado em contexto de arquivo, a Tylose® a 4% em água, para ir ao encontro do que é utilizado na prática do dia a dia. Enquanto que o segundo acabou por ser intervencionado utilizando o Klucel® a 3% em álcool etílico porque a partir da análise preliminar se verificou o método entre os três que não teve alterações significativas.

A partir de um estudo feito pelo The Getty Conservation Institute, produtos da mesma classe química podem ter graus de estabilidade diferentes por terem variações na matéria-prima e no processamento químico, como é o caso dos éteres de celulose que foram utilizados para a realização deste estudo, a Tylose MH 300® e o Klucel G® (Feller, 1990). Apesar de ser um estudo muito preliminar os resultados são coerentes com o expectável, sobretudo no caso da Tylose®, que é amplamente utilizada na área da conservação por ser realmente estável e isso foi verificado neste estudo.

O Crompton® por ser aplicado com a utilização do calor, tem como consequência a sua penetração no papel e é possível que após o envelhecimento essa penetração e os seus efeitos sejam mais visíveis. Aparentemente a Tylose® permanece mais na superfície, o que é compatível com a questão do brilho que este consolidante tem como característica e que acaba por ser um problema no momento da digitalização.

Para além disso, da Tylose® ainda é possível retirar-se mais algumas conclusões. A formação de fissuras é um problema verificado, e que neste estudo foi possível comprovar na amostra em papel de filtro (PF4), que por se manter à superfície, fazendo uma proteção mais superficial, poderá também por esta razão facilmente fissurar e posteriormente levar à quebra do material, ao contrário do ocorrido com os restantes métodos. Ainda à vista desarmada, revela-se que realmente houve uma migração da própria tinta para o papel, que se verificou na amostra em papel do século XIX com tinta nova e Tylose® (PE4).

Em termos de reversibilidade, a Tylose® por se manter à superfície parece mais fácil de remover reativando o adesivo e removendo os resíduos, enquanto que os restantes dois por possivelmente penetrarem no papel, a sua remoção parece não ser total.

No entanto, o Klucel® apresenta algumas vantagens a referir, tais como a rapidez de secagem e o facto da aplicação ser mais fácil em comparação com os restantes métodos. Por ser feito em álcool etílico acaba por ser mais resistente à atividade biológica e, ainda pode ser aplicado em tintas solúveis em água. Por outro lado, a possibilidade de migração da tinta parece ser reduzida pois não houve amostras com auréolas (como no caso da Tylose®).

O estudo analítico com as diferentes técnicas utilizadas demonstrou que tanto consolidantes como a Tylose® (já amplamente utilizada), como o Klucel®, aplicados sobre *tissues*, são metodologias que podem ser utilizadas para este tipo de trabalho, pois não foram detetadas alterações alarmantes em nenhum dos casos e os resultados parecem equilibrados. Após envelhecimento, enquanto a Tylose® parece manter maior estabilidade em termos da cor, pelos testes de pH, o Klucel® foi o único adesivo em que a amostra não acidificou. Porém, como descrito no ponto 6.2., numa avaliação física e visual e comparando os dois métodos em termos de operacionalidade, a Tylose® apresenta desvantagens que podem tornar-se significativas, a longo prazo, no processo de envelhecimento natural (migração e dissolução da tinta; brilho e fissuras) e o Klucel® parece estar, visivelmente, em vantagem. Assim, a seleção deverá depender do tipo de documento a intervir e do seu estado de conservação.

Cada caso é um caso, não há um adesivo que seja, definitivamente, o mais adequado para este tipo de documentação, mas sim um adesivo que se pode adequar melhor, de acordo com o documento a intervir. Ainda assim, interessa monitorizar os dois métodos aplicados e comparar resultados, a médio e longo prazo, pois além da dissolução parcial da tinta durante a aplicação do papel pré-preparado com Tylose®, que se verificou com o próprio caso de estudo, um outro aspeto que levanta fortes reservas sobre este adesivo é a referida criação de auréolas e a migração da tinta (a que se assistiu com o envelhecimento de algumas das amostras com Tylose®) e cujo agravamento pode vir a acontecer com a passagem do tempo em casos reais.

Apesar da necessidade de continuar esta investigação, com o presente estudo, foi possível entender os processos que são eficientes e podem ser utilizados, aparentemente, sem riscos, mas determinar também o método em que não se verifica vantagens suficientes para a sua aplicação como reforço e consolidação deste tipo de suporte com tinta ferrogálica, no

contexto da sua conservação em arquivo. Referimo-nos ao uso de Crompton *tissue*® totalmente desaconselhável neste caso.

Esta dissertação constitui um começo para a realização de novas investigações e a continuação do estudo destes materiais, para a conservação e restauro de papel com tinta ferrogálica. Na verdade, apesar da utilização de materiais pré-preparados ser frequente em contexto de conservação de arquivo, para o tratamento de documentos com falhas e forte deterioração do suporte, quer pela ação da tinta quer pela ação biológica, estamos convictos que foi a primeira vez que o método foi descrito e avaliado analiticamente.

9. Referências

A coleção TECNICELPA. (s.d.). *Memory of paper*. <https://memoryofpaper.eu/tecnicelpa/tecnicelpa.php?id=1418> (acesso em dez. 2022)

Barrett, T. (2011). *European Papermaking Techniques 1300-1800*. *UIowa*. <https://paper.lib.uiowa.edu/european.php> (acesso em mai. 2023)

Brandão, B. S. (2021). *Nano e Micro Celulose como material de Consolidação e Reforço de Papel*. [Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa]. Run.unl.pt. <http://hdl.handle.net/10362/120681> (acesso em jun. 2023)

Borges, I., Casimiro, M., Macedo, M. F., & Sequeira, S. (2018). Adesivos usados na conservação de papel: Estabilidade química e biorreceptividade fúngica. *Journal of Cultural Heritage*. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.03.027> (acesso em jul. 2023)

Carreira, M. (2012). *Marcas de Água, Arquivo Histórico Parlamentar (Monarquia Constitucional 1821-1910)*. [Dissertação de mestrado, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa]. <http://hdl.handle.net/10451/10188> (acesso em fev. 2023)

