



CATÓLICA  
ESCOLA DAS ARTES

---

PORTO

AS CARTAS PATENTES DA VENERÁVEL  
ORDEM TERCEIRA DE SÃO FRANCISCO DO  
PORTO: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS  
COMPONENTES E METODOLOGIA DE  
TRATAMENTO

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

*Camilla Ottati Motta Spinola Dias*

Porto  
Novembro 2020





CATÓLICA  
ESCOLA DAS ARTES

---

PORTO

AS CARTAS PATENTES DA VENERÁVEL  
ORDEM TERCEIRA DE SÃO FRANCISCO DO  
PORTO: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS  
COMPONENTES E METODOLOGIA DE  
TRATAMENTO

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

*Camilla Ottati Motta Spinola Dias*

Orientação:

Prof. Doutor Gonçalo de Vasconcelos e Sousa

Coorientação:

Dr.<sup>a</sup> Adriana Batista Ferreira

Porto  
Novembro 2020

*“ Escutar-se-ia longe, este meu grito.  
Afinal, neste lugar, até o silêncio faz eco.  
Se existe um sítio onde eu possa renascer é aqui  
onde o mais breve instante me sacia.  
Eu sou como a savana: ardo para viver. ”*

*Mia Couto*

## Agradecimentos

O meu primeiro e principal agradecimento não poderia deixar de ser ao Professor Gonçalo de Vasconcelos e Sousa, meu orientador, por ter me dado a oportunidade de intervencionar as cartas patentes com total confiança, me acompanhando e incentivando constantemente nesse percurso.

Em segundo lugar agradeço à Dr.<sup>a</sup> Adriana Batista Ferreira, minha coorientadora, que me orientou no tratamento das obras, compartilhando generosamente o vasto conhecimento que tem na área de documentos gráficos. Foi um privilégio poder debater ideias consigo.

Agradeço também ao Professor Nuno Camarneiro, pelo acompanhamento e orientação na parte analítica. Sempre disposto a ajudar e esclarecer minhas dúvidas.

Um agradecimento muito especial à Dr.<sup>a</sup> Carla Felizardo, à Cristina Basto e a Joana Guerreiro, pelo apoio e amizade em momentos cruciais, vocês foram meu maior incentivo para seguir em frente nos momentos difíceis.

Meu agradecimento a todas as pessoas que direta ou indiretamente estão a colaborar com esse trabalho, à Dr.<sup>a</sup> Maria Aguiar e ao Dr. Arlindo Silva, sempre presentes e prontos a ajudar.

À Ozana Hannesch, conservadora de documentos gráficos do Museu de Astronomia e Ciências Afins (RJ) e ao Professor Antonio da Costa, da UERJ, a ajuda de vocês foi fundamental para a realização dos testes microquímicos.

À Liamara Fanaia, conservadora e restauradora do Museu da República (RJ) por ter plantado essa semente.

Aos meus colegas de curso, laços de amizade que se formaram para muito além.

E por último mas não menos importante, o meu agradecimento à minha família. À minha avó Analia Motta, por me apresentar a essa profissão e me ajudar a descobrir minha vocação; ao meu avô Elsio Motta por me proporcionar crescer entre gravuras e arte; aos meus pais Ana e José que sempre me apoiaram e não mediram esforços para que eu chegasse até aqui. Pai, meu agradecimento especial a você por me fazer entender e amar a química. Ao meu irmão Gustavo sempre de mãos dadas comigo. Ao Rodrigo, Ceci, Minoua e Eva, pelo amor e paciência comigo durante esse tempo.

## **Resumo**

A preservação para a salvaguarda do património engloba muito mais que a conservação e o restauro dos objetos artísticos e históricos, ela vai muito além da manutenção desses bens, abrangendo desde o estudo aprofundado acerca dos materiais que constituem as obras até os cuidados preventivos, visando eliminar qualquer risco existente no ambiente envolvente que possa afetar a integridade desses bens, seja a curto, médio ou longo prazo.

Esta dissertação tem como objetivo a caracterização dos suportes das Cartas Patentes no que diz respeito à morfologia de suas fibras, aos tipo de polpa e seu processamento, à encolagem, às cargas e ao material gráfico, utilizando além dos testes visuais, testes microquímicos, exames sob fluorescência de ultra violeta, microscopia electrónica de varrimento (SEM EDS) e exames de espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Com o intuito de comparar a evolução dos materiais que constituem esses documentos, escolheu-se dois exemplares, um do século XVIII e o outro do século XIX, para estudarmos as diferenças da composição dos papéis no decorrer dos quase cem anos que separam as duas cartas patentes selecionadas para esse estudo.

Mais além, utilizar a informação extraída desse estudo, junto ao levantamento das patologias encontradas nos exemplares analisados, para assim, traçar e executar um plano de tratamento seguro, que utilize materiais eficazes, compatíveis, inertes e reversíveis, dentro do rigor técnico e científico que esse trabalho exige.

Finalmente, indicar qual a melhor forma de acondicionamento desses documentos, visando sua conservação preventiva, tanto no âmbito da reserva como em itinerância considerando que sua função enquanto documento histórico é estar apto às exposições e a apreciação e conhecimento público.

Palavras-chave: Alcalinidade, Branqueamento, Desacidificação, Documentos Gráficos, Testes Microquímicos, Tratamento Aquoso.

## **Abstract**

The preservation for the safeguarding of the heritage encompasses much more than the conservation and restoration of artistic and historical objects, it goes far beyond the maintenance of these assets, ranging from the in depth study of the materials that constitute the object to the preventive care, aiming to eliminate any existing risk in the surrounding environment that may effect the integrity of these assets, whether in the short, medium or long term.

This dissertation aims to characterize the supports of the Patent Letters by studying the morphology of its fibers, type of pulp and its processing, fillers, binders and graphic materials, using in addition to visuals test, the spot tests, exams under ultra violet fluorescence, scanning electron microscopy (SEM EDS) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR) exams.

In an attempt to understand the evolution of the materials that make up theses documents, two patents letters were chosen, one from the 18<sup>th</sup> century and the other from 19<sup>th</sup> century, to study the differences in the composition of the papers over the almost hundred years that separate these two selected letters for this study.

Furthermore, use the information extracted from this study, together with the survey of the pathologies found in the analysed objects, in order to design and execute a safe treatment plan, using effective, compatible, inert and reversible materials, within the technical and scientific rigor that this kind of job requires.

Finally, point which is the best way of storing theses documents, aiming at their preventive conservation, both within the scope of the storage and in roaming, considering that its function as a historical document is to be able to be exhibited to public appreciation and knowledge.

Keywords: Alkalinity, Bleaching, Deacidification, Graphic Documents, Spot Test, Washing.

## Índice:

Introdução.....	1
<b>1. Breves elementos sobre a história do papel.....</b>	<b>3</b>
<b>2. Estudo histórico e iconográfico.....</b>	<b>8</b>
2.1 A Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto (VOTSFP).....	8
2.2 As cartas patentes e as suas gravuras.....	10
2.3 Estudo iconográfico das gravuras.....	15
<b>3. Estudo e descrição dos materiais constituintes das Cartas Patentes.....</b>	<b>20</b>
3.1 Cartas Patentes selecionadas.....	20
3.2 Metodologia aplicada.....	22
3.3 Exames e análises utilizados.....	22
3.3.1 Documentação fotográfica.....	22
3.3.2 Exames visuais: (sob a luz normal e luz transmitida).....	23
3.3.3 Fotografia de fluorescência por ultravioleta.....	26
3.3.4 Exames de microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia ( <i>SEM- EDS</i> ).....	28
3.3.5 Testes microquímicos.....	28
3.3.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	30
<b>4. Apresentação e interpretação de resultados.....</b>	<b>32</b>
4.1 Exames visuais.....	32
4.2 Fotografia de fluorescência por ultravioleta.....	33
4.3 Microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia ( <i>SEM- EDS</i> ).....	36
4.4 Teste microquímicos.....	38
4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.6 Medições de pH.....	41
<b>5. Estado de conservação.....</b>	<b>43</b>
5.1 Avaliação do estado de conservação.....	43
5.2 Diagnóstico.....	43
<b>6. Critérios e definição da proposta de intervenção.....</b>	<b>47</b>
6.1 Considerações sobre os tratamentos aquosos em documentos gráficos.....	47
6.2 Proposta de intervenção.....	61
<b>7. Intervenção realizada.....</b>	<b>64</b>

7.1 Limpeza mecânica.....	64
7.2 Testes de solubilidade.....	65
7.3 Intervenção nos selos.....	66
7.4 Tratamentos Aquosos.....	67
7.5 Secagem e planificação.....	69
7.6 Reintegração do suporte.....	69
7.6.1 Consolidação parcial e preenchimento de pequenas lacunas.....	69
7.6.2 Reforço total e preenchimento do suporte.....	70
7.7 Execução e montagem de sistema de acondicionamento.....	72
<b>8. Acondicionamento.....</b>	<b>74</b>
<b>Conclusões.....</b>	<b>77</b>
<b>Fontes e Bibliografia.....</b>	<b>80</b>
<b>Apêndices.....</b>	<b>85</b>
<b>Apêndice 1: Exames e análises realizados.....</b>	<b>86</b>
A1.1 Documentação fotográfica: exames visuais.....	86
A1.2 Fotografia de fluorescência por ultra violeta.....	94
A1.3 Exames SEM-EDS.....	97
A1.4 Testes microquímicos.....	100
<b>Apêndice 2: Intervenção realizada.....</b>	<b>101</b>
A2.1 Limpeza mecânica.....	101
A2.2 Testes de solubilidade e medição do pH.....	104
A2.3 Intervenção nos selos.....	105
A2.4 Tratamentos aquosos.....	106
A2.5 Reintegração do suporte.....	113
<b>Apêndice 3: Comparação fotográfica de antes e depois dos tratamento....</b>	<b>117</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>120</b>
<b>Índice de tabelas.....</b>	<b>123</b>

## Introdução

As cartas patentes são um tipo de documento em forma de carta aberta, entregue por um monarca, governo ou clérigo, que garante um direito, um título ou um *status* a uma pessoa ou entidade, que para além de um documento histórico, testemunho de uma época e de seus valores, ainda trazem belas gravuras impressas a partir de uma matriz em chapa de metal, onde se utilizou técnicas como o talhe doce, com recurso ao buril e à água forte, algumas assinadas por importantes gravadores da época.

Aos finais do século XIX, com o grande aumento da demanda de papéis e a escassez das fibras de celulose advindas do algodão e do linho, começou-se a fabricar papéis a partir da polpa da madeira, a consequência disso é que além da celulose, a hemicelulose e a lenhina, passaram a ser os principais constituintes desse suporte e com isso problemas de acidez e oxidação passaram a ser a maior preocupação na conservação dessa tipologia. A encolagem adicionada à polpa durante a sua fabricação, também tem um papel muito relevante para a conservação, uma vez que influencia diretamente na absorção das tintas e da água pelo suporte. É notório, que desde então, o processo de fabrico de papéis evoluiu muito, tanto no que tange às fontes das fibras de celulose, como nos componentes adicionados ao processo, produzindo assim, papéis de melhor qualidade.

Os documentos gráficos possuem uma natureza muito heterogenia no que diz respeito a sua composição. Podem apresentar diferenças com relação a origem das fibras utilizadas para fazer a pasta, ao processo de separação e cozimento dessas fibras, às cargas, às encolagens, ao branqueamento, e os resultados serão papéis com características físico-químicas muito distintas e consequentemente sujeitos a distintas etapas de intervenção.

As Cartas Patentes por sua vez, sustentam diferentes materiais de registo em um mesmo suporte, nomeadamente: a tipografia, manuscritos, gravuras e selos de papel.

Essa imensa diversidade tanto do suporte como dos materiais de registo, reforçada pelo fato de haver no arquivo da Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, exemplares desses diplomas emitidos entre os séculos XVIII e XIX, despertou nossa curiosidade para um estudo mais aprofundado, comparando as componentes que caracterizam tanto o suporte como os materiais gráficos constantes dele, que podem ser relacionados com a linha do tempo histórica da produção de papel e os componentes que foram sendo introduzidos no processo durante esse percurso. Acreditamos que ao adquirir uma melhor compreensão sobre o objeto, podemos em seguida, explorar esse conhecimento com vistas a sua preservação e a sua transmissão ao futuro.

O estudo segue com a avaliação dos tratamentos curativos e conservativos mais indicados na literatura científica sobre documentos gráficos e suas patologias, que comunguem com os materiais encontrados nas análises e exames propostos nessa pesquisa.

Dessa forma, pretendemos eleger qual a melhor abordagem para o tratamento desse tipo de documento a partir de uma análise técnica a cerca da composição do suporte, garantindo assim um tratamento com materiais compatíveis, que respeitem o original. Sem perder de vista a realidade diária de um centro de restauro, no intuito de que ao final, essa pesquisa constitua um documento de consulta para utilização em oficinas de restauro e conservação de documentos gráficos.

No âmbito da intervenção, daremos especial atenção aos tratamentos aquosos, avaliando quais métodos e produtos químicos serão mais indicados para a estabilização e tratamento desses documentos.

Finalmente, após o tratamento curativo das duas cartas patentes, vamos propor uma forma simples de acondicionamento desses documentos na reserva da Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, para assegurar a longevidade desses documentos.

## 1. Breves elementos sobre a história do papel

Conhecemos como papel, a matéria de suporte para a escrita, desenho e impressões, com uma forma laminar que resulta da deposição desordenada das várias fibras contidas numa suspensão líquida sobre uma rede, deixando passar o líquido e retendo somente as fibras molhadas que após secas e prensadas tomam o aspeto que conhecemos<sup>1</sup>.

Normalmente, essas fibras são compostas por celulose, mas também podem ser compostas por polímeros sintéticos, lã, metais... O líquido utilizado é água; abundante e de baixo custo, a água possui características químicas únicas de interação com as fibras, inchando-as durante o processo da formação da folha e unindo-as durante a secagem, o que atribui força e resistência mecânica ao suporte.

O conhecimento da técnica de fazer papel aliada à sua funcionalidade levou ao acréscimo de uma etapa importante no processo: a encolagem ou impermeabilização. A encolagem, tem sobretudo, a função de impermeabilizar o papel através da aplicação de uma camada de cola, que pode ser feita a base de amido ou de gelatina, a quantidade de encolagem aplicada pode variar de acordo com o uso a que se destina o suporte, chegando até ao papel mata-borrão que não possui encolagem alguma<sup>2</sup>.

O processo da encolagem faz com que as fibras embebidas na cola aplicada, permaneçam entrelaçadas de forma mais permanente e a superfície da folha fique mais uniforme.

Antes da técnica de manufatura do papel se estabelecer pelo mundo, outros materiais foram utilizados como: tabuletas de argila assada e pergaminhos no Oriente, folhas de papiro no vale do Rio Nilo, pergaminho na Europa, tecidos ou tiras de madeira e bambu na China e folhas de cascas maceradas na Oceânia, na África e nas Américas<sup>3</sup>.

A China já dominava a técnica da produção de papel, desde antes da era cristã, embora os créditos desta invenção por *Ts'ai Lun* datam de 105 DC e descrevem a manufatura de folhas de papel a partir de cascas de madeira macerada, cânhamo, trapos velhos e redes de pesca<sup>4</sup>.

Através das rotas comerciais da época, nomeadamente a rota da seda, houve uma rápida difusão desse ofício, chegando ao Japão em 610 DC, onde a técnica primou pela utilização de

---

<sup>1</sup> Browning, B. (1970) - The Nature of Paper. *The Library Quarterly: Information, Community, Policy*. Chicago: University of Chicago, v.40, p.17.

<sup>2</sup> Spinelli Júnior, J. (1997) - *A conservação de acervos bibliográficos & documentais*. Rio de Janeiro, Fundação Biblioteca Nacional, p.14.

<sup>3</sup> Browning, B. (1970) - The Nature of Paper. *The Library Quarterly: Information, Community, Policy*. Chicago: University of Chicago, v.40, p.18.

<sup>4</sup> Hunter, D. (1947) - *Papermaking: The history and technique of an ancient craft*. New York, Alfred A. Knopf, p.50.

fibras da amoreira. Em 751 DC, esse conhecimento chega a Bagdad, pelas mãos dos próprios chineses que após perderem a guerra pela conquista de Samarcanda aos árabes, entregam o segredo da tecnologia de fabricação do papel. De Bagdad, o conhecimento se espalha pela Turquia, Pérsia e Síria<sup>5</sup>.

No século XII, com a conquista da Espanha pelos Mouros, o papel chega a Europa. Em 1268 surge a fábrica de papéis *Fabriano*, na Itália. No século XIV chega a França e a Alemanha; e a Holanda e Inglaterra no século XV.

Os primeiros fabricantes de papel europeus maceravam trapos de algodão, de linho e de cânhamo para obterem as fibras necessárias à sua manufatura e ao invés de usar os tradicionais moldes de bambu como os orientais, utilizavam fios metálicos presos a um bastidor de madeira. O papel feito dessa forma quando observado à luz transmitida, apresenta uma superfície composta por linha horizontais ininterruptas, que receberam o nome de vergaturas, atravessadas por linhas verticais chamadas pontusais. Esse tipo de estrutura foi utilizado durante séculos na produção da maioria dos papéis para livros, desenhos, gravuras e documentos, na Europa.

Com o domínio da técnica de manufatura do papel, os fabricantes passaram a identificar seus produtos através de marcas de água registadas na própria folha de papel durante a sua confecção, utilizando para isso nomes, insígnias ou mesmo algum desenho em especial. Essas marcas d'água eram feitas a partir do modelo que se desejava registrar, através da aplicação de um arame fino preso por cima da malha do molde da folha de papel.

No cenário europeu o processo de fabrico do papel sofreu algumas modificações, privilegiou-se o uso do linho e do algodão recuperados de roupas velhas como matéria prima, passando a obter papéis com fibras mais curtas. O hábito europeu de escrever com penas rígidas e tintas aquosas, revelou também a necessidade de tornar o papel menos absorvente e para isso utilizou-se a encolagem, isto é, mergulhava-se a folha pronta num tanque com gelatina preparada a partir de uma mistura de pele e ossos de animais<sup>6</sup>.

Esse tipo de encolagem tornava o papel mais duro, impróprio para a impressão manual de blocos como faziam os chineses e foi nesse contexto que Gutenberg concebeu a prensa mecanizada, capaz de aplicar força aos blocos tintados nomeadamente a impressão com tipos móveis<sup>7</sup>.

---

<sup>5</sup>Aredes, D. (2014) - *A evolução do papel e suas formas de conservação*. Rio Grande de Sul: [s.n.]. Monografia apresentada ao curso de pós-graduação especialização lato-sensu gestão em arquivos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), p.28.

<sup>6</sup> IDEM, *Ibidem*, p.29.

<sup>7</sup> Vd., a este propósito, Santos, A. (2012) - Gutenberg: a era da imprensa. *Percepções*. Santa Catarina: UNIARP, v.1, pp.15-23.

Assim, o papel se consolidou como principal suporte de escrita durante os séculos XV e XVI. A invenção de Gutenberg permitiu a produção e reprodução de livros numa escala nunca antes imaginada e dessa forma também contribuiu para que o preço do papel se tornasse mais barato, à medida que se viu aumentar a sua demanda.

Com vistas a suprir esse aumento da demanda, surge no século XVII a pilha holandesa<sup>8</sup>, uma máquina que servia para cortar e macerar os trapos com um tratamento semi mecânico. Essa máquina desintegrava os trapos em velocidade muito superior aos martelos dos moinhos tradicionais, isso possibilitava fazer em quatro a cinco horas a mesma quantidade de pasta que um moinho tardava 24 horas a fazer. A máquina holandesa se mostrou muito eficaz e sua propagação foi rápida, embora este tipo de maceração tenha reduzido a dimensão das fibras, chegando à atualidade sem sofrer modificações significativas no seu funcionamento<sup>9</sup>.

A pilha holandesa, incrementou a produção de papel e acabou por acionar uma mudança no tipo de material utilizado para as encolagens. Surge então a colofónia, um novo material em substituição ao líquido gelatinoso de origem animal anteriormente utilizado. A colofónia é uma resina extraída de árvores, como por exemplo os pinheiros.

Inicialmente, juntava-se à colofónia, sulfato de potássio e alumínio que mais tarde foi substituído pelo sulfato de alumínio, popularmente conhecido como alúmen.

O elemento alúmen, segundo a literatura especializada, aparentemente tinha três funções específicas: estabilizar a viscosidade em várias proporções, inibir a formação e crescimento de fungos e bactérias e conferir maior resistência ao papel quanto a penetração das tintas<sup>10</sup>.

Esse composto de alúmen-resina foi amplamente utilizado pelos fabricantes de papel, porém com efeitos desastrosos no âmbito da sua conservação, uma vez que propicia o processo de acidez no papel resultando na diminuição de sua longevidade.

Outro fator desastroso, em termos de conservação, na história do papel, foi quando em 1774, começou-se a utilizar o cloro como agente branqueador durante a sua confecção. O cloro, em contato com a celulose, acelera o processo de oxidação que terá como consequência a redução da sua resistência e durabilidade<sup>11</sup>.

---

<sup>8</sup> Mendes, J. (2013) - *Estudos do Património – Museus e Educação*. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, p.2.

<sup>9</sup> Fritoli, C.L. [et al.] (2016) - História do papel: Panorama evolutivo das técnicas de produção e implicações para a sua preservação. *Revista Ibero-Americana de ciência da informação*. Brasília, Universidade de Brasília, v. 9, pp. 480-490.

<sup>10</sup> Spinelli Júnior, J. (1997) - *A conservação de acervos bibliográficos & documentais*. Rio de Janeiro, Fundação Biblioteca Nacional, p.16.

<sup>11</sup> IDEM, *Ibidem*, p.16.

A revolução industrial (1760-1840) surge como um marco na mecanização desta manufatura. Diante do aumento da produção de papel, o abastecimento de trapos tornou-se inferior a demanda exigida, iniciou-se então a busca por outras matérias primas em substituição aos trapos de linho e algodão, por volta de 1800 aparecem os primeiros papéis feitos a partir de fibras de celulose da madeira.

Utilizar a celulose a partir da madeira, significou um grande progresso na produção de papel, muito embora em pouco tempo se tenha identificado que as fibras da polpa de madeira além de muito curtas, também retinham grande quantidade de substância resinosa, nomeadamente a lenhina (substância que une as fibras da celulose).

Quando se iniciou a produção mecânica da pasta de papel, a madeira era tratada por um processo mecânico que tem como consequência a redução do comprimento das fibras. Já a polpa submetida ao processo químico, tem a lenhina eliminada, mantendo as fibras unidas<sup>12</sup>.

A lenhina, para além da dificuldade em ser eliminada no processo de fabricação do papel, ainda favorece a sua acidificação, deixando-o com um aspecto amarelado e quebradiço<sup>13</sup>.

Hoje em dia, o processo para obtenção da polpa de celulose passou a ser um processo químico que consiste em limpar e descascar a matéria prima (truncos ou talos herbáceos) e tritura-la mecanicamente utilizando máquinas com lâminas múltiplas, seguindo-se a separação química da lenhina.

Basicamente, são três os processos para a separação da lenhina<sup>14</sup>:

- Como resíduo, onde a lenhina é removida como resíduo da hidrólise ácida para remoção dos polissacarídeos.
- Como derivado dos reagentes ao qual o vegetal foi submetido para se obter produtos solúveis separados.
- Como extrativo, efetuando a extração da lenhina com solventes orgânicos. Após retirar a lenhina, o produto será lavado, depurado e embranquecido.

---

<sup>12</sup> Klock, U.; [et al.] (2013) - *Manual didático polpa e papel*. Paraná: [s. n.]. Manual desenvolvido para servir de apoio aos estudantes da disciplina de polpa e papel do departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, p. 8.

<sup>13</sup> Spinelli Júnior, J. (1997) - *A conservação de acervos bibliográficos & documentais*. Rio de Janeiro, Fundação Biblioteca Nacional, pp.16 -17.

<sup>14</sup> Vd. Komura, R. (2015) - *Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica*. Guaratinguetá: [s. n.]. Trabalho de graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, p.23.

Cabe aqui, citar um quarto processo chamado de polpação Kraft que resumidamente, consiste em atuar sobre a madeira com uma combinação de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, para dissolução da lenhina e liberação das fibras<sup>15</sup>.

Dependendo do tipo de árvore de onde se retirou a polpa de celulose e também da forma como ela foi batida, obtém-se a celulose de fibra curta ou de fibra longa, a primeira confere ao papel mais absorção e a segunda mais resistência.

A produção de documentos e desenhos em papel na atualidade, pode lançar mão dessa vantagem de escolher um suporte de alta qualidade, o que era impossível no passado, esse fato ressalta a importância de se pesquisar e identificar qual a maneira de manufatura dos documentos gráficos antigos e quais elementos foram acrescentados ao suporte durante seu processo de confecção, com a finalidade de melhor preservá-los.

Com quase 2000 anos de existência, o papel tem sido o grande portador da nossa cultura, língua, ciência e religião; durante séculos, o conhecimento foi passado através da utilização desse suporte tão precioso ao tempo e de tamanha importância, que chega a ser difícil imaginar uma sociedade sem ele<sup>16</sup>.

Chegamos ao séc. XXI, veio a revolução digital e com ela nossa dependência do papel foi drasticamente diminuída. Vivemos a era dos *Smartphones*, *tablets*, livros digitais..., mas ainda assim, o papel continua sendo um dos mais duráveis portadores de dados que existe até hoje.

---

<sup>15</sup> Vd. Komura, R. (2015) - *Ob. Cit.*, p.25.

<sup>16</sup> Browning, B. (1970) - *The Nature of Paper. The Library Quarterly: Information, Community, Policy*. Chicago: University of Chicago, v.40, pp. 18-38.

## **2. Estudo histórico e iconográfico**

### **2.1 A Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto (VOTSFP).**

O registo da instalação dos frades franciscanos nas cidades portuguesas de Lisboa, Santarém e Porto deu-se praticamente de forma simultânea por volta de 1223<sup>17</sup>.

A Igreja de S. Francisco do Porto, teve sua construção iniciada em 1244 e prolongou-se ao longo do século XIII, inicialmente era uma igreja modesta, entretanto, no reinado de D. Fernando, coincidentemente no mesmo ano de sua morte em 1383, teve início a construção do novo templo monumental que hoje conhecemos, a reforma durou até os primeiros anos do século XV e efectuou-se uma considerável ampliação do edifício anterior, resultando assim numa igreja de três naves e cinco tramos, transepto saliente e profusamente iluminado e cabeceira tripartida, com a capela-mor mais profunda e cintada por grossos contrafortes<sup>18</sup>, a planta que o edifício apresenta está tipicamente inserida no modelo que se praticava nas igrejas góticas da época.

Na época barroca houve uma importante campanha realizada na Igreja do Convento de São Francisco do Porto e passou a ser conhecida como a Igreja forrada a ouro. Os principais retábulos de talha dourada foram construídos no início do século XVIII, sendo a mesma classificada como monumento nacional em 1910 e nomeada como património mundial pela Unesco em 1996.

A VOTSFP possui e administra um importante património integrado constituído pela Igreja do Convento de São Francisco, Igreja dos Terceiros e Museu de São Francisco, o qual abriga um importante acervo de bens móveis integrados em seus espaços, compostos pela Casa do Despacho, pelas Catacumbas e pelos diversos espaços de exposição.

Cabe aqui ressaltar a exposição permanente que se encontra na Sala do Tesouro, com exemplares de documentos históricos que testemunham o percurso dessa importante Ordem e trazem a apreciação do público, belíssimos exemplares de cartas patentes.

Esse património edificado veio ao longo dos séculos, passando por obras para adequar suas estruturas às suas necessidades e funções, sempre com o intuito maior de criar melhores condições para a realização do trabalho dos franciscanos.

Com o cuidado constante de tornar seus edifícios uma referência da arte da cidade do Porto e visando a melhoria de suas práticas religiosas, suas necessidades administrativas, o auxílio aos doentes, o sepultamento dos irmãos e finalmente a educação escolar, a VOTSFP construiu esse

---

<sup>17</sup> Matos, C. (2012) - *Estudo e tratamento de conservação e restauro da escultura de madeira dourada e policromada de S. João Batista da igreja de S. Francisco do Porto*. Porto: [s. n.]. Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro apresentada na Universidade Católica do Porto, p.16.

<sup>18</sup> IDEM, *Ibidem*, p.16.

património de tanta relevância para a cidade<sup>19</sup>.

De acordo com o artigo 1º do Capítulo I do seu estatuto, a VOTSP é uma instituição católica, sem fins lucrativos, que para além dos objetivos inerentes à sua natureza de instituição de beneficência e piedade, presta serviços de cuidados de saúde e auxílio aos irmãos na invalidez.

“A humanidade, através do respeito pelos direitos humanos e pelo bem estar da pessoa, estimulando a confiança e a segurança na qualidade dos serviços prestados; a cultura, radicada na constante difusão do conhecimento, da arte e da história; e a responsabilidade social, através da contribuição para o pleno exercício da cidadania, fortalecendo o desenvolvimento consciente da sociedade”<sup>20</sup> são as diretrizes que norteiam as atividades da VOTSF, há quase quatro séculos.

Essa forma exigente e responsável de conduta que encontramos nos estatutos atuais da VOTSP, reflete a mesma conduta de há mais de 300 anos atrás, quando se solucionou a questão da salvaguarda dos direitos de seus irmãos, em qualquer localidade que estivessem, através da emissão das Cartas Patentes.

Os benefícios espirituais e materiais concedidos pelas ordens terceiras seculares constituíam um motivo mais que relevante para querer fazer parte de qualquer ordem terceira. Muitos novos membros eram atraídos pelo fato das irmandades e ordens terceiras desempenharem um importante papel tanto na assistência da alma como do corpo. Entre essas práticas estava incluído os sufrágios, orações, preces, que ajudavam no âmbito da salvação da alma e ao bom morrer, mas também para a salvação do corpo. Aos irmãos eram concedidos benefícios espirituais que incluíam missas rezadas pelas almas dos fiéis defuntos, a constituição de altares privilegiados, acompanhamento dos irmãos à sepultura, a imposição do hábito e a valorização da mortalha fornecida gratuitamente aos irmãos pobres. Também eram concedidos benefícios materiais, como atribuições de esmolas aos irmãos caídos em pobreza ou a assistência hospitalar destinada exclusivamente aos membros da ordem, apesar de nem todas as ordens terceiras possuírem hospital<sup>21</sup>.

Eram as cartas patentes que atestavam a pertença à instituição terciária franciscana e que garantiam a assistência em qualquer outra ordem terceira, uma vez que funcionavam como

---

<sup>19</sup> Alves, Natália M. F.; Alves, Joaquim J. B. F. (2016) - *O Convento e a Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto*. Porto: Edições Afrontamento, p.136.

<sup>20</sup> Estatuto da Venerável Ordem Terceira de S. Francisco da Cidade do Porto *In* <http://ordensaofrancisco.pt/instituicao/> (Consultado em 04 de abril de 2020, 16h).

<sup>21</sup> Lopes, M. A. (2000) - *Pobreza, Assistência e Controlo Social em Coimbra (1750-1850)*. Viseu: Palimage Editores, pp.62-65.

elemento de identificação de alta relevância numa sociedade carente de assistência social.<sup>22</sup>

Ter acesso ao benefício de acompanhamento na morte, sufrágios e indulgências assim como tratamento hospitalar e apoio na velhice constituíam fortes atrativos para algumas classes da população.

Contrariamente às Casas das Misericórdias, as ordens terceiras não só não tinham um número *clausus* como admitiam a participação de mulheres, embora impusessem em simultâneo condições de admissibilidade, o que lhes dava reconhecimento social<sup>23</sup>.

## 2.2 As Cartas Patentes e suas gravuras

As cartas patentes são um tipo de diploma que foi amplamente utilizado por irmandades religiosas congêneres<sup>24</sup> e embora divergissem no conteúdo, na ornamentação e nas gravuras, mantinham um mesmo modelo em comum. As cartas sustentam uma rica e diversificada componente gráfica, que nos permite avaliar a evolução da vertente criativa dessa tipologia documental.

A construção gráfica evidenciada nesses diplomas, parte da necessária articulação entre a impressão do texto e da imagem e são constituídas, de uma maneira geral, por uma gravura estampada ao topo, letra inicial gravada, geralmente a letra “F” de frei e cercadura tipográfica ornamental, alguns exemplares recebem ainda a sua própria moldura decorativa em tipografia destacando o texto.

No caso desses 02 exemplares estudados, o processo abrange duas operações distintas e complementares: a primeira tipográfica, ao longo da qual se imprimem os caracteres e a cercadura, e uma segunda onde se estampa a gravura do topo e a letra inicial nas folhas previamente tipografadas. Essa última etapa exigia muita perícia na execução visto que o espaço tinha que ser calculado com rigor e qualquer desvio poderia inutilizar a folha em impressão<sup>25</sup>.

A gravura da carta patente datada de 1779 está assinada e é de autoria de António Debrie (1747-1805), filho de Guilherme Francisco Lourenço Debrie, burilista pertencente ao contingente de gravadores contratados pela coroa portuguesa no período de D. João V, o artista/gravador António, se distingue do pai pois assina somente Debrie e sobretudo pela

---

<sup>22</sup> Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, pp.7-8.

<sup>23</sup> Lopes, M. A. (2000) - *Pobreza, Assistência e Controlo Social em Coimbra (1750-1850)*. Viseu: Palimage Editores, pp.62-72.

<sup>24</sup> Faria, M. F. (2015) - A Gravura nas Cartas Patentes do Arquivo da Ordem Terceira de São Francisco do Porto. In Sousa, G., ed. (2015). *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, pp.19-26.

<sup>25</sup> Vd. IDEM, *Ibidem*, p.20.

diferença de qualidade do seu buril, bastante mais rudimentar<sup>26</sup> (Fig. 1).

Já a carta patente com data de 1862 está assinada por outro artista chamado A. Santos, abridor de registos do período final de Setecentos na cidade do Porto, identificado pela assinatura Santos F. Porto (Fig. 2).



Fig.1 – Gravura assinada por Debrie. (Foto da autora)



Fig.2 – Gravura assinada por Santos. (Foto da autora)

Esses artistas eram conhecidos por utilizar na confecção de suas gravuras a técnica do talho doce, com recurso ao buril e a água forte, por vezes combinadas<sup>27</sup>.

<sup>26</sup> Faria, M. F. (2015) - A Gravura nas Cartas Patentes do Arquivo da Ordem Terceira de São Francisco do Porto. In Sousa, G., ed. (2015). *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, p.21.

<sup>27</sup> Faria, M. F. (2015) - A Gravura nas Cartas Patentes do Arquivo da Ordem Terceira de São Francisco do Porto. In Sousa, G., ed. (2015). *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, p.19.

O talho doce ou calcografia é o processo de gravura em côncavo sobre metal onde o depósito de tinta para impressão é feito dentro dos sulcos gravados e não sobre a superfície da matriz, como no caso da xilogravura. As ferramentas mais comuns usadas para gravar uma imagem na matriz são a ponta seca e o buril.

As técnicas de gravura em metal estão relacionadas as formas ou ferramentas mais comuns usadas para gravar uma imagem na matriz: ponta seca, buril (ferramenta em aço com ponta cortante em V), *Roulette* (permite um traçado regular como de um lápis grafite) e *Berceaux* ou brunidor e raspador que são os instrumentos utilizados na técnica denominada maneira negra. Até o século XVIII, eram 5 os principais procedimentos da gravura em metal: à buril, à ponta seca, à água forte, à água tinta e à maneira negra.

Trata-se de uma técnica de gravação onde se processa a placa com diversos insumos que possibilitam o banho de morsura (técnica de corrosão) em ácidos e/ou bases, combinados ou não com técnicas diretas (água forte, água tinta, verniz bola entre outros) através da realização de fendas, sulcos ou gravado sobre uma placa de metal, geralmente cobre.

As ferramentas básicas e os materiais utilizados para o entalhe das gravuras, não mudaram muito ao longo do tempo, as diferenças entre o buril utilizado no século XV e o do século XXI são pequenas, e a impressão das chapas ainda é feita em papel com tinta, usando um tipo semelhante de prensa de rolos que foi inventada no século XV.

De fato, muitas variações foram introduzidas no processo de impressão em entalhe ao longo dos séculos, mas sempre com vistas a mesma técnica, às vezes na tentativa de aumentar a eficiência técnica ou para incrementar um conceito artístico diferente. Essas variações, por sua vez promoveram a separação entre a gravura artística e a indústria gráfica no século XIX.

O processo de gravação de uma gravura em metal, pressupõe que o criador terá que tomar uma série de decisões no percurso, a fim de unir material e conceito<sup>28</sup>.

A impressão é feita preenchendo as ranhuras ou linhas gravadas com tinta, limpando a superfície da placa de metal e transferindo a tinta restante nas ranhuras para um suporte flexível. Essa impressão, geralmente é feita em papel, que quando húmido, se molda facilmente às ranhuras facilitando a captação da tinta. A ferramenta usada para fazer o desenho deve arranhar a placa deixando rebarbas nos dois lados.

O papel foi introduzido na Europa no século XII e rapidamente se tornou disponível em grandes quantidades e bons preços, substituindo o pergaminho, houve uma correlação direta

---

<sup>28</sup> Stijnman, A. (2012) - *A History of Engraving and Etching Techniques - Developments of Manual Intaglio Printmaking Processes, 1400-2000*. Amsterdam: Archetype Publications, pp. 23-43.

entre o início da gravura de entalhe e a disponibilidade de papel a preços significativamente inferiores aos do pergaminho<sup>29</sup>.

As chapas podem ser feitas de ouro, prata, cobre, ferro, chumbo, estanho e mercúrio, mas o cobre e algumas vezes o latão são os mais utilizados. O cobre puro é denso, homogêneo e resistente, o que o torna adequado para a gravação, seu desgaste só será notado após as cem primeiras impressões, porém nunca foi barato, e por isso, muitas vezes a placa era utilizada em ambos os lados. Uma opção mais barata ao cobre é o latão que basicamente é composto 70% cobre e 30% zinco<sup>30</sup>.

Quando um desenho é feito com um pigmento aglutinado em óleo, sobre uma superfície lisa e não absorvente e um papel é pressionado sobre essa superfície, a tinta irá migrar e aderir ao papel, esse é o princípio básico da gravura<sup>31</sup>. O meio de impressão, ou tinta, comumente usado para impressão de gravuras em entalhe é uma mistura de um aglutinante, óleo processado ou verniz e um pigmento em pó<sup>32</sup>.