Casanova, M. C. (2012) *De artífice a cientista - Evolução da Conservação e do estatuto profissional do conservador- restaurador de documentos gráficos no AHU (1926-2006)*. [Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa]. Run.unl.pt. <https://run.unl.pt/handle/10362/8777> (acesso em jan. 2023)

Casanova, M. C. (2017). Mudança de paradigma na Conservação e Restauro após a catástrofe: o caso de estudo dos Documentos Gráficos. *Conservar Património*, 25, 15–22. <https://doi.org/10.14568/cp2016034> (acesso em fev. 2023)

Crompton Heat-Set Tissue. (s.d.). *Gaylord Archival*. <https://www.gaylord.com/Preservation/Book-%26-Pamphlet-Preservation/Repair-Tools-%26-Supplies/Adhesive/Crompton-Heat-Set-Tissue-%28Roll%29/p/CROM36> (acesso em abr. 2023)

Cuevas, A., Jiménez, M., & Portal, A. (2009). Identificación De Tintas Metalogálicas En Manuscritos Históricos Mediante Análisis No Destructivo Combinado De Espectrometría Fluorescencia De Rayos X Y Ultravioleta-Visible. *Revista Cubana de Química*. 21(1), 38-45. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543716006> (acesso em ago. 2023)

Database for ATR-FT-IR spectra of various materiais. (s.d.). <https://spectra.chem.ut.ee> (acesso em set. 2023)

Dias, T. F. C. (2015). *Estudo e intervenção no livro de Consultas e Decretos da Rainha D. Maria I – Aplicação e métodos de remoção de reforços e adesivos*. [Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa]. Run.unl.pt. <http://hdl.handle.net/10362/16441> (acesso em jun. 2023)

Dwan, A., Nicholson, C., Smith, C., Bertalan, S., English, J., Schenck, K., Stiber, L., Wagner, S., & Albro, S. (2023). Adhesives. Paper Conservation Catalog. *The American Institute for*

Conservation of Historic and Artistic Works. https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Adhesives
https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Adhesives
(acesso em set. 2023)

Feller, R., & Wilt, M. (1990). Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. *The Getty Conservation Institute.*

Forte, M. (2015). *Desenvolvimento de métodos analíticos para controlo de qualidade de resinas naturais.* [Dissertação de mestrado, Escola de Ciências da Universidade do Minho]. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/41147/1/Dissertação%20Marta%20Forte.pdf> (acesso em set. 2023)

Quercus Infectoria - an overview. (s.d.). *ScienceDirect Topics.*
<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/quercus-infectoria>
(acesso em set. 2023)

Gonçalves, A. (2010). *Estudo da Aplicação de Materiais Adesivos Termofusíveis na Conservação de Papel Vegetal.* [Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa]. [Run.unl.pt. https://run.unl.pt/bitstream/10362/4954/1/Goncalves_2010.pdf](https://run.unl.pt/bitstream/10362/4954/1/Goncalves_2010.pdf) (acesso em mai. 2023)

Hunter, D. (2000). Papermaking - History And Technique Of An Ancient Craft. *Dover Publications.*

IRUG -Infrared & Raman Users Group. (s.d.). <http://www.irug.org> (acesso em set. 2023)

Kirkham, M. B. (2005). Stem Anatomy and Measurement of Osmotic Potential and Turgor Potential Using Pressure-Volume Curves. *Principles of Soil and Plant Water Relations*, 281-314. <https://doi.org/10.1016/B978-012409751-3/50018-9> (acesso em ago. 2023)

Manso, M., Costa, M., & Carvalho, M. L. (2008). X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: A case study on XVIII and XIX century documents. *Spectrochimica Acta Part B: Atómica Spectroscopy*, 63(11), 1320-1323. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.001> (acesso em set. 2023)

Melo, M. J., Otero, V., Nabais, P., Teixeira, N., Pina, F., Casanova, C., Fragoso, S., & Sequeira, S. (2022). Iron-gall inks: a review of their degradation mechanisms and conservation treatments. *Herit Sci* 10, 145. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00779-2> (acesso em jan. 2023)

Michalski, S. (2018). Agent of Deterioration: Incorrect Temperature. *Canada.ca*. <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/agents-deterioration/temperature.html> (acesso em set. 2023)

Michalski, S. (2021). Agent of Deterioration: Incorrect Relative Humidity. *Canada.ca*. <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/agents-deterioration/humidity.html> (acesso em set. 2023)

Natural Fibres – Canadian Conservation Institute (CCI) Notes 13/11 (2019). *Canada Ca*. <https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/natural-fibres.html> (acesso em set. 2023)

Neevel, J.G. (1995). Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron-gall Inks. *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 16(3), 143-160. <https://doi.org/10.1515/rest.1995.16.3.143> (acesso em jul. 2023)

Papel de filtro secante de laboratório - CTS España. (s.d.). *Shop-Espana.ctseurope*. <https://shop-espana.ctseurope.com/1066-papel-filtro-secante-de-laboratorio> (acesso em jul. 2023)

Papel Kozo. (s.d.). *World Paper*. <https://www.worldpaper.com.br/papel-kozo> (acesso em jun. 2023)

Pavão, L. (1997). Conservação de coleções de fotografia. *Dinalivro*.

Procedimentos básicos de preservação/conservação preventiva de Documentos Gráficos. (s.d.). *DGLAB*. https://arquivos.dglab.gov.pt/wp-content/uploads/sites/16/2013/10/procedimentos_preservacao.pdf (acesso em mai. 2023)

Remédios, M. (2010). *Lenhina e o seu contributo na área alimentar*. [Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa] Run.unl.pt. https://run.unl.pt/bitstream/10362/4971/1/Remedios_2010.pdf (acesso em set. 2023)

Rouchon, V., Duranton, M., Pellizzi, E., Lav, B., Janssens, K., Nolf, W., Nuyts, G., Vanmeert, F., & Hellemans, K. (2011). Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper. *Analytical Chemistry*. 83, 2589–2597. <https://doi.org/10.1021/ac1029242> (acesso em jun. 2023)

Silva, V. S. (2017). *Tintas ferrogálicas: contributos para a sua caracterização e estabilização no espólio dos Dembos - caixa 09*. [Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa]. Run.unl.pt. <http://hdl.handle.net/10362/21498> (acesso em abr. 2023)