As duas técnicas associadas, identificadas nas gravuras das cartas patentes em estudos, estão muito bem explicadas no livro “*Techniques et matériaux des arts*”<sup>33</sup> :

O buril é um instrumento normalmente utilizado por ourives, com ponta de aço ou outro material igualmente duro usado para entalhar a chapa de metal onde será gravada a imagem. As ranhuras cavadas no cobre serão preenchidas com tinta e corresponderão às linhas do desenho e as áreas pretas no papel. O bico da ferramenta é muito afiado, corta a placa e produz um talhe triangular elevando uma rebarba de metal de cada lado, que geralmente é removida antes da impressão. O buril produz linhas finas e precisas e se obtém volume no desenho pela aproximação, mais ou menos rigorosa de pequenas linhas paralelas ou cruzadas. Existe também alguma dificuldade para desenhar linhas curvas, uma vez que a ponta do buril fica presa na chapa, sendo necessário girar a placa sobre uma almofada de couro para fazer as curvas. O papel utilizado deve ser suave e maleável para poder penetrar nas finas linhas talhadas, por essa razão costuma-se humedecer o papel antes de passá-lo na prensa<sup>34</sup>.

Essa técnica de calcografia surgiu na Alemanha e foi difundida pela Europa a partir de 1430. Como exemplo de artista que utilizou essa técnica podemos citar: Albrecht Dürer e Andrea Mantegna.

---

<sup>29</sup> Ivins Jr., W. M. (1943) - *How prints look*. New York: The Metropolitan Museum of art, pp.95-98.

<sup>30</sup> Vd. IDEM, *Ibidem*, pp. 95-98.

<sup>31</sup> Stijnman, A. (2012) - *A History of Engraving and Etching Techniques -Developments of Manual Intaglio Printmaking Processes, 1400 –2000*. Amsterdam, Archetype Publications, pp. 23-43.

<sup>32</sup> Vd. IDEM, *Ibidem*, pp.23-43.

<sup>33</sup> Fuga, A. (2005) - *Techniques et matériaux des arts*. [S. l.], Hazan, pp.62-64.

<sup>34</sup> Vd. IDEM, *Ibidem*, pp.62-64.

A água forte é uma técnica de gravação que utiliza substâncias corrosivas. Na gravação, a placa de cobre é coberta com uma fina camada de verniz resistente aos ácidos, composta de cera, betume e massa de calafetar (mástique). Desenha-se as linhas com uma ponta de metal, que corta o verniz, deixando exposta a placa, que em seguida é imersa em um mordente líquido, geralmente uma parte de ácido nítrico para quatro partes de água.

O líquido penetra nas ranhuras e corrói o metal no contorno do desenho, dependendo do efeito que o gravador busca, pode-se utilizar outros ácidos e em diferentes concentrações para se obter, linhas mais ou menos marcadas que vão desde a coloração cinza até o negro profundo. Em seguida, retira-se o verniz, coloca-se tinta na placa e prensa para efetuar a gravação no papel<sup>35</sup>.

A água forte é uma técnica com vastas possibilidades de expressão, o artista grava no verniz e não diretamente na chapa de metal, o que permite que as linhas do desenho sejam infinitamente mais flexíveis e livres do que as traçadas com buril ou com a ponta seca, já que não é restrita pela dureza da chapa de metal e assim pode se mover em todas as direções, o desenho fica muito semelhante a um desenho feito a bico de pena.

A água forte foi muito difundida pela Europa a partir da segunda metade do século XV e foi utilizada por grandes artistas como: Albrecht Dürer, Rembrandt, Piranèse, Van Dyck, Goya, Manet, Degas entre outros.

Completando o estudo das gravuras das duas cartas patentes, identificamos que ambas apresentam caracteres impressos em tipografia sendo que a carta que tem a gravura assinada por Santos, também possui a cercadura tipográfica ornamental. As gravuras que encabeçam os diplomas e a letra “F” que inicia o texto da carta que traz a gravura assinada por Debrie, foram gravadas a partir da técnica de gravuras com matriz em chapa de metal e impressas no papel previamente tipografado, as marcas das matrizes das chapas de metal, utilizadas na gravação das gravuras, são claramente visíveis em torno das imagens, o que permite a identificação da técnica; ambas as gravuras utilizaram a técnica do talho doce, com recurso ao buril e a água forte combinados (Fig.3).

---

<sup>35</sup> Fuga, A. (2005) - *Techniques et matériaux des arts*. [S. l.], Hazan, p.63.



Fig.3 - A esquerda carta com gravura assinada por Debrie e a direita carta com gravura assinada por Santos.

(Fotos da autora)

### 2.3 Estudo iconográfico

A Iconografia Franciscana vai muito além da figura de São Francisco de Assis, e foi representada de diferentes formas artísticas ao longo dos anos. Na literatura, S. Francisco foi descrito como “...um jogral que canta o que lhe acontece e o que nele se passa e o que acontece e se passa com os seus. Ele vive no acontecimento. Na plenitude dos tempos. Na terra dos vivos. Na Bênção<sup>36</sup>”. São Francisco de Assis (1189 - 1226), juntamente com Santa Clara de Assis (1194 - 1325) e Santo António de Pádua (1191 - 1231) estão entre as figuras de santidades mais representadas e repetidas na história da arte<sup>37</sup>.

S. Francisco de Assis foi canonizado, em 16 de julho de 1228, pelo Papa Gregório IX, pouco menos de 2 anos depois de sua morte, em outubro de 1226. Esta rápida canonização contribuiu para que sua fama crescesse ainda mais, fama que já existia em vida, confirmada pela grande quantidade de discípulos que o seguiam. Sua capacidade de impressionar pela realização de seus milagres e prodígios e sua incansável devoção colaboraram igualmente para sua vasta

<sup>36</sup> Cf. Guerra, J. (1985) - *San Francisco de Asís - Escritos, Biografias, Documentos de la época*. Madrid: Biblioteca de autores cristianos, p.5.

<sup>37</sup> Teixeira, V. (2015) - A Iconografia Franciscana. In Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, p.10.

popularidade.

Sua fama continuou a crescer substancialmente nos séculos XIII e XIV, uma vez que a sua postura humilde, seu voto de pobreza, seu despojamento, sua harmonia com a natureza e sua imitação de Cristo o deixavam cada vez mais popular e fazia com que o povo se identificasse com ele<sup>38</sup>, episódios como o beijo ao leproso, as mortificações, a degradação física, foram incansavelmente representados em imagens e difundidos pela história da arte. Sua simpatia e acessibilidade, moldaram sua figura.

São Francisco de Assis foi amplamente representado por diversos artistas e suas imagens espalhadas por muitas basílicas, altares, conventos e capelas, até o século XV, o que foi moldando sua retórica iconográfica. Pintores de grandes nomes da arte como Giotto, Cimabue, Murillo, Rubens, Caravaggio, Zurbarán, entre muito outros, fizeram com que sua fama e popularidade crescesse com espantosa rapidez. Sua popularidade é incontestável e seus seguidores extremamente orgulhosos de seu viver simples, natural e desapegado, que tanto se aproximava do próprio Jesus Cristo.

Atributos e fórmulas representativas de S. Francisco de Assis: hábito de burel castanho (da cor da terra), que varia do mais ou menos acinzentado ao até negro (de acordo com ramificações da ordem), corda amarela ou branca com três nós representativos dos votos de pobreza, obediência e castidade ou com cinco nós, representando as cinco chagas de Cristo na crucificação; é também representado com capuz, com ou sem capa, descalço, de sandálias ou de botins. Por vezes aparece vestido com uma mozeta, capa curta que cobre somente os ombros e as costas e faz parte do figurino de alguns clérigos da Igreja Católica.

Fisionomicamente, o *Poverello*<sup>39</sup> aparece quase sempre como jovem ou adulto, mas nunca como ancião, com aspeto desgastado, com barba rala e desgrenhada, cabelo curto e pouco tratado.

Já no século XVI, a iconografia Franciscana sofre algumas alterações e passa a ter uma forma mais mística e ascética, com um S. Francisco mais magro, mais eremita, mais descuidado, com o capuz e o hábito pobre e singelo como indumentária característica e marca iconográfica do santo e de seus seguidores.

Encontramos nas gravuras das Cartas Patentes a iconografia dominante centrada na figura

---

<sup>38</sup> Teixeira, V. (2015) - A Iconografia Franciscana. In Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, p.11.

<sup>39</sup> Significado de *Poverello*: Dotado de pouco ou nenhum recurso material. São Francisco de Assis, também ficou conhecido como “*il Poverello*”, por seu despojamento total de bens, apesar de sua origem nobre. In <https://www.dicionarioinformal.com.br/significado/poverello/14886/> (Consultado em 24/10/2020, 20h).

de S. Francisco de Assis, por vezes associada a outras representações, como por exemplo, a da Imaculada Conceição, invocação de especial predileção entre a família franciscana desde a baixa idade média, como rainha e protetora da Ordem dos Frades Menores, ou com terceiros seculares (principalmente membros da realeza), com grande representação heráldica civil e religiosa e com seus episódios mais presentes na iconografia barroca<sup>40</sup>.

Iconograficamente, na gravura da carta patente de 1779, aparece como figura central a Imaculada Conceição, tão frequentemente representada na iconografia Franciscana. A gravura apresenta uma composição de matriz arquitectónica, que nos remete ao período neoclássico, onde pode ser observada a Virgem, envolta por anjos que coroam a composição. Encabeçando a imagem, dois anjos ostentando a Coroa de Portugal. Nesta representação clássica<sup>41</sup>, a Imaculada Conceição surge em posição de oração, sobre a esfera terrestre destruindo com seu pé a serpente, símbolo do mal e dos desejos, do Demônio. Vestida com seu longo manto, com capa de pregas, coroada de estrelas e resplandecente, triunfante, irradiando raios de luz.

Entre a Virgem e o Globo terrestre, notamos uma lua crescente, tida por muitos como o símbolo do mal, por sua natureza mutável e por não possuir luz própria<sup>42</sup>.

A cena é emoldurada por várias cabeças de anjos alados entre nuvens, nos transmitindo uma sensação de firmamento. A Virgem tem seu olhar dirigido para S. Francisco de Assis, que está em genuflexão, vestindo hábito de burel com cingulo, representado com sua barba desgrenhada, descalço, com as mãos sobre o peito, em sinal de exibição dos estigmas; em oposição ao santo, um anjo-custódio<sup>43</sup> da Ordem, segurando uma cruz na mão direita e, na mão oposta, o escudo de armas da Província de Portugal da Ordem dos Frades Menores (dedicada aos santos mártires de Marrocos)<sup>44</sup>. Essa carta é um excelente exemplo do apego franciscano à Imaculada Conceição (Fig.4).

---

<sup>40</sup> Teixeira, V. (2015) - A Iconografia Franciscana. In Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, pp. 9-18.

<sup>41</sup> Vd. *Apocalipse* 12,1.

<sup>42</sup> Teixeira, V. (2015) - A Iconografia Franciscana. In Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, pp. 9-18.

<sup>43</sup> Anjo que se supõe atribuído por Deus a cada pessoa para a proteger e para a encaminhar para o bem, sinónimo de anjo da guarda. In <https://dicionario.priberam.org/anjo-cust%C3%B3dio> (Consultado em 25/10/2020, 13h).

<sup>44</sup> Teixeira, V. (2015) - A Iconografia Franciscana. In Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, p. 18.

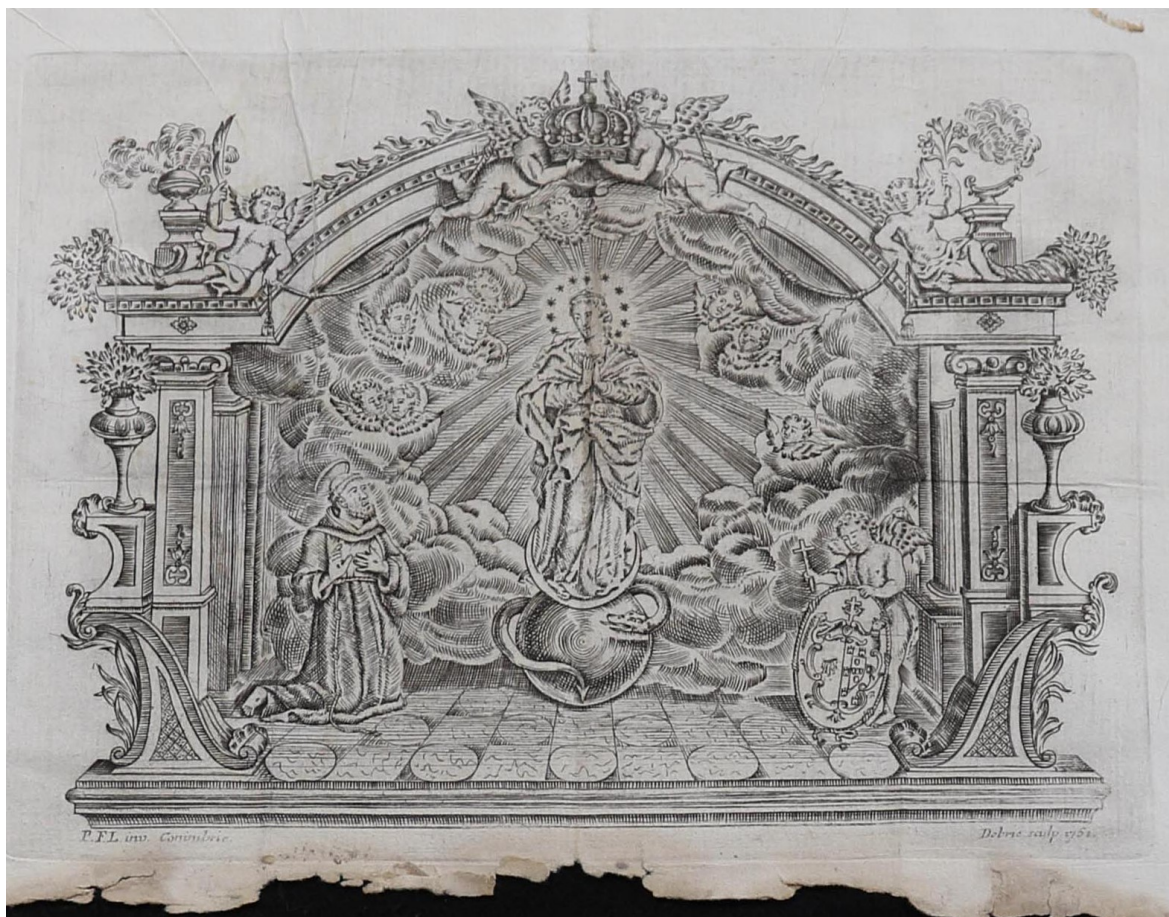


Fig.4 – Representação da Imaculada Conceição na gravura da carta patente. (foto da autora)

Os estigmas<sup>45</sup> também são um episódio de referência nas gravuras das Cartas Patentes, podem aparecer somente os estigmas ou com a Imaculada e o escudo dos Franciscanos (braços cruzados sobre a cruz, um braço com estigmas e manga de hábito, e o outro braço desnudo), ou sem o escudo, mas com o anagrama IHS<sup>46</sup>.

Já na gravura da carta patente de 1862, encontramos S. Francisco sentado em seu trono, de perfil e não de frente como de costume, ensinando a Regra da Penitência a um Papa, as figuras eclesiásticas e a uma família real, observado de perto pelo olhar zeloso da Virgem com o Menino que pairam sob uma nuvem. Toda a cena está envolvida por elementos heráldicos, decoração de matriz arquitectónica e anjos alados<sup>47</sup> (Fig. 5).

<sup>45</sup> Estigma é uma cicatriz provocada no corpo por uma ferida ou machucado. No âmbito religioso, estigma é o nome dado às feridas que alguns religiosos ou santos tiveram em seus corpos. Há a crença de que representariam as chagas de Jesus Cristo. In <https://www.significados.com.br/estigma/> (Consultado em 25/10/2020, 14h).

<sup>46</sup> Teixeira, V. (2015). A Iconografia Franciscana. In Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto, p.15.

<sup>47</sup> IDEM, *Ibidem*, p.15.



Fig.5 – São Francisco ensinando a regra da penitência. (foto da autora)

O legado de São Francisco está muito bem representado nas gravuras das cartas patentes, muito embora se encontre um certo antagonismo com o que realmente se pretendia na época com esses diplomas de pertença a Ordem Franciscana, e que era o prestígio social e as regalias que se poderia gozar sendo portador de uma carta patente.

Os critérios da época de riqueza e pobreza, inquirições obrigatórias pelas quais passavam os fiéis que almejavam uma carta patente, são critérios que nos revelam a seleção que havia na época e também o motivo da imensa importância sócio cultural dessas cartas.

### **3. Estudo e descrição dos materiais constituintes das cartas patentes**

#### **3.1 Cartas Patentes selecionadas**

Existem muitos exemplares de Cartas Patentes, emitidos entre os séculos XVIII e XIX, no arquivo da VOTSP, com grandes diferenças de características entre eles. Essas diferenças refletem-se ao nível do tipo de papel, da técnica de impressão da gravura e do estado de conservação.

Podemos classificar as Cartas Patentes na tipologia de documentos gráficos, e como tal, possuem ao nível do suporte, uma natureza muito heterogénea no que diz respeito a sua composição. Podem apresentar diferenças com relação a origem das fibras utilizadas para fazer a pasta, ao processo de separação e cozimento dessas fibras, ao método de fabrico, às cargas, às encolagens. E os resultados serão papéis com características físico-químicas muito distintas e consequentemente sujeitos a etapas de intervenção diferenciadas.

Além disso são documentos que sustentam diferentes materiais de registo em um mesmo suporte, nomeadamente: tipografia, manuscritos e gravuras com matriz em chapa de metal.

Essa imensa diversidade do suporte e dos materiais de registo, nos levou a um estudo mais aprofundado das componentes que os caracterizam, que podem ser relacionados quer com a linha do tempo histórica da produção de papel quer com os componentes que foram sendo introduzidos na fabricação durante esse percurso.

Dessa forma, selecionamos em um primeiro momento 06 exemplares, que visualmente constituíam um conjunto bastante heterogéneo em suas características, mas suficientemente representativo do espólio em estudo. Foram recolhidas micro amostras para a realização de exame com recurso a SEM-EDS que nos revelou que a morfologia das fibras utilizadas para a confecção do suporte e o tipo de encolagem de todas eram muito similar, a exceção de um dos exemplares que apresentou uma imagem ao SEM-EDS diferente das demais. Ficamos então com um conjunto de cinco exemplares com morfologia similar e um bem distinto. Esse fato despertou nossa curiosidade para o exame mais aprofundado em dois exemplares escolhidos, sob o critério de possuírem características morfológicas distintas e que demandassem abordagens de tratamento diferentes.

O estado de conservação também foi considerado, uma vez que as ações de tratamento que serão realizadas nessas cartas, constituem um capítulo de grande importância nesse estudo. Para a avaliação do estado de conservação, foram utilizados os seguintes parâmetros<sup>48</sup>:

---

<sup>48</sup>Cf. Keene, S. (1991) - Audits of care: A framework for collections conditions surveys. *In UKIC Conference Restoration 91*. Gainsborough, England, The United Kingdom Institute for Conservation, p. 9.

Bom	O documento está estável, em bom estado de conservação.
Razoável	O documento está em condições razoáveis, existem danos, mas não necessita de intervenção imediatas.
Deteriorado	O documento está em mau estado de conservação, provavelmente instável, necessita de intervenção.
Muito Deteriorado	O documento está severamente danificado com processo de deterioração ativo, necessita de intervenção imediata.

Tabela 1 – Avaliação de estados de conservação. (Tabela da autora)

A primeira carta patente em estudo, denominada nesse trabalho de CP1, do ano de 1779, é proveniente da cidade de Braga. Apresentava-se em avançado estado de degradação, muito deteriorada e rasgada ao meio. O suporte é de papel avergado, uma vez que são evidentes as vergaturas e os pontusais da moldura amovível utilizado no fabrico do papel (Fig.6).

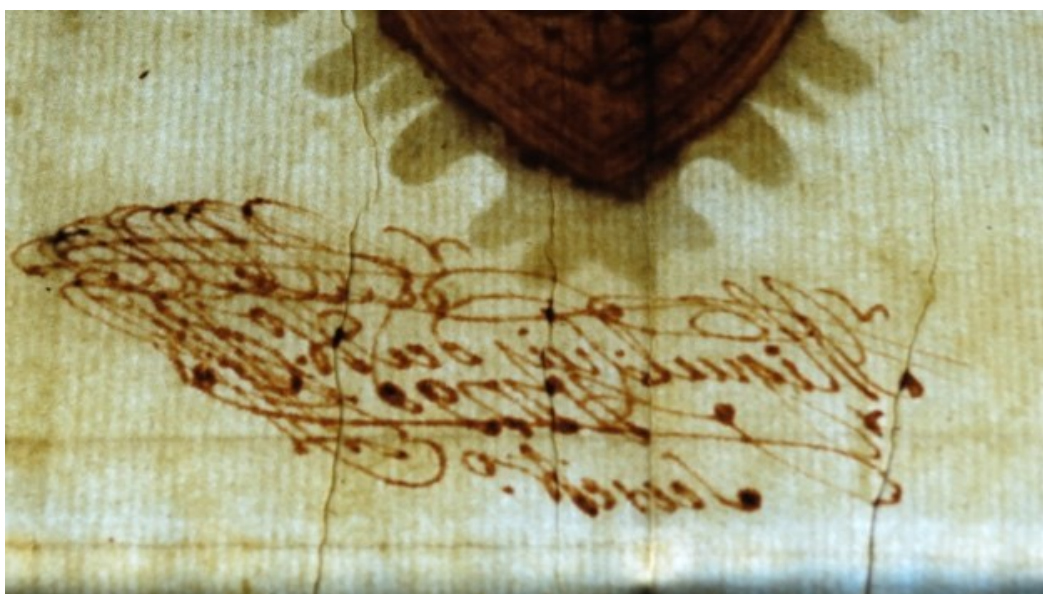


Fig.6 – Detalhe do papel avergado da CP1 (foto da autora)

O segundo documento em análise passou a ser designado por CP2, é do ano de 1862, proveniente da cidade do Porto. Seu estado de conservação era deteriorado e seu suporte apresentava textura e tonalidade bem diferente dos demais (Fig.7).

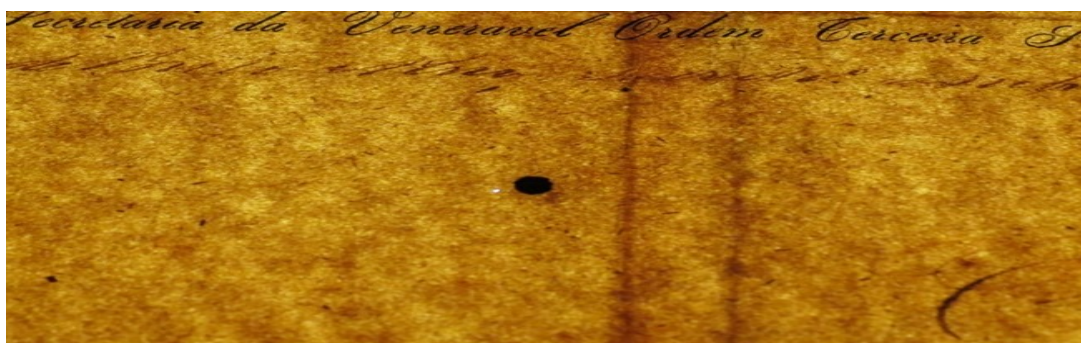


Fig.7 – Detalhe da textura do papel CP2 (foto da autora)

## **3.2 Metodologia aplicada**

Este trabalho surge da necessidade de preservar e intervencionar as Cartas Patentes, documentos de grande importância que constituíam um elemento de identificação para quem a possuía, assumindo uma alta relevância numa sociedade carente de assistência social.

De forma a responder aos objetivos traçados para este projeto, e que correspondem essencialmente ao estudo analítico da composição do substrato do papel que compõem esses documentos com vistas a eleger os tratamentos de conservação e restauro mais adequados, aplicou-se uma metodologia de estudo que se baseou essencialmente em:

- Pesquisa bibliográfica sobre a história da produção de papel.
- Pesquisa bibliográfica sobre as cartas patentes seus suportes e técnicas associadas.
- Realização de exames e análises sobre os materiais constituintes dos suportes e interpretação dos resultados tendo como base a informação obtida com a pesquisa bibliográfica.
- Intervenção de conservação e restauro das duas obras em estudo;
- Acondicionamento de obras gráficas.

A metodologia para levar a cabo esse estudo tem um propósito descritivo e como ponto de partida se pretende avaliar, organizar, registrar, executar e descrever com rigor, todos os testes e análises efectuadas bem como a intervenção de conservação e restauro.

Fundamentados na informação bibliográfica disponível acerca dos tratamentos já realizados em obras com patologias semelhantes às encontradas, incluindo artigos científicos, livros e outros documentos que serão consultados para confrontar resultados e avaliar as escolhas dos tratamentos a serem executados.

Finalmente, após o tratamento, será indicado e realizado o acondicionamento dessas obras para que permaneçam devidamente conservadas enquanto estiverem no arquivo assim como, para eventuais exposições.

## **3.3 Exames e análises utilizados**

### **3.3.1 Documentação fotográfica**

A documentação fotográfica é um método de análise, baseado no registo fotográfico geral e de pormenores da obra, serve como testemunho do estado de conservação e das ações executadas no decorrer da intervenção de conservação e restauro.

As fotografias de pormenor podem assegurar que nenhuma alteração seja realizada para além dos tratamentos mínimos necessários a fim de restabelecer sua integridade visual, física e

química.

O registo fotográfico com luz visível e luz transmitida foi realizado com recurso a uma Canon® EOS 800D 18-55mm e as fotos foram obtidas no espaço de reserva da VOTSEFP.

### **3.3.2 Exames visuais: sob a luz normal e luz transmitida**

O exame visual sob a luz normal tem a função de determinar forma, cor, quantidade e localização das manchas e alterações, bem como auxiliar no mapeamento de todas as imperfeições físico químicas do suporte, como linhas de maré, fungos, acidez, perfurações, rasgões, perdas de suporte, deformações, vincos, etc. No caso das gravuras, através do exame visual, podemos distinguir a matriz utilizada na impressão, entre outros inúmeros detalhes.

Esse exame exige grande sensibilidade e experiência da parte do conservador, pois será o ponto de partida para determinar todas as ações que serão necessárias a seguir.

O Exame sob luz transmitida é realizado quando a luz passa através de um corpo semi opaco. Normalmente se utiliza uma mesa de luz, quando existem manchas de *foxing* no documento, facilita a identificação do tipo de *foxing* uma vez que é possível identificar se existe um núcleo negro na mancha, provocado pela presença de partículas metálicas, característico do olho de boi, ou se é uma mancha com aspeto homogéneo resultante de atividade fúngica, denominada por floco de neve, ou ainda se pode resultar da associação de causas.

Este método de exame é igualmente útil para determinar localização e quantidade de outras manchas que não são visíveis sob luz normal.

O exame com luz transmitida pode ser ainda utilizado na identificação do método de fabrico e o tipo de papel, uma vez que permite identificar a presença de várias características como os pontusais, vergaturas, marcas de água, contramarcas e distribuição de fibras<sup>49</sup>. Permite também avaliar os materiais de registo e o estado de conservação, como por exemplo o estado de corrosão das tintas ferrogálicas.

No caso da carta patente CP1, a presença de vergaturas e pontusais, tendo estes últimos espaçamentos distintos, indica que foi utilizada uma forma amovível para papel avergoado no processo de produção do suporte (Fig.8).

---

<sup>49</sup> As formas mais antigas do fabrico manual de papel, anteriores ao século XIV, por não possuírem as travessas de madeira sobre os pontusais, permitiam que acúmulos de fibras se depositassem no centro da folha. Para evitar esse problema, entre os séc. XIV e XVIII, as formas passaram a ser feitas com travessas sobre os pontusais, e ao invés de haver acúmulos no centro, as fibras passaram a acumular se junto às travessas. Só a partir de 1800 que esse problema foi solucionado, embora essas formas ainda tenham sido usadas durante o séc. XIX. Figueira, F.; [et al.] (2014) - Estudo de 59 fragmentos de papel encontrados na base de uma cruz de altar em marfim do século XVII. *Conservar Património*, v.19, p.27.



Fig.8 - Detalhe dos pontusais e das vergaturas. (foto da autora)

As vergaturas e os pontusais são resultantes da impressão da teia e da trama metálica usada na produção manual de papel. Essa teia era formada por fios muito próximos, paralelos ao lado maior da folha chamados de vergaturas e fios mais distantes paralelos ao lado menor, chamados de pontusais, logicamente que de acordo com a dobragem da folha as vergaturas e os pontusais podem variar de posição.

A marca de água é por definição uma imagem que pode ser observada na folha de papel quando vista sob luz transmitida, representada por sinais ou imagens gráficas, mais ou menos complexas, por letras ou até mesmo por palavras<sup>50</sup> que configuram a marca do fabricante daquele papel. Já a contramarca constitui uma informação complementar, sem deixar de ser uma marca de água igualmente, figurando geralmente em oposição e simetria com a marca de água, essas imagens são produzidas pela diferente deposição da polpa de papel na zona da filigrana, no momento da manufatura das folhas de papel.

De forma geral, sem que isso constitua uma regra, encontramos a marca de água no centro da metade direita da folha, já a contramarca será colocada do lado esquerdo da mesma folha, ambas perpendicularmente aos pontusais<sup>51</sup>.

No caso das cartas patentes em estudo, o exame sob luz transmitida, permitiu identificar uma marca de água praticamente imperceptível à luz normal, posicionada na parte superior direita do documento, o que nos leva a crer que esse documento é ¼ da folha inteira e por isso visualizamos na marca de água as letras F e P deitadas, como indicado pelas setas na figura 9 .

<sup>50</sup> Santos, Adriana B. F.; Sousa, M<sup>a</sup> Beatriz C.; Nunes, M<sup>a</sup> Helena R. (2018) - *Levantamento e caracterização de marcas de água no Arquivo Municipal de Lisboa. Cadernos do Arquivo Municipal*, 2<sup>a</sup> série, nº 10, p. 112.

<sup>51</sup> Santos, M<sup>a</sup> José F. (2014) - Marcas de água e história do papel: a convergência de um estudo. *Cultura*, v.33, p.4.

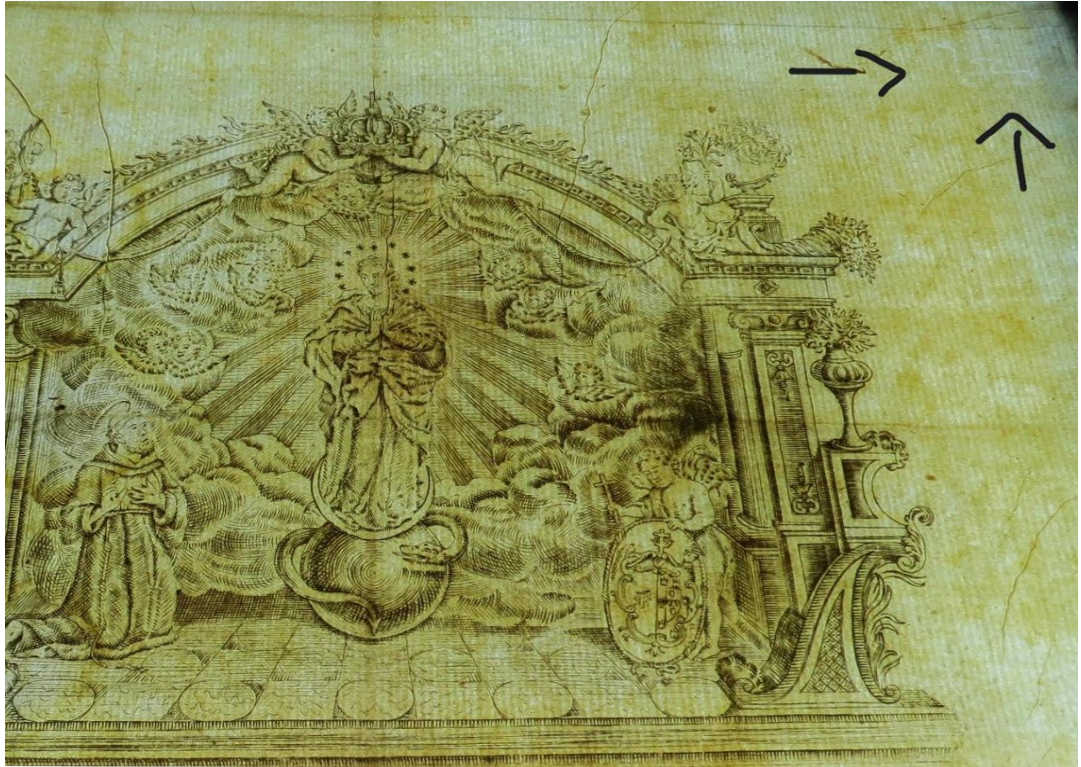


Fig.9 - As setas indicam a marca de água vista sob luz transmitida. (foto da autora)

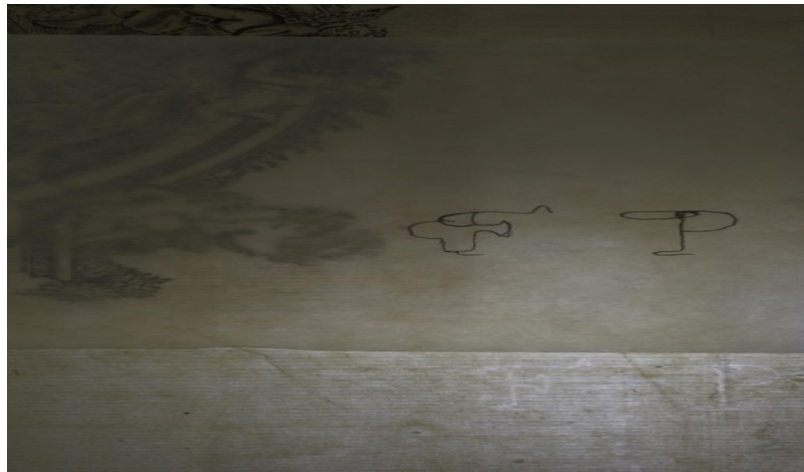


Fig.10 - letras F e P visíveis a contraluz. (foto Alfredo Manuel)

A medida que nos aprofundamos na pesquisa sobre o fabricante que utilizava essa marca de água, descobrimos que a partir de finais do século XVII o papel que chegava à Espanha e Portugal, exportado pelos genoveses, trazia uma pequena contramarca de canto, geralmente letras isoladas, ou formando um monograma, nos quatro cantos da folha de papel. A leitura dessas letras nem sempre era de fácil compreensão sem conhecer o nome do fabricante, uma vez que ficava difícil perceber qual o sentido das letras<sup>52</sup>.

Para garantir a identificação do papel, independentemente da dobragem e corte que a folha

---

<sup>52</sup> Cfr. Santos, M<sup>a</sup> José F. (2014) - Marcas de água e história do papel: a convergência de um estudo. *Cultura*, vol.33, p.4. *Apud* Headwood, E. (1950) - *Watermarks mainly of the 17th and 18th centurie*. Martino Fine Books, p.24.

pudesse ter, alguns fabricantes, como os italianos Polleri, colocavam a contramarca “P”, em dois ou mais cantos da folha, de forma isolada, formando monogramas ou siglas<sup>53</sup>.

Com esta informação, associada a informação encontrada no banco de dados *memory of paper*<sup>54</sup>, que integra bases de dados com diferentes coleções de referência na área de marcas de água, identificamos as letras “F” e “P” como sendo a contramarca do fabricante de papel Polleri, marca frequentemente encontrada em papéis portugueses produzidos desde a metade do século XVIII (Fig.11).



Fig.11 – Comparação entre a imagem encontrada no banco de dados e a contramarca da carta patente CP1. (imagem acima: retirada de <http://memoryofpaper.eu> ; imagem abaixo: foto Alfredo Manuel).

### 3.3.3 Fotografia de fluorescência por ultravioleta

O registo fotográfico com recurso a radiação ultravioleta utilizado nesse estudo foi fluorescência de ultravioleta, que ao contrário do método de reflectância, pode ser efetuado com qualquer máquina fotográfica digital. Para a fotografia por reflectância de UV, é necessário uma máquina fotográfica modificada para captar o espectro completo, de forma a que seja sensível à radiação ultravioleta com comprimento de onda até cerca de 360 nm.

A técnica de fotografia de fluorescência visível sob radiação ultravioleta, nos permite expandir nossa visão até espectros eletromagnéticos que não são visíveis aos olhos humanos.

<sup>53</sup> Santos, M<sup>a</sup> José F. (2014) - Marcas de água e história do papel: a convergência de um estudo. *Cultura*, vol.33, p.4.

<sup>54</sup> Vd. Polleri In <http://memoryofpaper.eu> (consultado em 07/08/2020, 13h).

A câmara utilizada para a obtenção das imagens foi uma Canon® EOS 800D 18-55mm com recurso a uma lâmpada de *Wood*, posicionada a um ângulo de iluminação de aproximadamente 45°.

A análise da fluorescência sob a luz UV, na área de documentos gráficos, nos permite visualizar patologias como o *foxing*, manchas resultantes da ação de microrganismos, manchas de humidade, manchas de oxidação da celulose, presença de partículas metálicas e identificação de pigmentos.

Essa metodologia tem ampla utilização no campo da conservação uma vez que além de simples e não invasivo, não necessita de equipamentos de preços elevados, constituindo assim um primeiro passo ideal e acessível a maior parte dos conservadores. No entanto, é importante ter em conta que a emissão espectral de materiais comumente fluorescentes, pode ser alterada pela presença de outros materiais circundantes e isso pode induzir ao erro, ainda assim, a fluorescência é o melhor indicador das alterações permanentes sofridas na celulose seja pela degradação por oxidação ou pela atividade fúngica. Zotti<sup>55</sup>, em seu estudo, falou da possível correlação entre a composição do substrato, a fluorescência UV e a possível presença dos fungos no papel, e concluiu que a fluorescência poderia levar a uma interpretação enganosa da origem do *foxing*, já que outros compostos químicos inorgânicos (sulfatos e sujidades em geral) e orgânicos (elementos químicos advindos da oxidação) também podem apresentar fluorescência sob a luz UV no mesmo tom amarelado. Já as manchas derivadas de iões metálicos de ferro e cobre, quando observadas sob a radiação UV, são redondas e de pequenas dimensões, com o centro mais escuro e um ou mais anéis com tonalidade castanha avermelhada.

Muitos autores propõem que a fluorescência observada sob incidência de radiação UV esteja relacionada com o processo incipiente de oxidação no desenvolvimento das manchas de *foxing*, referem ainda, que manchas de *foxing* pouco intensas ou mesmo não observáveis a luz visível apresentam fluorescência, quando observadas sob radiação UV<sup>56</sup>.