Sequeira, S. (2016). Fungal biodeterioration of paper: Development of safer and [Nome completo do autor] accessible conservation treatments. [Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa]. Run.unl.pt. <http://hdl.handle.net/10362/18496> (acesso em ago. 2023)

Teixeira, N., Nabais, P., Freitas, V., Lopes, J., & Melo, M. J. (2021). In-depth phenolic characterization of iron gall inks by deconstructing representative Iberian recipes. *Scientific Reports*, 11, 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87969-3> (acesso em out. 2022)

Tse, S. (2007). Guidelines for pH Measurement in Conservation. *CCI Technical Bulletin*, 28. https://publications.gc.ca/collections/collection_2016/pch/CH57-3-1-28-2007-eng.pdf (acesso em mar. 2023)

Viegas, R., Stadler, M., & Berdasco, V. (s.d.). Compositional characterization of iron gall inks in manuscripts using non-destructive techniques. <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395146461740/resumo.pdf> (acesso em fev. 2023)

Viñas, V. (1990). Lamination in Spain. [Cool.culturalheritage.org](http://cool.culturalheritage.org). <https://cool.culturalheritage.org/byorg/abbey/an/an14/an14-6/an14-613.html> (acesso em jul. 2023)

Zervos, S., & Alexopoulou, I. (2015). Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*, 22, 2859–2897. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0699-7> (acesso em jan. 2023)

10. Anexos

Anexo I - Marca de água e Contramarca

A marca de água surge como um elemento identificativo e de autenticidade da origem de um documento impresso, serve para impossibilitar a falsificação do documento (Carreira, 2012).

No século XV surgiu uma regulamentação que determinava o uso obrigatório das marcas de água, dando assim uma garantia de direitos aos fabricantes. Com esta regulamentação as marcas estabeleciam a identificação de origem e época do papel, determinando a autenticidade de documentos e denunciando outros como documentos sem origem conhecida não autenticados (Carreira, 2012).

Relativamente à contramarca surge no século XVI e tem informação relativa ao fabricante, à localidade à fábrica e ao ano do fabrico.

Anexo II - Caracterização material a partir do Microscópio Ótico

Foi necessário recorrer ao Microscópio Ótico para que fosse possível haver uma identificação das fibras do papel do século XIX utilizado para fazer as amostras.

Para a realização desta análise foi necessário desfazer as fibras do papel com recurso a uma lupa até se entender que estão separadas o suficiente para ser possível ser analisado no microscópio.

A análise das fibras permitiu observar os nós ao longo das fibras e as linhas paralelas à mesma que ajudam a entender que realmente se trata de linho se de linho como se conseguiu verificar nas seguintes figuras.



Figura 32 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada cruzada.

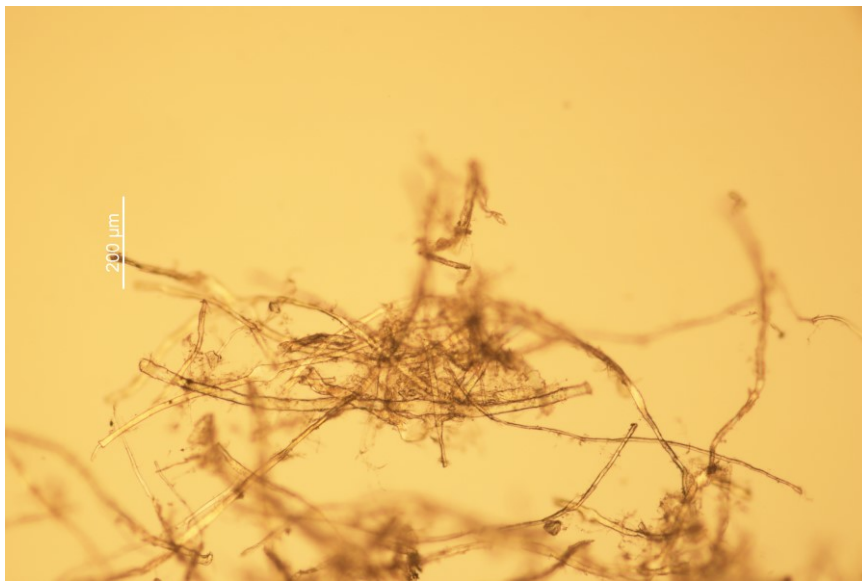


Figura 33 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada plana.

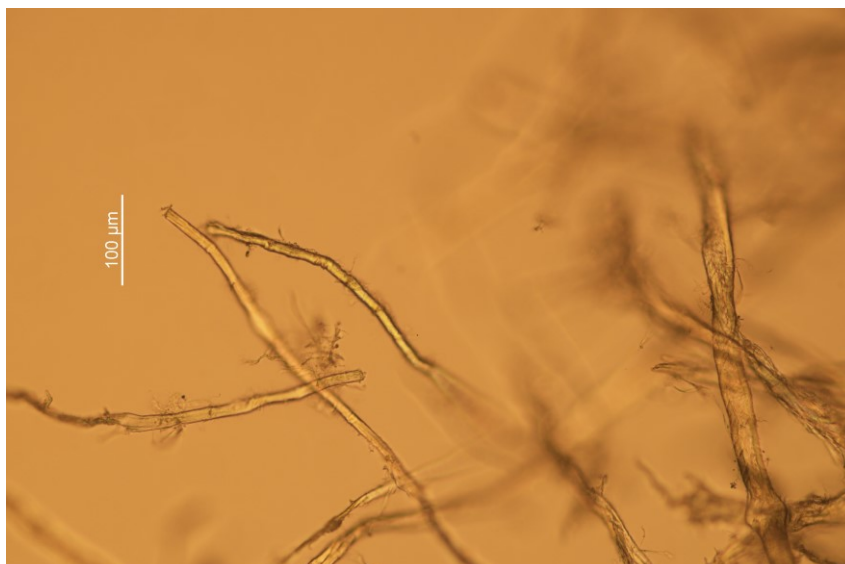


Figura 34 Identificação das fibras de linho por microscópio ótico utilizando luz transmitida polarizada plana.