O processo de oxidação pode formar novas ligações duplas na estrutura celulósica do papel, essas duplas ligações conectadas chamam se sistemas conjugados e quanto maior forem essas conjugações maior comprimento de onda de luz absorverá. Um sistema conjugado curto absorve apenas a faixa de luz UV (invisível a olho nu), que pode ser detetada sob uma lâmpada UV como fluorescência. Quando a ligação dupla conjugada se estende suficientemente para

---

<sup>55</sup> Zotti, M.; [et al.] (2010) - Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. *Elsevier Journal*, pp.570-571.

<sup>56</sup> Rebrikova, N.; Manturovskaya, N. V. (2000) - Foxing: a new approach to an old problem. *Restaurator*, pp.85-100.

absorver a luz visível, começamos a ver as cores que chamamos de descoloração ou *foxing*<sup>57</sup>.

Esse exame é igualmente útil para avaliar a eficácia de tratamentos químicos, como, por exemplo, nos branqueamentos por oxidação onde, segundo Meynell, depois de qualquer mancha escura ter sido removida por branqueadores oxidantes, as lesões ainda diferem na cor sob a luz ultravioleta e geralmente têm manchas fluorescentes<sup>58</sup>.

### **3.3.4 Exames de microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (SEM-EDS)**

A principal função de qualquer tipo de microscópio é tornar visível ao olho humano o que for demasiado pequeno para tal. A forma mais antiga e usual de ampliação é a lupa seguida do microscópio ótico, que ilumina o objeto com luz visível ou ultravioleta. A resolução máxima dos microscópios óticos é estabelecida pelos efeitos de difração em relação ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios óticos convencionais ficam, então, limitados a uma resolução de 2000x, porque acima deste valor, os detalhes de menor dimensão são impercetíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto.

No caso do microscópio electrónico de varrimento é utilizado um feixe de eletrões no lugar de fotões, através de um microscópio ótico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

Para esse exame, foram recolhidas micro amostras de cada uma das cartas patentes, em locais onde o suporte já apresentava perdas e a recolha de amostras não constituíram um dano ao documento. O local de amostragem teve ainda em consideração a ausência de material de registo, para facilitar o estudo das fibras e dos componentes do suporte, que era nosso principal interesse.

As análises por *SEM-EDS* foram realizadas com um microscópio electrónico de varrimento Hitachi® TM 4000 Plus, em alto vácuo, voltagem de polarização de 15 kV, aproximação de 500x, escala de 200µ.

### **3.3.5 Testes microquímicos**

Para identificar a composição química do substrato do papel, nomeadamente o tipo de polpa, a encolagem, e os materiais que compõe o substrato, os métodos de análises microquímicas, com ou sem o auxílio do microscópio ótico, ainda são os que apresentam melhor

---

<sup>57</sup> Meynell, G.; Newsam, R. J. (1978) - Foxing, a fungal infection of paper. *Nature*, v. 274, pp.466-468.

<sup>58</sup> IDEM, *Ibidem*, p.467.

resultado<sup>59</sup>.

A análise científica sistemática dos artefactos de papel data da primeira metade do século XX, a partir daí as bibliotecas e museus começaram a utilizar mais os métodos de exames como microscópio ótico para analisar as fibras do papel e análises químicas de fragmentos de amostras, com a colaboração de instituições de pesquisas ou em seus próprios laboratórios científicos.

Hoje em dia a variedade de técnicas disponíveis para os conservadores é imensa, porém para os artefactos de papel, ainda limitados. A maioria dos métodos existentes de avaliação da estrutura química e das propriedades físicas do papel, foram desenvolvidos pela indústria do papel com a função de controle de qualidade, havendo poucas exceções, em que os métodos foram desenvolvidos para avaliação da aptidão de tratamentos para a conservação do papel, isso porque: a conservação de papel é um campo da ciência relativamente novo, jornais científicos sobre o tema datam em geral do começo do séc. XX

Até recentemente a conservação de obras com suporte de papel era praticada a partir de receitas empíricas utilizadas por indivíduos altamente habilidosos, sendo que os jornais científicos dedicados a esses tratamentos começaram a surgir a partir da década de 70<sup>60</sup>.

Existem dois tipos de testes químicos que devem ser realizados em documentos gráficos:

Testes Microquímicos: consistem na retirada de uma pequena amostra removida da obra ou de materiais externos agregados (adesivos, colas...), a que é acrescida uma pequena quantidade de reagentes químicos, que nos revelarão reações químicas identificativas dos materiais presentes.

Testes pré-tratamento: feitos diretamente em pequenas áreas da superfície da obra, a fim de prever reações, sensibilidade e vulnerabilidade do suporte em relação aos tratamentos a que serão submetidos.

Os testes microquímicos são exames técnicos do artefacto utilizados para identificar ou sugerir os materiais usados, inclusive os que contribuíram para o estado de conservação do objeto. A maioria desses testes são destrutivos para a amostra e por isso não nos permite fazê-los diretamente sobre a obra, mas sim amostras microscópicas recolhidas da obra. A maior parte das reações químicas induzem a uma coloração visível e/ou geram ou precipitam um gás e podem ser detetados através um microscópio ótico ou até mesmo a olho nú.

Como os testes microquímicos são projetados para testar substâncias específicas, os

---

<sup>59</sup> Kostadinovska, M.; Spirovska, Z. (2015) - *Implementation of methods for examination of paper-based library materials*. Skopje. *Vjesnik bibliotekara Hrvatske*, pp.122-123.

<sup>60</sup> IDEM, *Ibidem*, p.58.

resultados podem ser confusos quando as amostras contêm misturas. Nesse caso se torna necessário a confirmação através de métodos de exames mais modernos como o *FTIR*, por exemplo. Testes em amostras padrão com composição conhecida ou concentrações semelhantes as que se buscam, são ideais para comparar a intensidade da reação química, ao passo que testes em amostras sabidamente negativas para o resultado que se busca, as chamadas amostra padrão em branco, são úteis para verificar resultados negativos.

Embora existam uma variedade de testes microquímicos disponíveis na literatura, deve-se selecionar criteriosamente os testes a utilizar, uma vez que em cada teste microquímico é necessária uma percentagem de amostra. A escolha do local de amostragem não só teve em conta o estado físico do suporte e a ausência de material de registo, como foi escolhido de forma a ser representativo do componente que desejamos analisar.

Para esse estudo foram selecionados dois testes microquímicos<sup>61</sup>:

- Indicador de amido
- Floroglucinol, indicador de lenhina

### **3.3.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*)**

A espectroscopia *FTIR* (*Fourier Transform InfraRed*) é uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis para confirmação de resultados obtidos através dos testes microquímicos ou para detetar componentes ou materiais que não são passíveis de identificar com esses testes. As amostras submetidas ao *FTIR*, foram retiradas do mesmo lugar que as amostras que foram submetidas aos testes microquímicos e a *SEM-EDS*.

Uma das grandes vantagens é que qualquer amostra em qualquer estado pode ser analisada. Por exemplo, líquidos e soluções (como polpa), fibras secas, pó (adesivos, aglutinantes), podem ser todos examinados, sempre com uma escolha criteriosa da técnica de amostragem. O *FTIR* também é muito útil na análise das tintas aplicadas ao papel, sendo as desvantagens lideradas pela complexidade dos instrumentos e seu elevado custo.

O modo *ATR* (*Attenuated Total Reflectance*) reproduz qualitativamente e quantitativamente as amostras analisadas e é muito útil para identificação de componentes como a lenhina, a gelatina e o amido. É um método não destrutivo para a caracterização da composição molecular da amostra, e ainda, uma mesma amostra pode ser analisada várias vezes.

---

<sup>61</sup>Barrow, W. J. (1969) - *Permanence/Durability of the Book-VI: Spot Testing for Unstable Modern Book and Record Papers*. Richmond, VA: W.J. Barrow Research Laboratory Inc., pp.10-34.

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica utilizada para a caracterização de compostos e baseia-se na interação da radiação IV com a matéria. Estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação de IV através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra.

Os exames com *FTIR*, permitem a análise da composição e da degradação do papel assim como da atividade dos fungos. Contudo, a interpretação dos espectros de *FTIR* é gravemente dificultada pela semelhança entre os compostos orgânicos presentes nos fungos (por exemplo, polissacáridos, lípidos e proteínas) e compostos das encolagens ou revestimentos de superfície de documentos em papel<sup>62</sup>.

As análises por  $\mu$ -*FTIR* foram realizadas em modo *ATR* com um espectrómetro de infravermelho Perkin Elmer® *Spectrum* 100, no intervalo de frequências entre 4000 – 450  $\text{cm}^{-1}$  e com 32 varrimentos.

---

<sup>62</sup> Zotti, M.; [et al.] (2010) - Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. *Elsevier Journal*, pp. 570-572.

## 4. Apresentação e interpretação dos resultados

Este capítulo é dedicado à apresentação dos resultados das análises e exames a que as cartas patentes em estudo foram submetidas. A documentação complementar sobre os exames realizados pode ser consultada em apêndice 1.

### 4.1 Exames visuais

CP1: O documento ao ser observado sob a luz transmitida, revelou um amarelecimento presente de forma heterogénea sobre toda a superfície.

A carta CP1 foi guardada dobrada ao meio, o que ocasionou o rompimento do suporte no local da dobra, deixando o documento separado em duas partes com uma grande lacuna central no local do rasgo. O mal acondicionamento e o acúmulo de poeira deram origem a uma coloração castanha escura nas bordas desse rasgo, assim como sujidades espalhadas por toda a superfície, com concentrações maiores nas áreas dos vincos feitos pela dobra do papel e na superfície do alto relevo do selo. Também, o selo estava dobrado nas partes que não estavam coladas e sob luz transmitida via-se claramente a oxidação da cola que foi utilizada para a sua fixação.

A visualização através da mesa de luz também evidenciou manchas de oxidação e humidade espalhadas por todo o suporte, correspondentes à frente e ao verso da carta e marcas de vincos profundos nas margens e na gravura. Não se observaram indícios de atividade biológica por fungos, nem sinais de *foxing*.



Fig.12 - Imagem esquerda: CP1 sob luz normal ; imagem direita : CP1 sob luz transmitida.

(Fotos da autora)

CP2: Quando vista sob luz normal, já era possível notar alguma alteração na cor original do suporte, também devido à sujidade espalhada por todo o documento. Por ter sido guardado dobrado, o documento apresentava vincos de dobras e amassados, assim como pequenos rasgos

nas bordas. Nos locais onde o papel ficou dobrado surgiram pequenos furos e perdas de suporte. Manchas de humidade também foram reveladas sob luz transmitida, assim como manchas de oxidação, atividade fúngica e *foxing*.

O selo tinha as pontas dobradas e amassadas e, sob luz transmitida, era patente a oxidação da cola usada para sua fixação.

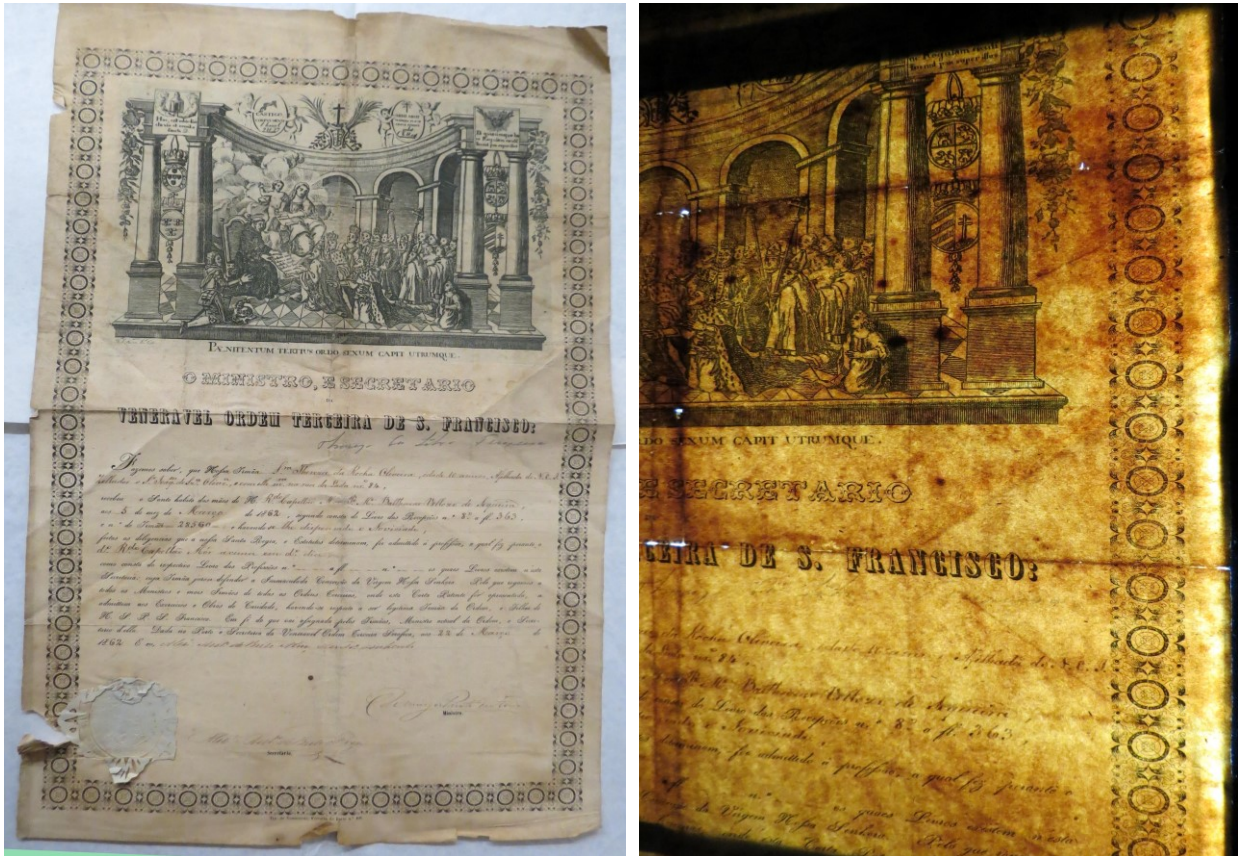


Fig.13 - Imagem esquerda: CP2 sob luz normal; imagem direita: CP2 sob luz transmitida.

(Fotos da autora)

## 4.2 Fotografia de fluorescência por ultravioleta

A fotografia de fluorescência por ultravioleta revelou manchas de humidade com uma fluorescência amarela clara, típica de matéria orgânica. Sabe-se que as ceras, resinas, óleos e outros compostos orgânicos apresentam diferentes intensidades de fluorescência dependendo da sua natureza e que manchas de *foxing* apresentam fluorescência em seu estágio inicial de desenvolvimento, quando ainda não podem ser vistas sob luz normal<sup>63</sup>.

Na CP1, pode se notar também alguma atividade fúngica que não era visível sob luz normal ou sob luz transmitida.

<sup>63</sup> Rebrikova, N. L.; Manturovskaya, N. V. (2000) - Foxing: a new approach to an old problem. *Restaurator*, v.21 p.91.

Percebe-se uma grande diferença na fluorescência apresentada na CP1 e na CP2, o que já era esperado, uma vez que a composição das pastas utilizadas para a fabricação desses papéis difere muito entre si



Fig.14 - CP1: a) Luz normal; b) Luz transmitida; c) Fluorescência por ultravioleta.

(Fotos da autora)



Fig.15 - CP2: a) Luz normal; b) Luz transmitida; c) Fluorescência por ultravioleta.

(Fotos da autora)

A análise da fluorescência por ultra violeta pelo verso das cartas também nos deu informações extras que não eram perceptíveis pela frente, principalmente em relação ao *foxing*.

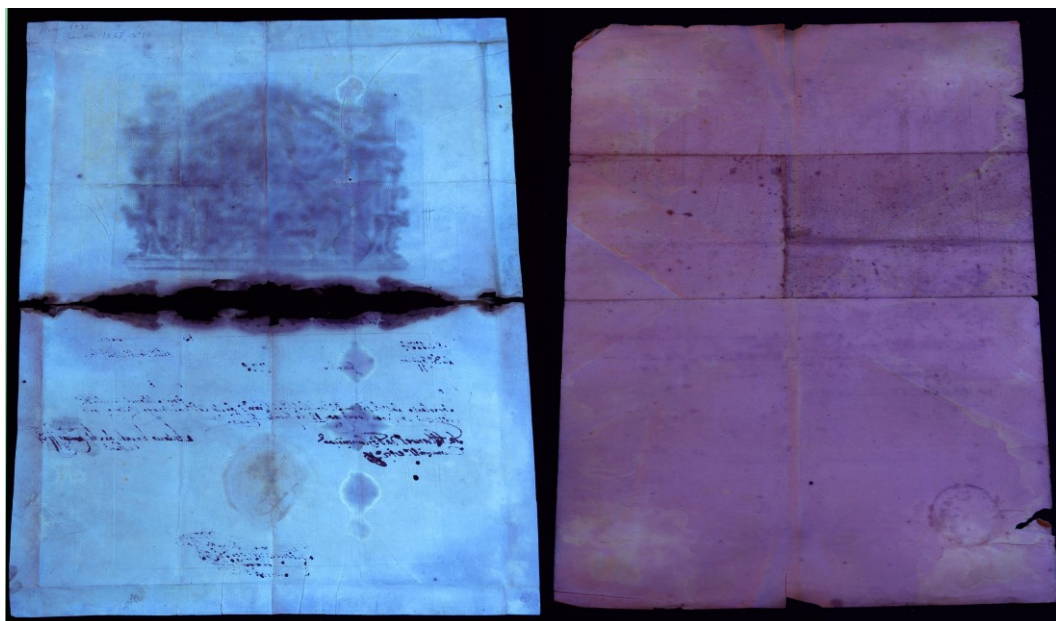


Fig.16 - A esquerda CP1 e a direita CP2 ambas vistas pelo verso sob fluorescência de UV.

(Fotos Alfredo Dias)

Na CP1, são visíveis diversas manchas com fluorescência amarela clara que se tornam mais fortes nas bordas das manchas, mas que não caracterizam manchas de *foxing*. Vemos manchas circulares que podem ter sido causadas pela sedimentação de conídeas pelo ar ou fragmentos de fungos e manchas irregulares possivelmente causadas pelo contato com materiais contaminados por fungos<sup>64</sup>. As manchas de migração também são frequentemente encontradas em papéis e correspondem, em forma, a uma migração das imagens ou do corpo do texto para a página adjacente. Essas manchas são como sombras, possuindo geralmente coloração amarela sob a luz visível, mas sob a iluminação UV florescem do branco-azulado para o branco e ao redor do corpo do texto podem florescer amarelo-laranja. Não são manchas caracterizadas como *foxing*, apesar de sua causa ser a mesma, isto é, a humidade<sup>65</sup>.

Já na CP2, identificamos manchas de *foxing*, sobretudo na parte central do folio, que estava dobrada e exposta. Essas manchas podem ser classificadas como olho de boi<sup>66</sup>, e essa degradação é principalmente induzida por partículas metálicas, advindas do processo de fabricação do papel

<sup>64</sup> Florian, M. E.; Manning, L. (1999) - The ecology of the fungal fox spots in a book published in 1854. *Restaurator*, v.20, n°3-4, pp.137-150.

<sup>65</sup> Idem, *Ibidem*, pp.145-150.

<sup>66</sup> Olho de boi (*Bullseyes*): São manchas pequenas e redondas com o centro mais escuro e anéis concêntricos, apresentam uma coloração com tons de vermelho, marrom e amarelo, essa coloração se torna mais pálida do centro para os anéis. O *foxing* olho de boi de acordo com o exame de fluorescência por UV ainda pode ser subdividido em:

- Centros que não apresentam fluorescência, aparecem nas cores azul escuro ou negro, anéis com fluorescência, amarelos, laranja e amarelo pálido.

- Centro e anéis que não apresentam fluorescência e aparecem nas cores azul escuro e negro. Cain, E. C.; Miller, B. A. (1984) - Proposed Classification of Foxing. *In Postprints from the AIC 10th Annual Meeting*, Milwaukee, Wisconsin - May 26-30, Washington, DC, AIC, pp. 29-30.

ou trazidas pela poeira aderida ao documento.

### 4.3 Microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (SEM-EDS)

Recorreu-se à microscopia eletrônica de varrimento para a identificação do tipo de fibras e da composição das cargas nos papéis, através da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, detectamos os elétrons secundários e conseguimos obter informações qualitativas da composição da amostra na região onde a amostra foi retirada.

CP1: Como vemos na Fig.17, a CP1 apresenta fibras longas e inteiras, o que sugere que foram utilizadas fibras de trapos na confecção da pasta. Também notamos que as fibras se encontram bem soltas e com pouca encolagem.

Esta imagem de SEM, reforçada pela datação do documento, nos leva a crer que essa pasta é composta por trapos, provavelmente fibras de algodão. O algodão constitui a forma mais pura da celulose, e portanto é empregado na produção dos melhores papéis.

As pastas de trapo possuem, geralmente, baixíssimo teor de lenhina e fibras longas e sem pontuações, que dão origem a papéis muito estáveis e resistentes.

Com relação à composição química, encontramos nessa amostra magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si) e cálcio (Ca), em proporções muito similares. A sobreposição desses elementos observados no mapeamento elementar por EDS da amostra da CP1 (ver Figs. A32, A33, A34 e A35) provavelmente é devida às cargas aplicadas na confecção do papel.

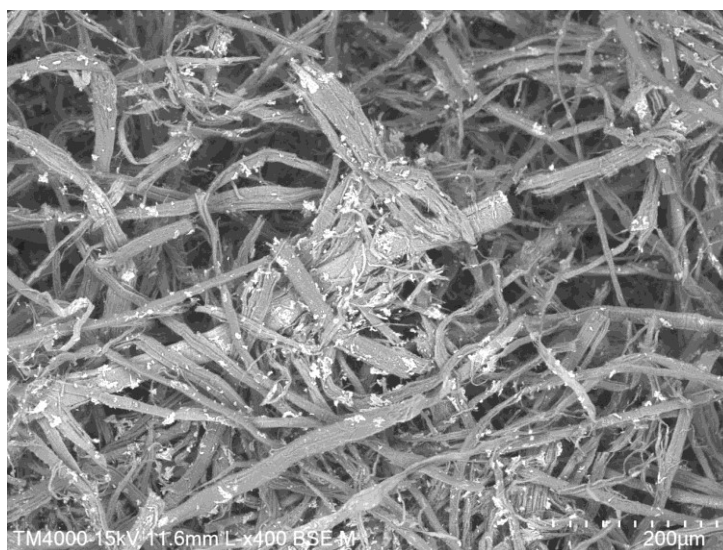


Fig.17 - Fibras da CP1 vistas a uma aproximação de 400x. (Foto da autora)

A presença destes elementos pode apontar para o uso do talco ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), um silicato de magnésio hidratado, que foi muito utilizado como carga, aplicada ao papel para

melhorar a opacidade e a durabilidade<sup>67</sup>. O cálcio (Ca) e o Magnésio (Mg) também remetem para a possível utilização de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), um carbonato de cálcio e magnésio utilizado como carga, vestígios deste mineral também podem estar presentes no talco<sup>68</sup>.

CP2: Através da Fig.18, torna-se evidente a diferença entre os substratos das duas cartas. A pasta da CP2 também é composta por fibras longas<sup>69</sup>, porém muito impregnadas de encolagem, o que mantém as fibras compactadas, sugerindo que este também seja um papel de pasta mecânica ou semi mecânica. Essa hipótese é reforçada pela ausência de cloro na composição; elemento químico utilizado no branqueamento das polpas químicas.

Considerando a observação visual do papel e a data, pode-se dizer que, aparentemente, se trata de um papel de pasta mecânica de celulose.

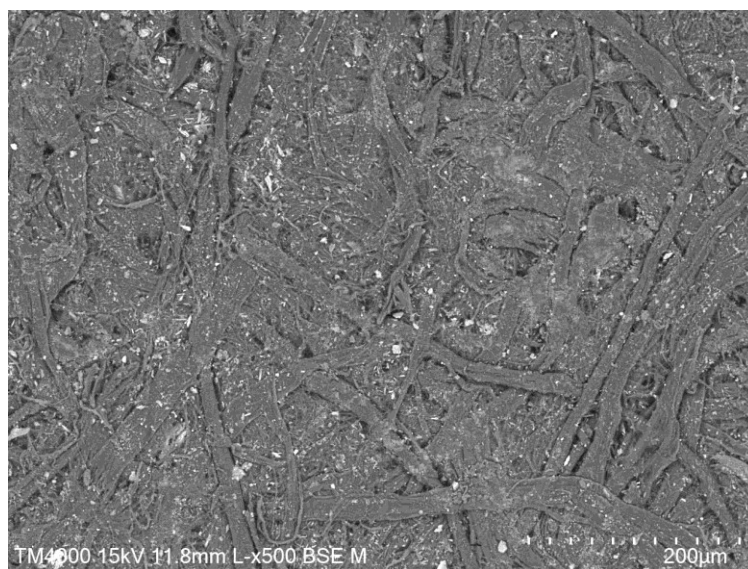


Fig.18 - Fibras da CP2 vistas a uma aproximação de 500x. (Foto da autora)

Relativamente à composição química encontramos alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca) e enxofre (S) em quantidades similares (ver Figs. A38, A39, A40 e A41). A presença de enxofre (S) e cálcio (Ca) na análise EDS pode ser devida a utilização de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) como carga<sup>70</sup>. A presença do Alumínio (Al) neste papel, também pode ser um indício do uso da caulinite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ), esse aluminossilicato foi amplamente utilizado como carga em papéis do século XIX.

As partículas de cálcio (Ca) que aparecem homoganeamente espalhadas no mapeamento

<sup>67</sup> Beazley, K. (1991) - Mineral fillers in paper. *The Paper Conservator*, v.15, nº1, pp. 18-19; Nunes, M.; [et al.] (2015) - Analytical and Microbiological Characterization of Paper Samples Exhibiting Foxing Stains. *Microscopy and Microanalysis*, v.21, p. 69.

<sup>68</sup> Beazley, K. (1991) - Mineral fillers in paper. *The Paper Conservator*, v.15, nº1, pp. 18-19.

<sup>69</sup> Na América do Norte e na Europa, a principal fonte de fibras de celulose provém de madeiras moles (*softwoods*) e dão origem a fibras longas com cerca de 3 mm. Vigiano, D. J. M. (2008) - *Estudo da degradação química dos papéis ácidos produzidos a partir de 1850: acervo Arquivo Público Mineiro*. Belo Horizonte: [s. n.], p.34.

<sup>70</sup> Beazley, K. (1991) - Mineral fillers in paper. *The Paper Conservator*, v.15, nº1, pp. 18-19.

elementar de ambas as cartas, podem também ser devidas ao carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), a presença do carbonato de cálcio deve-se provavelmente à reação lenta de carbonatação entre o hidróxido de cálcio usado no processo de produção do papel e o dióxido de carbono presente no ar atmosférico<sup>71</sup>.

#### 4.4 Teste microquímicos

Para controle dos resultados dos testes microquímicos, realizamos o mesmo teste simultaneamente em três amostras além das amostras da CP1 e da CP2. Essas amostras eram de papel de jornal, notoriamente com alto teor de lenhina; papel sulfite, de pasta de celulose branqueada quimicamente, portanto sem lenhina, porém com encolagem para diminuir a permeabilidade da tinta no papel<sup>72</sup>; e papel mata-borrão de pasta química branqueada, isto é, sem lenhina e sem encolagem.

Amido: O teste para detecção de amido na encolagem do papel, foi realizado utilizando uma solução de iodo ( $\text{I}_2$ ) em equilíbrio com iodeto de potássio (KI), o amido forma com o iodo um composto de coloração azul escura, muito característica, sendo este um dos mais difundidos testes de identificação de amido.

O teste consiste em adicionar uma gota de reagente sobre cada uma das amostras e a indicação da presença de amido na amostra se dá pela coloração azul escura. Notamos um aspeto azulado diferenciado entre as amostras que deram positivo para a presença de amido, indicação das diferentes proporções em que o amido aparece em cada amostra<sup>73</sup>. O controle foi feito a partir da comparação com a cor da mancha do papel sulfite, que contém muito amido e da amostra padrão em branco, com papel mata-borrão, que não possui amido no seu substrato.

Ambas as cartas se mostraram reagentes em relação a presença de amido, sendo que a CP1 apresentou um tom de azul mais escuro do que a CP2, indicando um teor maior de amido na primeira (ver Fig.19).

Lenhina: Preparamos o reagente para indicar a presença de lenhina diluindo 0,1 g de floroglucinol em 5ml de metanol, para em seguida adicionar 5ml de ácido clorídrico

---

<sup>71</sup> Matos, M. S. (2017) - *Foxing – um fenômeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares. Tratamento e estudo.*[S.l.:s.n.] Relatório de estágio em conservação e restauro apresentada ao Instituto Politécnico de Tomar, p.52; Beazley, K. (1991) - Mineral fillers in paper. *The Paper Conservator*, v.15, nº1, pp. 18; Nunes, M.; [et al.] (2015) - Analytical and Microbiological Characterization of Paper Samples Exhibiting Foxing Stains. *Microscopy and Microanalysis*, v.21, p. 69.

<sup>72</sup> Vigiano, D. J. M. (2008) - *Estudo da degradação química dos papéis ácidos produzidos a partir de 1850: acervo Arquivo Público Mineiro.* Belo Horizonte: [s. n.]. Relatório apresentado à superintendência do Arquivo Público mineiro, referente ao trabalho realizado em documentação sob a guarda dessa instituição, p.81.

<sup>73</sup> Da Costa, A.; [et al.] - Iron-gall ink studies on acid and alkaline papers and their relation to cellulose microbiological degradation. *International Journal of Conservation Science*, v.9, nº3, p.418.

concentrado, misturar e adicionar vagarosamente 5 ml de água destilada<sup>74</sup>. Uma vez pronto, o reagente foi colocado em vidro de cor âmbar, bem fechado e protegido da luz e nessas condições terá validade de três meses.

Deixamos cair uma gota do reagente sobre cada uma das amostras, a CP2 quando em contato com o reativo, teve suas fibras tingidas de uma coloração rosa carmim, revelando a presença de lenhina em pouca quantidade e indicando que aparentemente essa amostra possui pasta de fibras de madeira com tratamento semi mecânico e remoção parcial da lenhina<sup>75</sup>.

Quando a amostra apresenta a coloração magenta como é o caso da amostra de papel de jornal, é uma indicação de papel produzido a partir de pasta mecânica, isso porque o reativo de floroglucina em contato com a lenhina forma grupos cromóforos. O tratamento químico elimina a lenhina enquanto o tratamento mecânico a mantém.

A CP1, se mostrou negativa à presença de lenhina, não apresentando nenhuma coloração quando em contato com o reagente. Este resultado indica que este papel foi confeccionado mecanicamente, a partir de fibras de trapos, provavelmente algodão. A lenhina está ausente no algodão, embora presente em torno de 2,5% no linho<sup>76</sup> (ver Fig. 19).

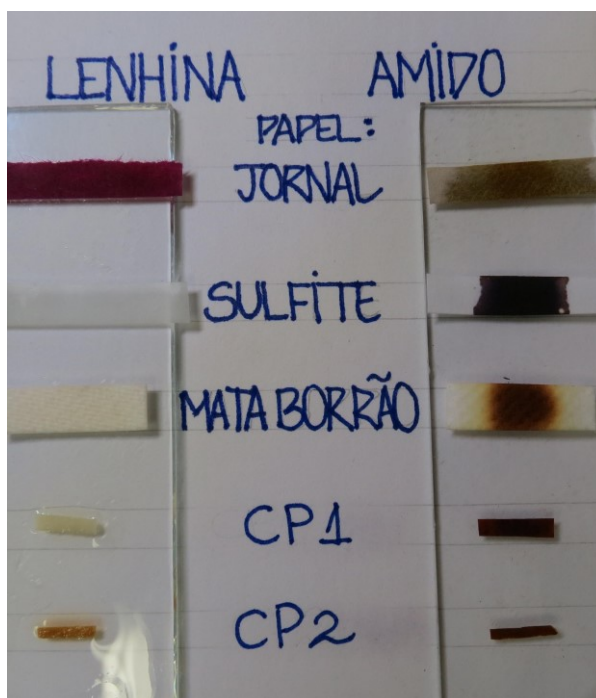


Fig.19 – Resultados dos testes para indicar a presença de lenhina e amido.

(Foto da autora)

<sup>74</sup> Idem, *Ibidem*, p.415; Barrow, W.J. (1969) - *Permanence/Durability of the Book-VI: Spot Testing for Unstable Modern Book and Record Papers*. Richmond, VA: W.J. Barrow Research Laboratory Inc., pp.10-34; Viñas, S. M. (2018) - *La restauración del papel*. Madrid: Tecnos, p.88.

<sup>75</sup> Da Costa, A.; [et al.] - Iron-gall ink studies on acid and alkaline papers and their relation to cellulose microbiological degradation. *International Journal of Conservation Science*, v.9, nº3, pp.413-415.

<sup>76</sup> Ladchumananandasivam, R. (2008) - *Processos químicos têxteis I*. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Centro de Tecnologia, Depto. de Engenharia Têxtil, p.19.

#### 4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica qualitativa é comumente usada para elucidar os compostos químicos presentes na amostra, através das bandas de absorção observadas no espectro. Podemos relacionar cada frequência com um grupo funcional ou ligação entre átomos específicos<sup>77</sup>. Contudo, a interpretação dos espectros de FTIR é dificultada pela semelhança entre os compostos orgânicos presentes nos fungos (por exemplo, polissacarídeos, lípidos e proteínas) e compostos de dimensionamento ou revestimentos de superfície de documentos em papel<sup>78</sup>.

No caso específico desse estudo, as análises ao FTIR nos surpreendeu revelando espectros muito similares nas duas cartas, evidenciando principalmente a presença de celulose. A celulose é um polímero natural, presente na estrutura das paredes das células de plantas, que têm longas cadeias, peso molecular variável e não é solúvel em água como os outros carboidratos.

O algodão puro é formado por 99,8% de celulose, outras fibras têxteis, como o cânhamo e o linho, também possuem grande proporção desse polissacarídeo. Normalmente têm um comprimento médio de 2 a 5 mm e os papéis antigos que foram feitos a partir dessas fibras são comumente chamados de “papéis de trapo”<sup>79</sup>.

Através de comparações com a biblioteca de espectros de infravermelho da IRUG<sup>80</sup>, encontramos alguns picos em regiões de bandas características de alguns compostos químicos, como a lenhina na região de onda de  $1510\text{ cm}^{-1}$  que resultam em traços da presença de lenhina, devido a vibração do anel aromático<sup>81</sup>.

Nenhum pico visível na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que seria indicação da presença de gelatina.

Identificamos também um pico na região entre  $1166\text{ cm}^{-1}$  e  $909\text{ cm}^{-1}$  que pode representar a presença de amido de trigo. Ao compararmos com o espectro do amido de arroz, notamos que há um pico na região de  $1462\text{ cm}^{-1}$  e  $1208\text{ cm}^{-1}$ , que não está presente no espectro das cartas patentes, o que nos leva a crer que a cola utilizada deve ser de amido de trigo.

---

<sup>77</sup> Stuart, B. H. (2004) - *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Chichester, John Wiley & Sons, p.224.

<sup>78</sup> Zotti, M.; [et al.] (2010) - Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. *Elsevier Journal*, p.569.

<sup>79</sup> Vigiano, D. J. M.(2008) - *Estudo da degradação química dos papéis ácidos produzidos a partir de 1850: acervo Arquivo Público Mineiro*. Belo Horizonte: [s. n.]. Relatório apresentado à superintendência do Arquivo Público mineiro, referente ao trabalho realizado em documentação sob a guarda dessa instituição, pp. 36-37.

<sup>80</sup> Biblioteca de espectros de infravermelho da IRUG. In: <http://www.irug.org/search-spectral-database> (Consultado em 17/09/20, 16h).

<sup>81</sup> Xu, F.; [et al.] (2013) - Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, v.104, pp.801–809.

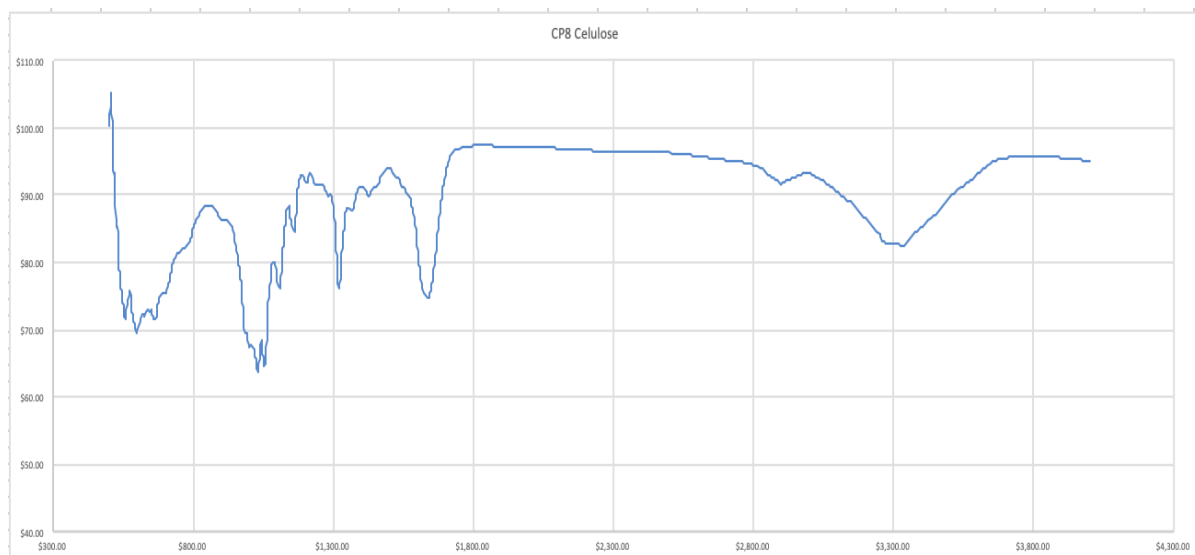


Fig.20 – Espectro *FTIR* da amostra da CP1.