Anexo III – Colorimetria

Para a análise de colorimetria apenas foram tomadas em consideração as amostras na parte do papel.

Os resultados das tabelas seguintes foram descartados devido aos valores obtidos não serem fidedignos, isto verifica-se porque a aplicação da tinta nunca consegue ser homogênea.

Tabela 23 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em Papel de Filtro na zona de tinta.

Amostras de Papel de Filtro na zona de tinta	Parâmetros CIEL* a* b*			ΔE (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
	ΔL	Δa	Δb	
Papel de Filtro c/tinta (PF2)	8,67	4,40	-1,09	9,78
Papel de Filtro c/ Tylose® (PF4)	-5,71	3,66	1,66	6,98

Papel de Filtro c/ Klucel G® (PF5)	-9,88	3,17	-1,33	10,46
Papel de Filtro c/ Crompton® (PF6)	-15,47	3,77	1,96	16,04

Tabela 24 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em Papel do séc.XIX com tinta nova na zona de tinta.

Amostras em Papel do séc.XIX com tinta nova na zona de tinta	Parâmetros CIEL* a* b*			ΔE (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
	ΔL	Δa	Δb	
Papel do Séc.XIX c/tinta (PE2)	-19,53	3,32	-11,36	22,84
Papel do Séc.XIX c/ Tylose® (PE4)	-18,31	2,04	-1,1	18,46
Papel do Séc.XIX c/ Klucel G® (PE5)	13,66	0,72	10,8	17,43
Papel do Séc.XIX c/ Crompton® (PE6)	-20,91	1,04	-4,33	21,38

Tabela 25 Dados de colorimetria segundo o sistema CIEL* a* b* das amostras em papel do séc.XIX na parte da tinta envelhecida.

Amostras em Papel do séc.XIX na parte de tinta envelhecida	Parâmetros CIEL* a* b*			ΔE (variação entre valor inicial (0 dias) e valor final (6 dias))
	ΔL	Δa	Δb	
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida (TE)	-14,22	2,34	-0,06	14,41

Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Tylose® (TET)	10,52	-1,58	2,62	10,96
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Klucel G® (TEK)	-9,59	2,03	0,06	9,80
Papel do séc.XIX c/tinta envelhecida e Crompton® (TEC)	-9,31	1,55	4,81	10,59

Anexo IV – Micro Fluorescência de Raios X por Energias Dispersivas (μ - EDXRF)

Estes espectros de μ -EDXRF são relativos às amostras que tiveram alterações significativas, antes e depois do envelhecimento, tendo em conta a análise realizada.

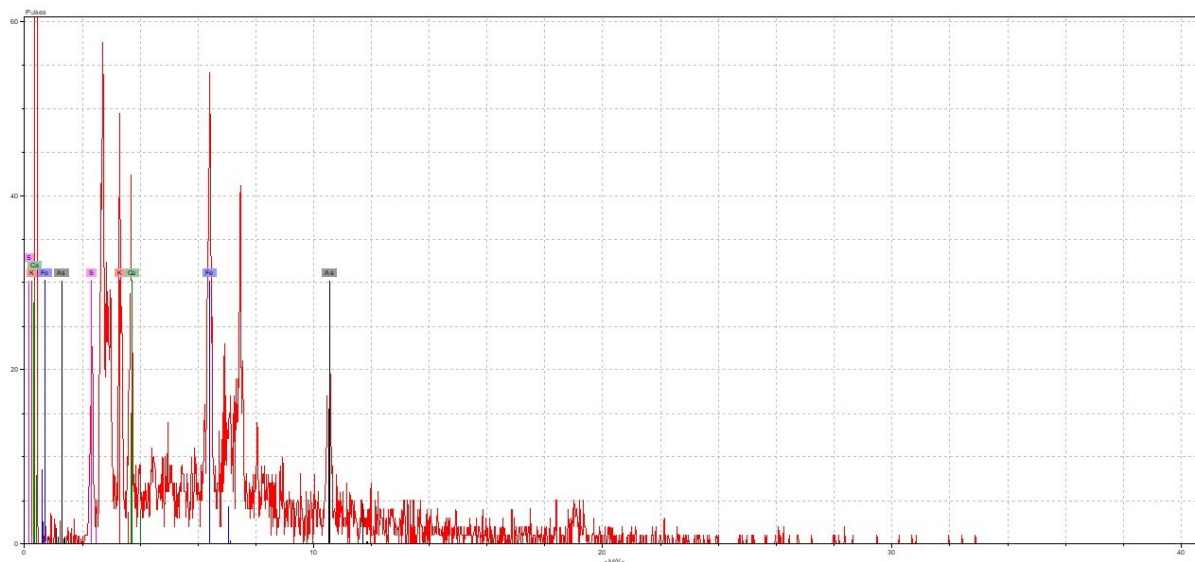


Figura 35 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Tylose® (PE4), na parte do papel e antes do envelhecimento.

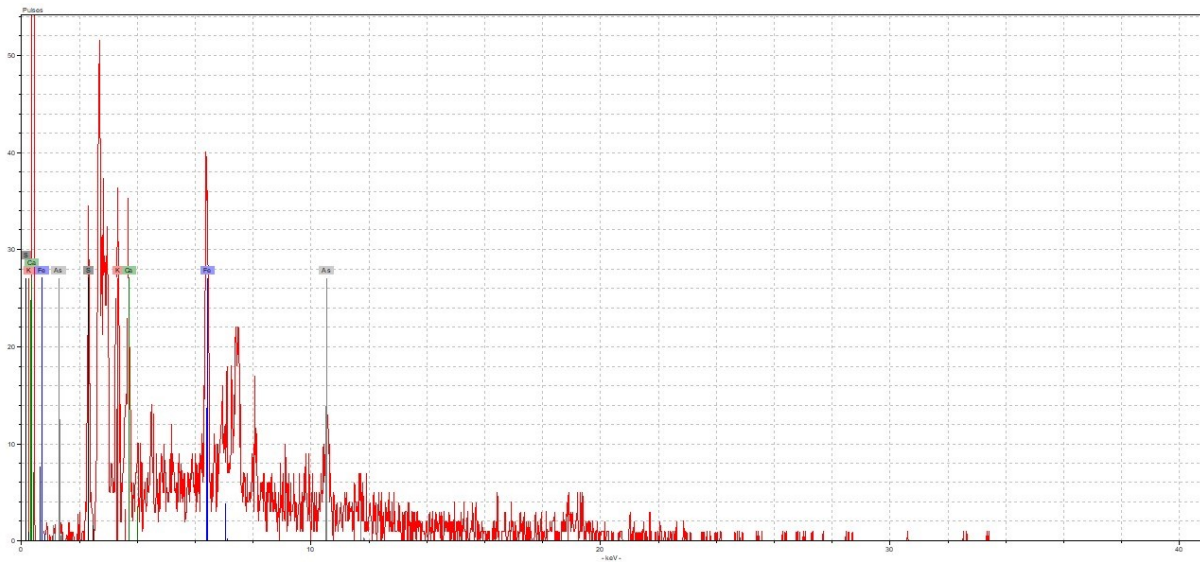


Figura 36 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Tylose® (PE4), na parte do papel e depois do envelhecimento.

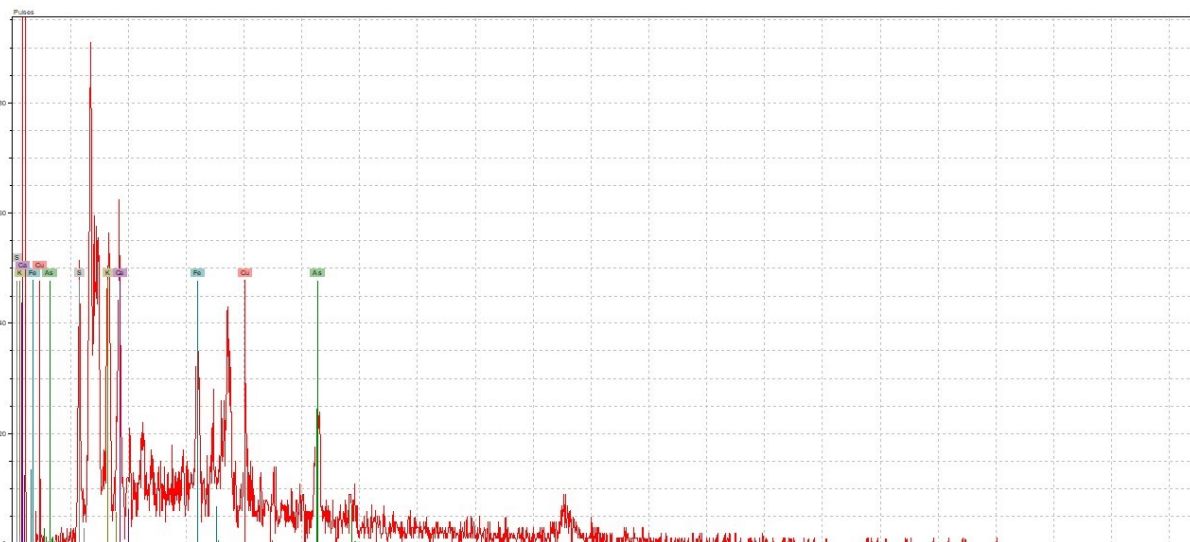


Figura 37 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Klucel® (PE5), na parte do papel e antes do envelhecimento.

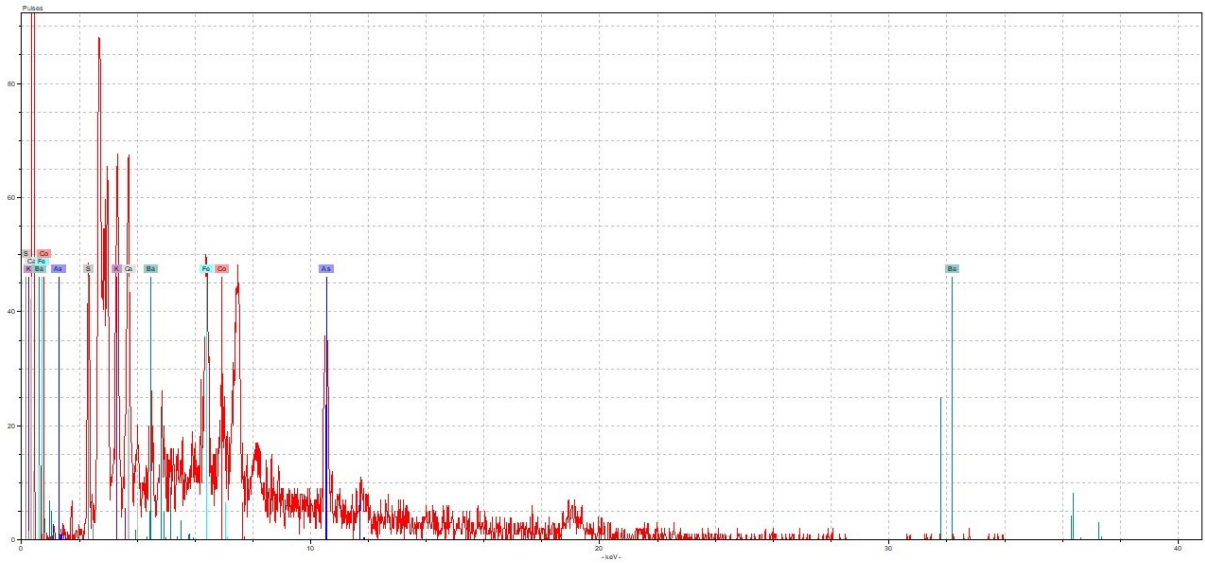


Figura 38 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Klucel® (PE5), na parte do papel e depois do envelhecimento.