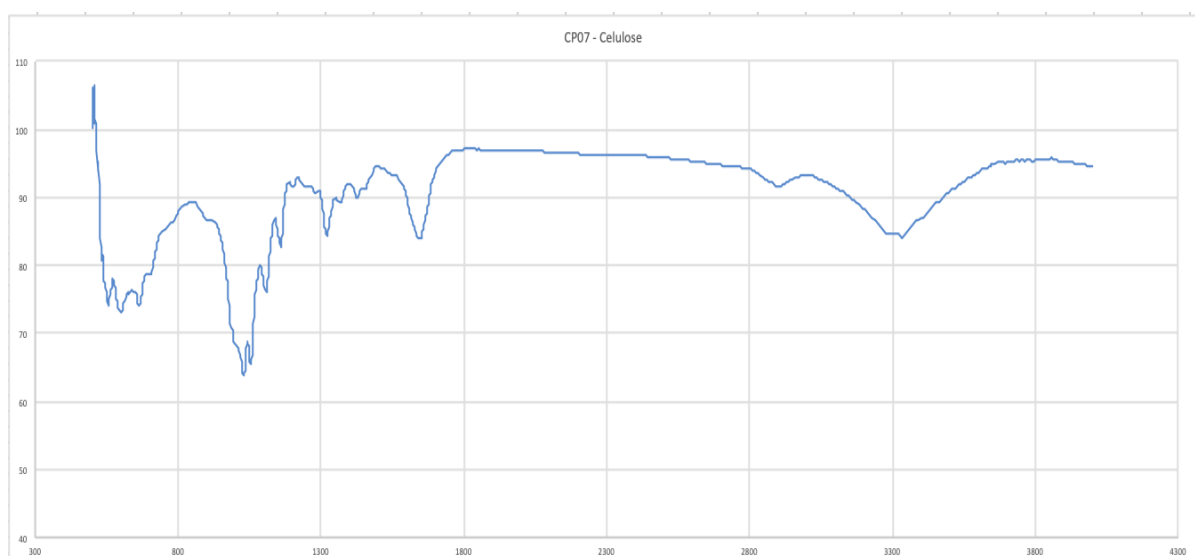


Fig.21 – Espectro *FTIR* da amostra da CP2.

#### 4.6 Medições de pH

Essa é uma medida de grande importância pois nos permite concluir o peso da acidez no processo de degradação dos documentos gráficos. Papéis que apresentem um pH muito ácido<sup>82</sup> estão condenados à destruição, até a perda total da informação neles contidas, a alta acidez é um indício da oxidação sofrida entre a celulose e o oxigênio do ar e pode propiciar o aparecimento de fungos e de inúmeras patologias como o *foxing* por exemplo. Qualquer solução aquosa em contato com o papel ácido, se não for uma solução tamponada, terá seu pH alterado. Um papel

<sup>82</sup> O pH é definido como a concentração de íons hidrogênio H<sup>+</sup> em uma solução. Para que uma solução seja ácida é necessário que a concentração de íons H<sup>+</sup> seja maior que a concentração de íons hidroxila OH<sup>-</sup>. Se a solução for neutra, pode-se dizer que H<sup>+</sup> é igual a OH<sup>-</sup>. Por outro lado, se uma solução é básica, significa que OH<sup>-</sup> é maior que H<sup>+</sup>. O valor do pH é um número aproximado entre 0 e 14 que indica se uma solução é ácida (pH<7), neutra (pH=7), ou básica/alcalina (pH>7). pH é o símbolo para a grandeza físico-química “potencial de hidrogênio” ou poder de concentração de íons H<sup>+</sup>. Essa grandeza – potencial de hidrogênio – é um índice que indica o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio qualquer. Souza, L.A.C.(1988) - *Química aplicada à restauração de papel: Curso de conservação e restauração de documentos gráficos*. Rio de Janeiro: Fundação Casa de Rui Barbosa, p.38.

saudável deve ter seu pH em torno de 9, ou seja, alcalino. Qualquer produto que tenha seu pH abaixo de 6,5 (ácido) deve ser usado no papel com extremo cuidado, pois pode causar danos irreversíveis<sup>83</sup>.

O pH de ambas as cartas foi medido após a limpeza mecânica, antes de efetuar os banhos. Para isso utilizou-se as fitas indicadoras para verificação direta do valor do pH de 0 a 14 em soluções aquosas, da marca Merck®.

Aplicamos umidade em uma parte do documento e, a seguir, colocamos essa mesma parte em contato com a fita medidora de pH<sup>84</sup>.

CP1: Apresentou um  $\text{pH} \cong 7$ , neutro. Por ser um papel feito de trapos e não haver a presença de lenhina, esse papel manteve um pH neutro por mais tempo. O valor neutro de pH apresentado pela CP1 confirma as boas propriedades mecânicas encontradas nesse suporte.

CP2: Apresentou um  $\text{pH} \cong 5$ , ácido. Devido à presença de lenhina que é um forte agente oxidante para os documentos gráficos. Esse pH ácido está diretamente relacionado com a coloração acastanhada<sup>85</sup> que esse documento apresentava.

Finalizamos esse capítulo, com uma tabela comparativa da caracterização dos suportes da CP1 e CP2.

	CP1	CP2
Tipo de papel	Avergoado com filigrana	Liso sem filigrana
Fibras	Longas, soltas e inteiras	Longas e compactadas
Pasta	Pasta mecânica composta de celulose de trapos de algodão	Pasta semi mecânica composta de celulose de fibras de madeira
pH	$\cong 7$	$\cong 5$
Encolagem	Pouca e heterogênea	Muita e homogênea
Elementos presentes	Magnésio, silício, alumínio e cálcio em proporções similares	Enxofre, silício, alumínio e cálcio em proporções similares
Presença de amido	Sim	Sim
Presença de lenhina	Não	Sim

Tabela 2 – Caracterização comparativa dos suportes da CP1 e CP2. (Tabela da autora)

<sup>83</sup> Souza, L.A.C. (1988) - *Química aplicada à restauração de papel: Curso de conservação e restauração de documentos gráficos*. Rio de Janeiro: Fundação Casa de Rui Barbosa, pp.38-39.

<sup>84</sup> Viñas, S. M. (2018) - *La restauración del papel*. Madrid: Tecnos, p.288.

<sup>85</sup> A molécula de celulose será degradada por hidrólise, neste caso, catalisada pelo meio ácido. Como resultado, temos que o grau de polimerização da celulose diminui, ou seja, as moléculas ficam menores pelas sucessivas quebras de ligação. O efeito desta diminuição será o enfraquecimento mecânico, quando valores baixos de pH associam-se a degradação de constituintes como a lenhina e levam à formação de compostos ácidos, geralmente coloridos, que têm o duplo efeito de diminuir ainda mais o pH do papel e provocar o amarelecimento deste. Souza, L.A.C. (1988) - *Química aplicada à restauração de papel: Curso de conservação e restauração de documentos gráficos*. Rio de Janeiro: Fundação Casa de Rui Barbosa, p.38.

## 5. Estado de conservação

Após o diagnóstico das cartas patentes, da identificação das componentes e a observação da reação desses suportes aos exames e análises propostos, foi realizado o registo dos danos e patologias presentes nos documentos.

Assim sendo, neste capítulo, faremos o levantamento do estado de conservação e o mapeamento das degradações, que nos levarão às propostas de tratamento.

### 5.1 Avaliação do estado de conservação

Para uma visualização mais abrangente e comparativa compilamos os danos encontrados nas duas cartas patentes na tabela abaixo apresentada:

Tabela de danos:	CP1	CP2
Ano:	1779	1862
Acidez	pH $\cong$ 7	pH $\cong$ 5
Sujidade	Sim – por todo o documento, principalmente no local do rasgão	Sim – por todo o documento, principalmente no local da dobra
Alteração cromática do suporte	Sim – escurecimento, levemente amarelado	Sim – escurecimento, castanho
Vincos e dobras	Sim – no documento e no selo	Sim – no documento e no selo
Suporte quebradiço	Não	Não
Pontas enroladas	Sim – no local da lacuna	Sim – nas extremidades
Lacunas ao nível do suporte	Sim – grande lacuna central	Não
Lacunas ao nível do registo gráfico	Sim – a lacuna central abrange o registo gráfico	Não
Fragmentos soltos	Sim- pequeno fragmento da área da lacuna contendo a palavra “Braga”	Não
Rasgos	Sim – documento rasgado ao meio, separado em duas partes, pequenos rasgões nas margens	Sim – pequenos rasgos nas margens
Perfurações	Não	Sim – pequenas por todo documento
Cortes	Não	Não
Colas	Sim – muito oxidada no selo	Sim – muito oxidada no selo com migração para o verso
Fita cola	Não	Não
Manchas de humidade	Sim	Sim
Elementos aderidos	Não	Sim no verso
Manchas de gordura	Não	Não
Ferrugem	Não	Não
Tinta ferrogálica	Não	Não
<i>Foxing</i>	Não	Sim- olho de boi
Fungos	Sim	Sim
Manchas de tinta	Não	Não

Tabela 3 – Estado de conservação das cartas patentes em estudo. (Tabela da autora)

### 5.2 Diagnóstico

A degradação do papel, se dá com a cisão da ligação entre as moléculas de celulose, isto é, o rompimento da ligação entre monômeros de glicose. Quando degradadas as fibras passam a ter um menor grau de polimerização, reduzindo o tamanho das moléculas formadoras das fibras de

celulose, o que afeta principalmente as propriedades do papel relacionadas com o comprimento da cadeia molecular da celulose, como a resistência mecânica<sup>86</sup>.

A CP1 apresentou uma oxidação mais leve, com  $\text{pH} \cong 7$ , básico, o suporte não apresentou grandes alterações da tonalidade original, somente um tom ligeiramente amarelado e ainda mantinha suas características mecânicas bem preservadas.

A CP2 apresentou um alto grau de oxidação, com  $\text{pH} \cong 5$ , bastante ácido e danoso para documentos gráficos; o suporte apresenta uma tonalidade castanha acentuada e suas características mecânicas alteradas, nomeadamente, no que diz respeito à maleabilidade do papel.

Observou-se ainda, a presença de marcas de oxidação por contato provocadas por documentos adjacentes, mais visível na CP1.

A ação oxidante da luz e do ar, alterou a tonalidade original dos documentos. Na CP1 o documento apresentou uma coloração amarelada mais acentuada nas bordas do rasgão central, onde houve uma maior exposição das fibras. A CP2 apresentou um tom castanho por todo o suporte, mais acentuado no verso da carta.

A cola dos selos também se encontrava muito oxidada em ambas as cartas, tendo chegado a migrar para a face oposta da folha da CP2 que estava dobrada.

Desgaste dos suportes, esse dano está diretamente ligado ao manuseio, falta ou acondicionamento inadequado, potencializado pela antiguidade desses documentos, o que aumenta a fragilidade desses suportes.

Em ambas as cartas, encontramos, vincos profundos tanto nos locais da dobra das folhas como ao redor da gravura da CP1. Já se notava perda do substrato e especificamente no caso da CP1, uma grande rasgo no local da dobra central que com o tempo levou ao aumento da extensão do rasgão.

Deformações: as bordas dos documentos e dos selos encontram-se muito deformadas.

Perfurações diversas, foram observadas várias perfurações na CP2, espalhadas aleatoriamente por todo o suporte.

Manchas diversas, ocasionadas pelo manuseamento, nomeadamente manchas de gordura e também pela humidade, algumas manchas de maré também eram visíveis nas duas cartas.

---

<sup>86</sup> Vigiano, D. J. M. (2008) – *Estudo da degradação química dos papéis ácidos produzidos a partir de 1850: acervo Arquivo Público Mineiro*. Belo Horizonte: [s. n.]. Relatório apresentado à superintendência do Arquivo Público mineiro, referente ao trabalho realizado em documentação sob a guarda dessa instituição, p.45.

Sujidade generalizada em ambas as cartas, espalhadas pela superfície de forma heterogênea.

Estado geral de conservação CP1: Muito Deteriorado

Quanto à acidez o documento apresentou um pH básico, não possuindo nenhuma reserva alcalina no suporte, porém sem grandes alterações de cor. Manchas de humidade visíveis principalmente no verso do documento. Inúmeras marcas de dobras formando vincos, alguns desses com marcas bem profundas e permanentes na altura da gravura. Podemos indicar como dano principal, a lacuna de grandes dimensões observada ao centro do documento e que teve aparentemente como ponto de origem o rasgão observado na zona de dobra. A lacuna apresenta as extremidades bastante oxidadas e com a tonalidade bem acastanhada e, como se encontra na zona de composição, houve uma perda irreparável do seu conteúdo, um pequeno fragmento com a palavra “Braga” se encontrava fixado por um ponto mínimo no local da lacuna central, já prestes a se soltar por completo, esse fragmento contém a informação da localidade desta carta patente que é de alta relevância para esse documento. As pontas do papel estavam ligeiramente enroladas e com alguns pequenos rasgões a volta das margens.

O selo de papel, colado na parte inferior do documento, se encontrava deformado e rasgado em algumas partes, embora com o alto relevo ainda preservado. A cola central do selo, estava bastante oxidada e com a coloração muito alterada.

Não detectamos atividade microbiológica neste documento, tão pouco manchas de *foxing* foram observadas sob a fluorescência por ultravioleta.

Estado geral de conservação CP2: Deteriorado

Quanto à acidez, o documento se encontrava bastante ácido, com escurecimento generalizado e homogêneo.

Presença de sujidades espalhadas sobre todo o suporte, tanto na frente como no verso, com maior acumulação na parte superior central do verso da folha, que esteve exposta ao tempo quando dobrada.

Vincos profundos das dobras, com grande acúmulo de sujidade. O suporte também teve suas características mecânicas alteradas pela oxidação, tornando a folha pouco maleável.

Existência de inúmeros rasgões, enrolados e amassados foram detectados espalhados pelas margens do documento, assim como minúsculas perfurações e perdas de suporte em algumas das dobras, que puderam ser vistas através da luz transmitida.

O selo de papel, colado na parte inferior do documento, se encontrava deformado e rasgado

em algumas partes, com o alto relevo ainda preservado. A cola central do selo, estava bastante oxidada e com a coloração muito alterada, notou-se a migração dessa oxidação para a face oposta que ficou em contato com o selo enquanto a carta esteve dobrada.

Manchas de humidade foram observadas por toda a superfície, bem como manchas decorrentes de atividade biológica, *foxing* e manchas provocadas pela presença de partículas metálicas.

## **6. Critérios e definição da proposta de intervenção**

A intervenção de conservação e restauro deve ser norteada em todas as fases do tratamento pelos princípios éticos dos conservadores restauradores, tendo sempre em vista as diretrizes que regulam as intervenções, presentes no seu código deontológico.

A escolha da proposta de intervenção neste trabalho privilegia a intervenção mínima e a utilização de metodologias que permitem alcançar a estabilidade e longevidade dos documentos, de forma a devolver a leitura unitária e sua estética original, com total respeito pela obra, pelo seu significado e o material que a compõe, como algo insubstituível<sup>87</sup>, assumindo o compromisso de durante o tratamento somente utilizar materiais compatíveis com os originais e assegurando a reversibilidade de todas as ações executadas.

A conservação inclui todas as medidas tomadas e todos os estudos feitos com o propósito de reabilitar obras danificadas ou deterioradas e preservar as suas características originais. A competência na conservação não é inteiramente uma questão de conhecimento artístico e químico, aos materiais e métodos, ainda que esses sejam muito necessários; a perícia e o discernimento adquiridos através da prática são fatores determinantes para o sucesso de qualquer intervenção<sup>88</sup>.

Cesare Brandi, autor da obra *Teoria do Restauro*, afirma que, sempre que se descobre que a condição de uma obra de arte exige o sacrifício de parte de seu material, o sacrifício, ou qualquer outro tratamento, deve ser realizado do ponto de vista que a estética exige. O caso estético sempre prevalece, uma vez que a singularidade da obra de arte em relação a outros produtos humanos não depende de seu ser material, ou de sua dupla natureza histórica, mas de sua natureza artística. Uma vez perdida a natureza artística, nada restará além da relíquia<sup>89</sup>.

O estado de conservação em que se encontravam os dois documentos em estudo, não permitia o seu pleno uso, sob o risco das cartas continuarem se degradando até a perda total da informação nelas contidas. Diante disso, optamos pela intervenção curativa no intuito de restituir a integridade física e química das cartas patentes.

### **6.1 Considerações sobre os tratamentos aquosos em documentos gráficos**

Nesta sessão, serão revistos alguns conceitos sobre os tratamentos aquosos, que nos nortearam na seleção dos procedimentos para a intervenção de restauro das cartas patentes.

O tratamento aquoso é a etapa mais delicada e arriscada na conservação dos documentos

---

<sup>87</sup> Brandi, C. (2005) - *Theory of restoration*. Firenze: Nardini Editore, p.49.

<sup>88</sup> Mayer, R. (2002) - *Manual do Artista*. São Paulo, Martins Fontes, p.545.

<sup>89</sup> Brandi, C. (2005) - *Theory of restoration*. Firenze: Nardini Editore, p.49.

gráficos, mas também a mais eficaz para proceder à restituição das pontes de hidrogénio, à inclusão de reserva alcalina, à estabilização de microrganismos e ao branqueamento de manchas que prejudiquem a sua leitura, sem esquecer que a prevenção deve vir sempre em primeiro lugar, podendo muitas vezes evitar o tratamento.

Estruturalmente, a limpeza aquosa tem a capacidade de fazer com que as fibras se reorganizem, pois, as moléculas de água se ligam às fibras de celulose através das pontes de hidrogénio, fornecendo mais volume à sua estrutura, criando assim espaço e facilitando sua reestruturação<sup>90</sup>.

A ideia de que as lavagens e a desacidificação<sup>91</sup>, quando devidamente bem aplicados, podem apresentar efeitos colaterais tanto positivos como negativos nas propriedades do papel, vem sendo expressa e apoiada em diversas publicações científicas; estudos afirmam que de acordo com os princípios de intervenção mínima, lavagens e desacidificação devem ser aplicadas aos papéis ácidos antes de qualquer intervenção de consolidação, pois atuarão restaurando as propriedades mecânicas e a maleabilidade<sup>92</sup>.

Outro princípio com implicações importantes na conservação e na tomada de decisões sobre preservação, diz respeito à taxa de envelhecimento; pesquisas baseadas exclusivamente em testes de envelhecimento acelerado mostraram que o envelhecimento é inicialmente um processo linear que desacelera após um certo ponto<sup>93</sup>.

Margaret Hey<sup>94</sup> expandiu essa ideia, sugerindo que em uma condição húmida, uma reação sinérgica entre fungos e metal - não importando qual inicie a reação - continuará baixando o pH do substrato afetado até que seja reduzido o suficiente para matar os próprios fungos existentes. Isso explicaria o porque das manchas de *foxing*, com origem metálica, serem pontuais e não se espalharem por todo suporte.

As lavagens e a desacidificação são intervenções fortemente fundamentadas em pesquisas

---

<sup>90</sup> Vaz, I. (2014) - *Restauro de volume de licenças de obras de 1924, pertencente ao arquivo histórico municipal do Porto: procedimento, identificação e acondicionamento do seu conteúdo de suporte opaco e transparente*. [S. l.: s. n.]. Relatório de estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para obtenção do grau de mestre em conservação e restauro, p. 113.

<sup>91</sup> A lavagem e a desacidificação para estabilização dos suportes em papel tem sido objeto de investigação constante e diferentes métodos são sugeridos para esse processo na literatura: aquosos, não aquosos, por fumigação, são alguns dos procedimentos que encontramos na literatura da área. A desacidificação por meio aquoso consiste em selecionar uma solução alcalina que potencialize a água da lavagem e a torne capaz de converter o pH ácido do suporte em um pH básico ou alcalino e ainda que seja suficiente para criar uma reserva alcalina no papel. Tang, L. C. (1981) - Washing and Deacidifying Paper in the same Operation. In *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II*. Washington, D.C.: American Chemical Society. Capítulo 7, p.64.