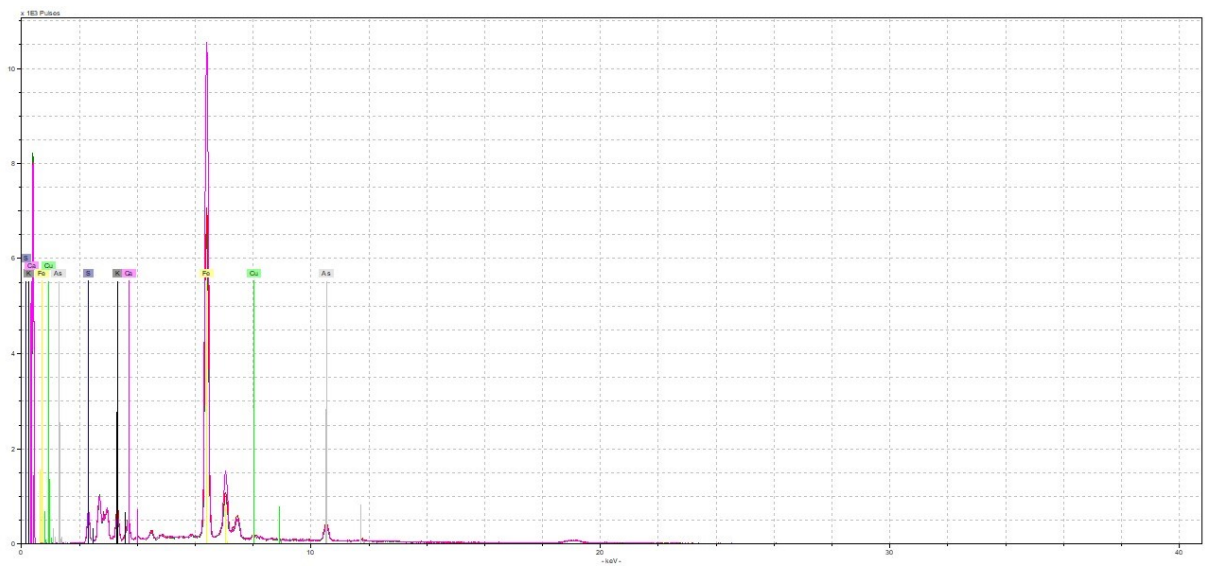


Figura 39 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Crompton® (PE6), na parte da tinta e antes do envelhecimento.

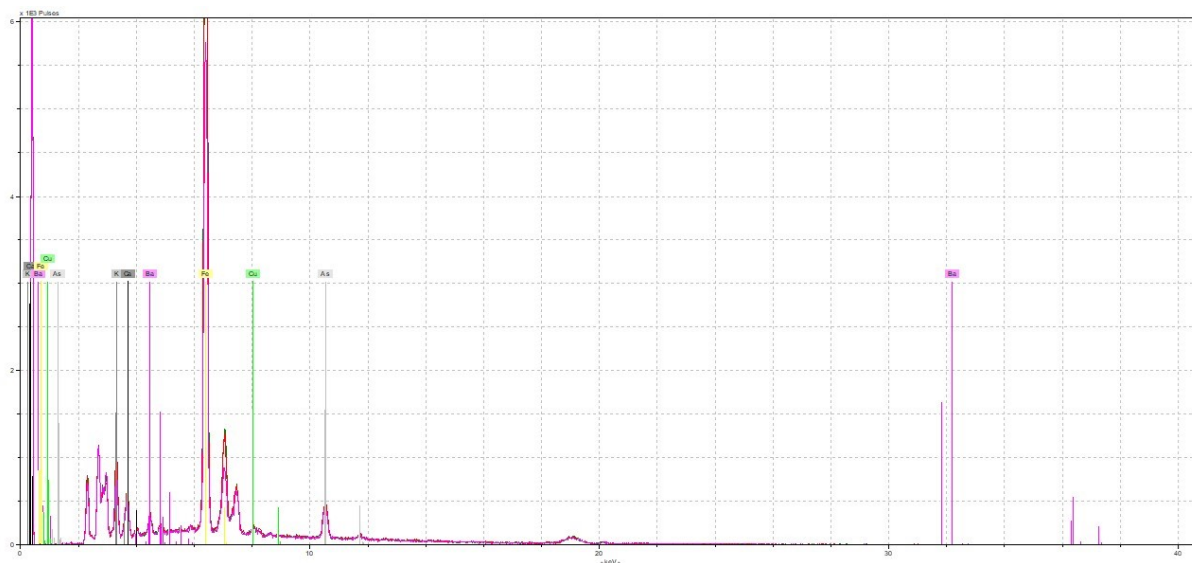


Figura 40 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta nova e Crompton® (PE6), na parte da tinta e depois do envelhecimento.

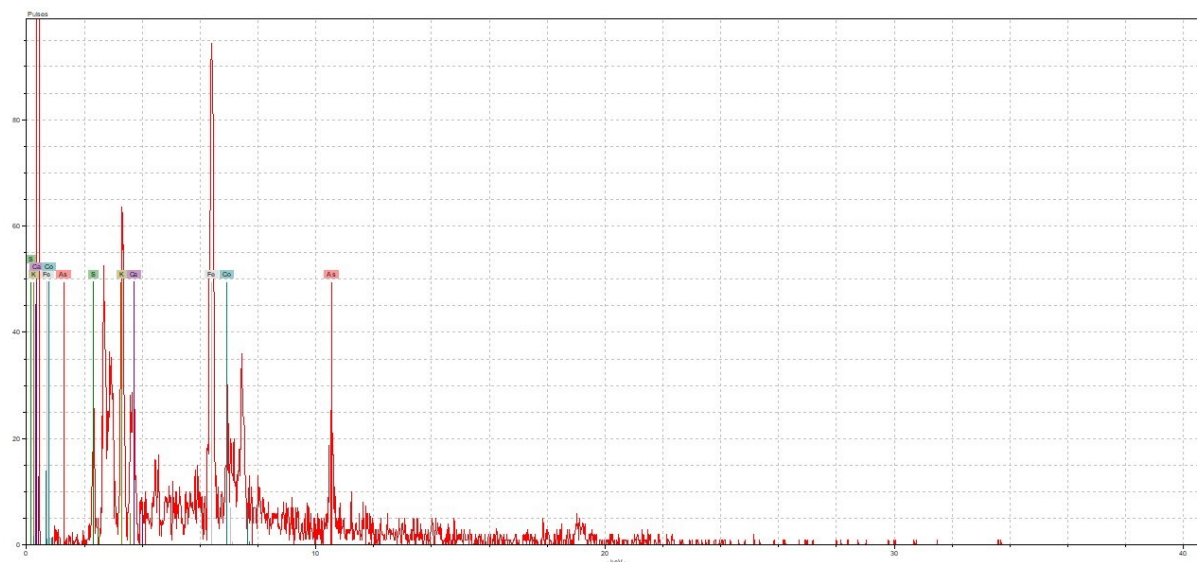


Figura 41 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Crompton® (TEC), na parte da tinta e antes do envelhecimento.

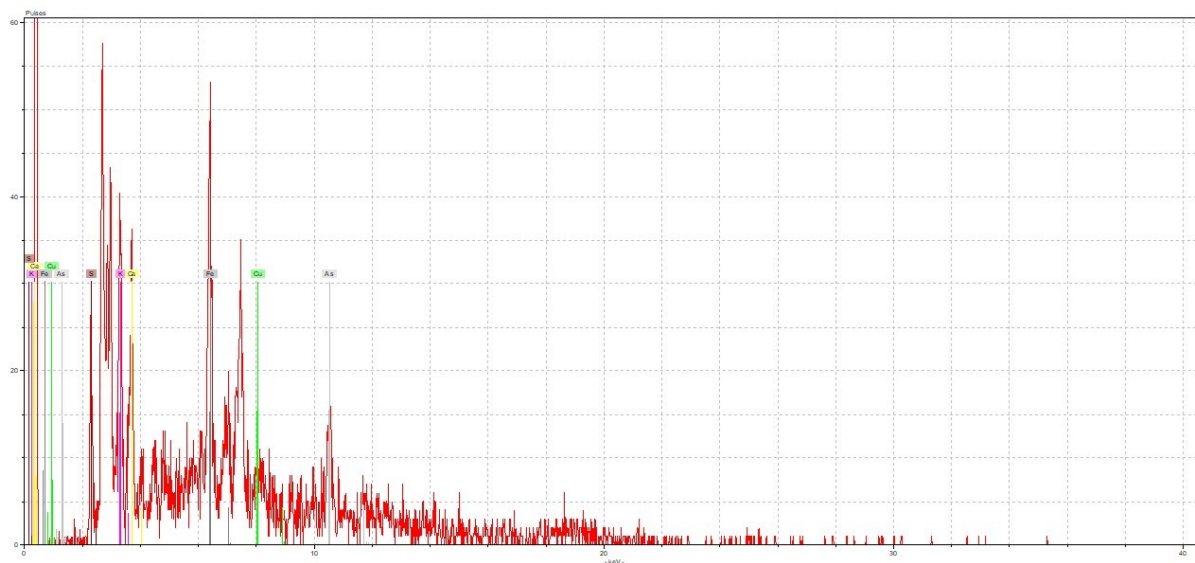


Figura 42 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Crompton® (TEC), na parte da tinta e depois do envelhecimento.

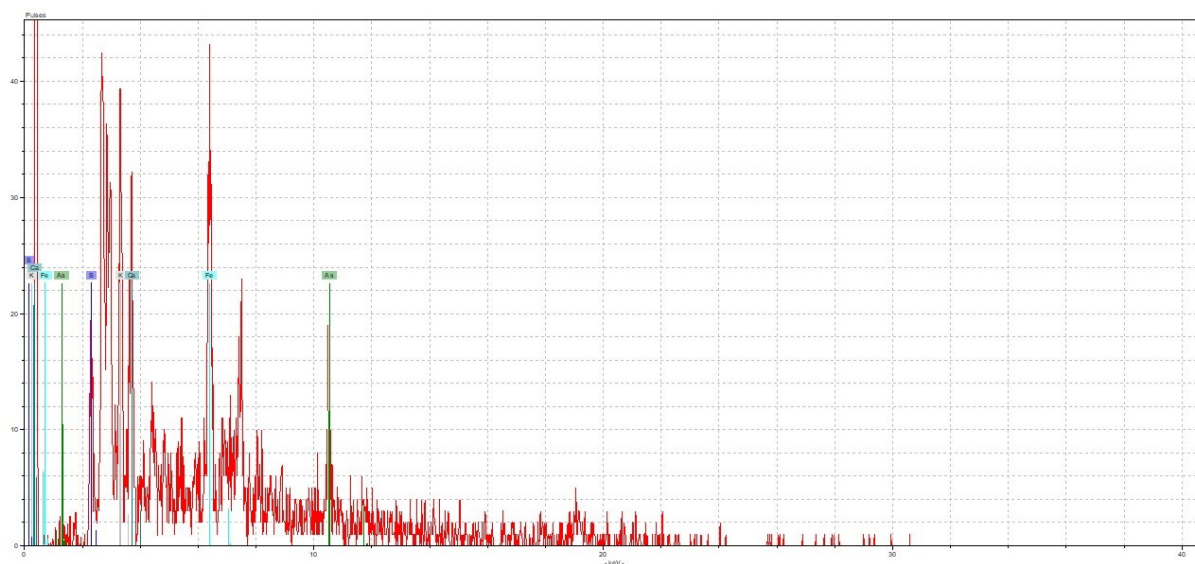


Figura 43 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Klucel® (TEK), na parte da tinta e antes do envelhecimento.

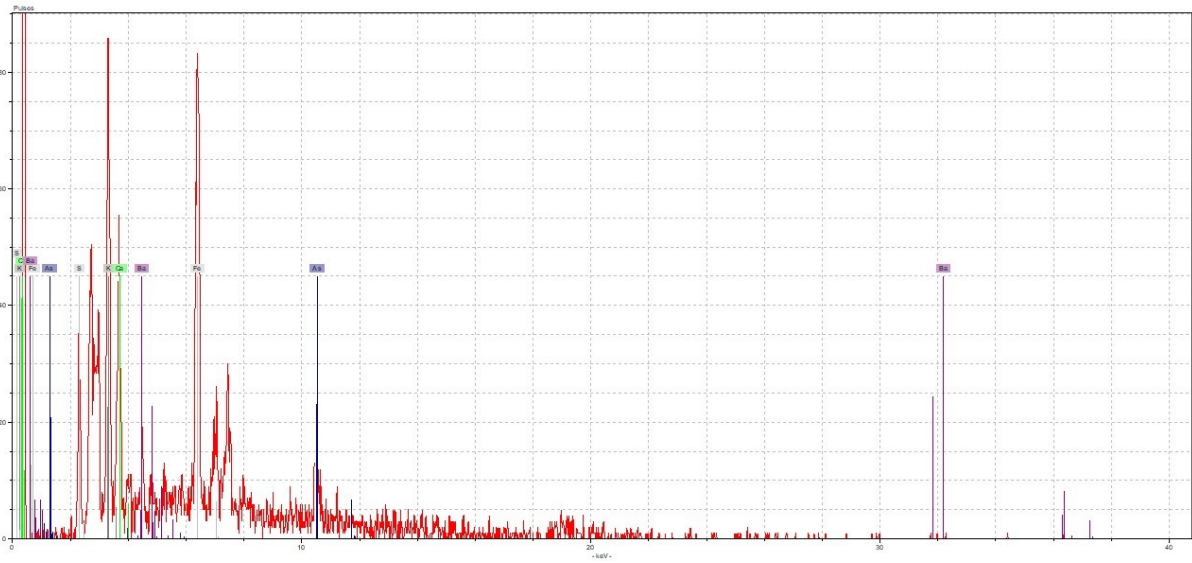


Figura 44 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Klucel® (TEK), na parte da tinta e depois do envelhecimento.

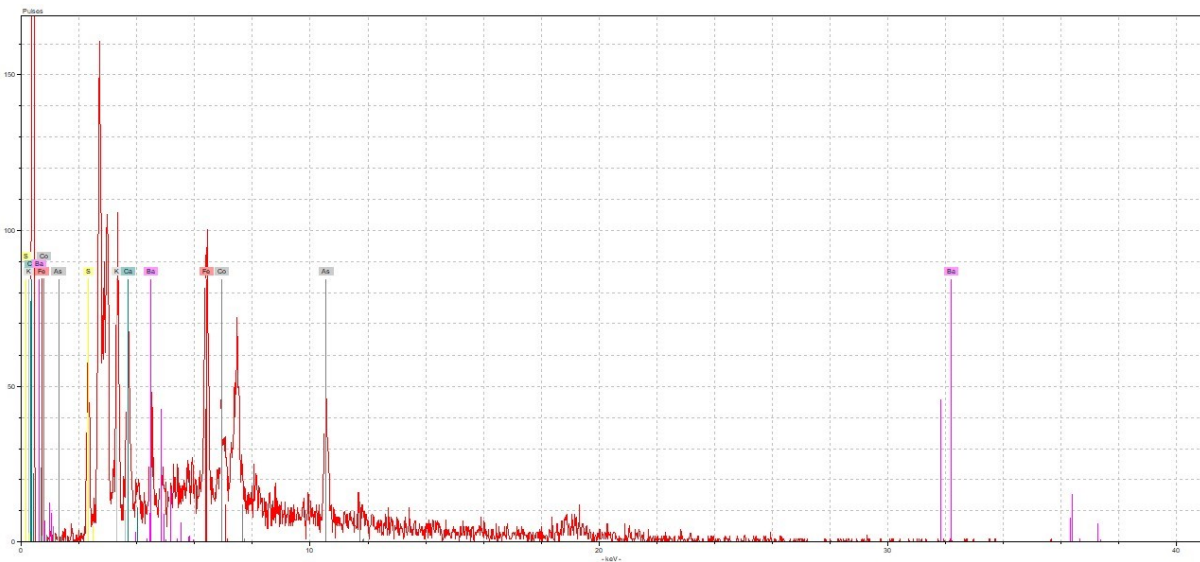


Figura 45 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Tylose® (TET), na parte da tinta e antes do envelhecimento.

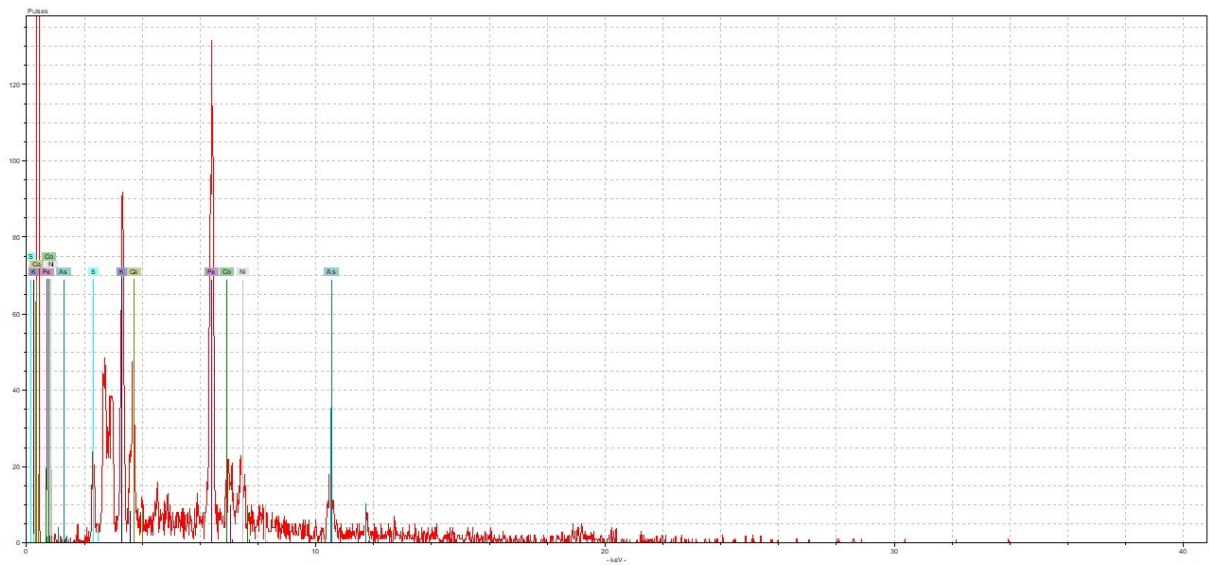


Figura 46 Espectro de μ -EDXRF da amostra do papel do século XIX com tinta envelhecida e Tylose® (TET), na parte da tinta e depois do envelhecimento.