<sup>92</sup> Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, pp. 66-79.

<sup>93</sup> Vd. Zervos, S. (2013) - Revising established tenets in paper conservation. *Elsevier*, Athens, p.1; Zou, X.; [et al.] (1996) - Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose*, v. 3, p. 245.

<sup>94</sup> Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, pp. 66-79.

científicas e é unânime que a acidez é o fator interno mais crítico e o maior responsável pelo envelhecimento do papel, ou seja, a hidrólise ácida da celulose é a principal responsável pelo envelhecimento do papel<sup>95</sup>. Assim justifica-se que a maioria das estratégias de estabilização química tem por objetivo a remoção da acidez solúvel e/ou neutralizar a parte insolúvel. A remoção da acidez solúvel em água se dá através das lavagens, que além disso, também atuam na coloração acastanhada resultando numa melhoria estética da obra<sup>96</sup>.

Hey<sup>97</sup> em seu estudo sobre limpezas aquosas e desacidificação aquosa em papéis, defende que esses são os estágios mais importantes da conservação de documentos gráficos, qualquer outro procedimento que possa ser feito no sentido de consertar, reintegrar, reparar... só terá valor estético, a menos que o próprio papel tenha sido deixado nas melhores condições químicas possíveis.

É claro que nessa discussão não existe uma verdade geral e absoluta, e sim a avaliação de cada caso e a sensibilidade aliada a prática do conservador restaurador para escolher qual abordagem se adequa melhor, sempre que tiver realizado todos os testes de solubilidade dos materiais gráficos e de resistência do papel à humidade.

O tratamento de alcalinização é um processo que visa converter a acidez em uma condição alcalina, removendo simultaneamente a descoloração que for solúvel. Mas para que esse tratamento seja eficaz a longo prazo, é muito importante conhecer as causas da acidez.

A acidez do papel pode ter cinco causas:

- A produção de grupos carboxilos, produzidos em decorrência do processo de branqueamento oxidativo na produção do papel, ou da degradação da celulose provocada pela presença de metais pesados, como o ferro e o cobre, intrínsecos à sua produção.
- A hidrólise parcial ou total do alúmen (sulfato de potássio-alumínio), que era acrescentado à encolagem de gelatina durante a produção dos papéis mais antigos.
- Presença de sulfato de alumínio usado em encolagens com resinas, designado por composto colofónia-alúmen, amplamente utilizado a partir de 1807, que sofre uma hidrólise parcial se ligando à celulose e não pode ser removido facilmente<sup>98</sup>.

---

<sup>95</sup> Cf. Zervos, S. (2010) - Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. In A. Lejeune & T. Deprez (Eds.), *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*. Nova Publishing, New York, p.157; Zou, X.; [et al.] (1994) - Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, v.43, pp. 393-402.

<sup>96</sup> Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, pp. 66-79.

<sup>97</sup> IDEM, *Ibidem*. p.66.

<sup>98</sup> Launer, H. F. (1939) - Retention of aluminium ion and hydrogen ion in paper, *Journal of Research*, National Bureau of Standards, U.S.A., pp. 663-674.

- Presença do ácido sulfúrico advindo das tintas ferrogálicas, que apesar de provocar apenas danos localizados, pode levar à perda completa do material da escrita e à oxidação da celulose induzida pelo ferro.

- Presença do dióxido de enxofre proveniente dos poluentes do ambiente, que se convertem em ácido sulfúrico no papel.

Identificar as causas da acidez no papel que se está tratando, se isso for possível, facilitará a tomada de decisão relativa ao seu tratamento.

A oxidação do papel induzida pelas partículas metálicas, se revelará pela descoloração local, como o *foxing* tipo olho de boi, por exemplo. Já os fungos preferem um ambiente ácido para se desenvolver, além de produzir ácidos a partir do seu processo metabólico que geram a descoloração, sendo por isso indicativos da presença de um papel ácido.

O ácido sulfúrico e alguns produtos da degradação da celulose de cadeia curta, são solúveis em água e portanto facilmente removidos nas lavagens, no entanto, alguma acidez irá permanecer na forma de grupos carboxilo na cadeia de celulose ou como sulfato de alumínio parcialmente hidrolisado<sup>99</sup>. Somente a lavagem com água destilada, já removeria a acidez solúvel, mas provavelmente não tornaria o pH desse papel neutro. Portanto o tratamento eleito deve ser capaz de lidar com os dois tipos de acidez e, na medida do possível, prevenir sua recorrência futura.

Para uma maior eficácia na remoção da acidez solúvel do papel e neutralização dos grupos ácidos na celulose, é essencial que as soluções tenham uma boa penetração na estrutura do papel, porém, em decorrência da tensão superficial, alguns papéis costumam a molhar por completo, mesmo após a imersão prolongada e diante disso a eficácia das lavagens fica comprometida, porque a acidez permanecerá no miolo do papel e continuará a destruí-lo; é necessário lembrar que esta acidez residual também consome rapidamente qualquer reserva alcalina deixada após o tratamento<sup>100</sup>.

Os líquidos com baixa tensão superficial penetram mais rapidamente em corpos porosos como o papel. A água, tem uma tensão superficial particularmente alta e uma forma de reverter essa característica, acelerando a humectação do papel, é através da adição de um líquido com menor tensão superficial<sup>101</sup>.

Recomenda-se o uso de álcool etanol, metanol ou isopropanol, adicionado à solução de desacidificação, na proporção de 1:1, estudos indicam que todos funcionam bem, já que são

---

<sup>99</sup> Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, p. 66.

<sup>100</sup> IDEM, *Ibidem*, p.67.

<sup>101</sup> Viñas, S. M. (2018) - *La restauración del papel*. Madrid: Tecnos, p.206.

facilmente eliminados do papel, sendo totalmente desnecessário o uso de outros agentes tensoativos para molhar o papel, esses produtos não apresentam riscos para a saúde dos restauradores a exceção do metanol que deve ser evitado, uma vez que pode ser danoso para a saúde<sup>102</sup>.

As lavagens que sucedem a aplicação da solução de desacidificação devem ser realizadas imediatamente a seguir, de forma a evitar a evaporação do álcool presente na mistura de água, maximizando a sua ação.

Outro fator importante a se considerar, que afeta diretamente as lavagens, é a água. A água desionizada, amplamente utilizada nas oficinas de restauro, é uma água sem metais pesados, em particular o ferro e o cobre, mas também sem quaisquer compostos de cálcio e magnésio dissolvidos, resultando, em uma água com pH neutro, mas que pode chegar a ter um pH ácido, abaixo de 5. A água ácida ou mesmo neutra, removerá compostos alcalinos benignos presentes no papel e pode inclusive ativar outras formas de degradação no papel como os fungos. O benefício da água desionizada será evitar a adição de metais pesados como o ferro e o cobre que são fortemente absorvidos pela celulose e altamente degradantes, essa água deverá ser alcalinizada pela adição de hidróxido de cálcio, antes da lavagem do papel, pois isso elevará o pH a um nível seguro entre 8 e 9<sup>103</sup>.

A temperatura da água é igualmente importante, uma vez que quanto mais elevada for a temperatura mais rápido e eficaz será o processo de lavagem; pode-se optar por uma temperatura de até 40°C, que está próximo do limite que as mãos podem suportar<sup>104</sup> para além de não se correr o risco de remoção de alguma encolagem original de gelatina, que é solubilizada a partir dos 50°C.

A duração de cada lavagem também pode variar de acordo o tipo de papel, a quantidade de sujidade superficial que apresenta e o tipo de material gráfico presente na obra. A intenção da lavagem é remover a acidez solúvel e o máximo de descoloração quanto possível, e como grande parte da acidez solúvel está presente na forma de produtos de degradação coloridos, então, é entendível que a lavagem deve ser realizada até que a solução aquosa não apresente qualquer tonalidade<sup>105</sup>.

Não há dúvida de que a humidificação antes da desacidificação melhora nitidamente a

---

<sup>102</sup> Kelly, G. B.; Fowler, S. (1978) - Penetration and placement of alkaline compounds in solution-deacidified paper. *Journal of the American Institute of Conservation*, v.17, pp.33-43; Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, p.67.

<sup>103</sup> Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, p. 68.

<sup>104</sup> IDEM, *Ibidem*. p. 68.

<sup>105</sup> Vd. Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, p.69; Lienardy, A.; Van Damme, P. (1990) - Paper Washing. *The paper conservator*, v.14, p.25.

resistência do papel ao envelhecimento: do ponto de vista da alvura, do pH e das propriedades mecânicas. Sempre que possível deve-se humidificar o papel antes da desacidificação<sup>106</sup>.

Ainda sobre as limpezas aquosas, devemos dizer que esse procedimento pode remover também a encolagem original, por isso os banhos devem ser sempre seguidos da reposição da encolagem<sup>107</sup>.

A desacidificação:

Ao longo da história da produção do papel, diversas substâncias e compostos químicos já foram utilizados com os mais variados propósitos, como por exemplo o tetraborato de sódio [bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )], amplamente utilizado para desacidificação de documentos, mas que teve seu uso abandonado por ser apontado como catalisador de degradação de grupos álcool da celulose. Em seu lugar passou-se a utilizar o hidróxido de sódio ou soda cáustica (NaOH), empregado no próprio processamento da celulose, com a ressalva de que na desacidificação de papéis com polpa química branqueada, o uso desse composto pode levar à quebra das ligações que unem as moléculas de glicose, que formam a cadeia da celulose<sup>108</sup>.

Portanto, o uso de produtos como NaOH, um alcali forte, deve limitar-se a papéis de pasta mecânica, onde também atua na remoção da lenhina oxidada. Em papéis de polpa química a desacidificação deve ser feita com alcalis fracos, já que alcalis fortes podem quebrar as ligações que unem as moléculas de glicose do polímero da celulose, considerada como uma reação indesejável quando o objetivo é justamente preservar acervos em papel.

Testes realizados por Arney<sup>109</sup>, mostraram que a alcalinização dos papéis de trapo e jornal resultou na diminuição em suas taxas de amarelecimento e na fragilidade do suporte. Evidenciando a importância da identificação prévia do tipo de pasta, para a realização ou não da alcalinização e/ou para a escolha dos produtos mais adequados.

Lavar o papel, em toda sua extensão, removerá a acidez solúvel, mas apenas uma água de lavagem alcalina terá a capacidade de neutralizar alguns grupos carboxilo da celulose. Esta reação é parcial, porque a alcalinidade está presente na forma de bicarbonatos de cálcio e magnésio solúveis e estes só podem neutralizar alguns grupos carboxilo. Então, poucas águas de lavagem seriam de fato alcalinas o suficiente para deixar no papel uma reserva adequada de

---

<sup>106</sup> IDEM, *Ibidem*. p.29.

<sup>107</sup> Moropoulou, A.; Zervos, S. (2003) - The immediate impact of aqueous treatments on the strength of paper. *Restaurator*, v.24, p.14.

<sup>108</sup> Silva, A. G.; [et al.] (2000) - Desacidificação de documentos impressos em papéis de pasta mecânica. In: *Anais do X Congresso da Associação Brasileira de Conservadores*, São Paulo, pp.131-135.

<sup>109</sup> Arney, J.S.; [et al.] (1979) - The influence of desacidification on the deterioration of paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, v.19, n°1, p.38.

carbonatos protetores.

O hidróxido de cálcio é amplamente utilizado na conservação e restauro de documentos gráficos porque não danifica a celulose durante a imersão, para além disso os iões cálcio são rapidamente absorvidos pela celulose e, uma vez que o papel é removido da solução no final da desacidificação, o dióxido de carbono restante será rapidamente absorvido pelo ar, de modo que fará com que o valor de pH caia conforme ocorrer a conversão em carbonato.

Todos esses compostos utilizados para a desacidificação são instáveis ao ar e se converterão rapidamente em carbonatos que ficarão depositados na estrutura do papel<sup>110</sup>.

As duas soluções mais utilizadas para desacidificação são o hidróxido de cálcio e o bicarbonato de magnésio. Comparativamente, o hidróxido de cálcio apresenta algumas vantagens, os iões cálcio se ligam à celulose com mais força do que os iões magnésio, garantindo assim, maior retenção e melhor neutralização dos grupos carboxilo. A solução de hidróxido de cálcio sendo básica neutralizará todos os grupos carboxilo, por mais fracos que sejam. A solução de bicarbonato de magnésio só pode neutralizar os grupos ácidos fortes o suficiente para deslocar o bicarbonato, além disso, a solução de hidróxido de cálcio é mais fácil de preparar e estável ao calor, pode ser usada aquecida e tem maior estabilidade à luz.

O branqueamento:

Por branqueamento entende-se uma alteração química de um composto colorido que desfigura o papel, de modo que se transforma em um composto incolor<sup>111</sup>. A maioria dos agentes branqueadores reagem oxidando a mancha, mas também existem os agentes que atuam como redutores, como por exemplo o borohidreto de sódio.

Pesquisas comprovam que um agente de branqueamento adequadamente escolhido e empregado, pode aumentar a resistência contra o envelhecimento do papel<sup>112</sup>. Ainda que essa seja uma discussão controversa entre restauradores de obras gráficas, uma vez que não podemos deixar de refletir a respeito do efeito desses tratamentos sobre a vulnerabilidade das cores, das tintas e da celulose. Logicamente, na opção do branqueamento, deve se levar em conta diversos fatores como o tipo de papel, o tipo de material gráfico nele aplicado e ponderar entre os resultados estéticos após branqueamento em contraponto com os efeitos prejudiciais que pode acarretar ao papel após o tratamento.

O branqueamento das manchas mais persistentes no papel, só deve ser realizado quando

---

<sup>110</sup> Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, p.77.

<sup>111</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p. 11.

<sup>112</sup> Ďurovlč, M.; Zelinger, J. (1993) - Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections. *Restaurator*, v.14, p.78.

estas prejudicam a aparência visual ou quando o texto ou imagem estiverem afetados; deve ser avaliado à medida em que a aparência melhorar, não sendo necessário na maioria das vezes a remoção total das manchas nem tão pouco um branqueamento excessivo do papel, uma vez que esse é o procedimento de restauro que potencialmente pode causar mais danos ao papel.

Em termos químicos o processo de branqueamento, consiste na oxidação ou redução dos grupos carbonilo em grupos carboxilo incolores, mais ácidos e mais solúveis ou em grupos hidroxilo quimicamente mais estáveis. O processo de branqueamento ocorre ao introduzir um agente oxidante ou redutor na estrutura do papel, e os grupos carbonilo, que são moléculas orgânicas responsáveis pela produção de cor, através da absorção e emissão de radiação eletromagnética dentro do espectro visível, rompem suas ligações covalentes simples e duplas; quando essa estrutura química é alterada, este grupo cromóforo perde a capacidade de absorver a luz visível, e deixa de produzir o composto colorido responsável pelo aparecimento da mancha<sup>113</sup>.

Existem diversos produtos químicos disponíveis no mercado para o branqueamento, sendo que selecionamos os quatro mais utilizados por restauradores na atualidade, segundo a pesquisa de Alexopoulos e Zervos<sup>114</sup>. Contam-se entre eles, os hipocloritos de cálcio e de sódio, o peróxido de hidrogénio, o permanganato de potássio e o borohidreto de sódio.

Os hipocloritos, felizmente, são compostos de branqueamento muito estudados pela indústria papelreira devido ao seu amplo uso na produção de papel.

Duas reações acontecem em simultâneo durante o branqueamento: a primeira é a reação entre o composto branqueador e a mancha do papel, e que pode ser acompanhada visualmente, já a segunda é invisível e reflete a reação entre o composto branqueador e a celulose do papel.

É de vital importância compreender que, se o valor do pH da solução branqueadora for prejudicial ao papel, quanto mais concentrada, mais o papel será danificado<sup>115</sup>.

A degradação da celulose durante o branqueamento, ocorre pela cisão imediata da cadeia celulósica quando oxidada ou pela presença de grupos carbonilo ao longo dessa cadeia, que torna a mesma mais suscetível a danos por ácidos (incluindo os de seus próprios grupos carboxilo) e também por alcalis cáusticos, como o hidróxido de sódio, presente nas soluções de hipoclorito de sódio.

---

<sup>113</sup> Smith, A. W. (2012) - Bleaching in paper conservation. *Restaurator*, v.33, p.226.

<sup>114</sup> Segundo a pesquisa de Alexopoulos e Zervos, 35,5% dos restauradores entrevistados preferem utilizar o peróxido de hidrogénio, 24,2% preferem o borohidreto de sódio, 6,5% o permanganato de potássio e 4,8% os hipoclorito de cálcio ou de sódio. Cf. Alexopoulos, I.; Zervos, S. (2016) - Paper consolidation methods: an international survey. *Journal of cultural heritage*, p.2.

<sup>115</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p. 10.

O processo de branqueamento por oxidação também pode produzir grupos carboxilo a partir dos grupos carbonilo presentes no papel, que se forem devidamente neutralizados, serão menos prejudiciais – de fato, uma vez que a produção de grupos carboxilo ocorre com mais frequência por meio da oxidação de grupos carbonilo, a estabilidade da celulose é assim melhorada. Se não forem neutralizados, sua acidez ajudará a hidrolisar a celulose, enfraquecendo sua estrutura e a combinação dos grupos carbonilo e carboxilo resultará em uma descoloração da celulose ainda maior<sup>116</sup>.

Aconselha-se no caso do hipoclorito, utilizar baixas concentrações para o branqueamento geral e concentrações um pouco mais elevadas para manchas pontuais mais resistentes, de modo que o branqueamento seja realizado de forma mais rápida e seletiva.

Os hipocloritos de cálcio e sódio, são produzidos da mesma maneira, através da ação do cloro em estado gasoso sobre o excesso do respectivo alcali, isto é, o hipoclorito de sódio resulta da ação do gás cloro sobre o hidróxido de sódio<sup>117</sup>.

Os hipocloritos de sódio e cálcio produzem resultados diferentes, sendo o efeito do hipoclorito de cálcio definitivamente mais suave.

Para remover manchas pesadas de bolor, apenas soluções de hipoclorito concentradas são eficazes<sup>118</sup>. Isso justificaria, o amplo uso dos hipocloritos de sódio e cálcio para fins de branqueamento, além de serem baratos e de fácil manuseio, portanto é imperativo que suas características de trabalho sejam totalmente compreendidas, para que as soluções possam ser empregadas com segurança.

A diferença entre os hipocloritos pode ser explicada, lembrando que ambas as soluções branqueadoras, não são apenas soluções de hipoclorito de sódio ou cálcio, uma vez que estão igualmente presentes os hidróxidos de sódio e de cálcio. As reações de branqueamento dos dois hipocloritos com a celulose são idênticas, a diferença está na reação distinta dos dois hidróxidos com a celulose. O hidróxido de sódio reage com a celulose inicialmente inchando-a, e dependendo da concentração empregada e do tempo de imersão, irá dissolver gradualmente a celulose de cadeia curta e oxidada. Já o hidróxido de cálcio, não tem essa ação de dilatação ou dissolução, em condições idênticas dos dois hipocloritos, o maior efeito de branqueamento será notado no hipoclorito de sódio em consequência da ação paralela de dilatação das fibras de celulose. Com a solução de hipoclorito de cálcio a ação de inchaço está ausente e o

---

<sup>116</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p.11.

<sup>117</sup> IDEM, *Ibidem*. p.12.

<sup>118</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p.10.

branqueamento é restrito às superfícies das fibras<sup>119</sup>.

O hipoclorito de cálcio deverá ser filtrado, uma vez que as partículas do hidróxido de cálcio em suspensão podem causar um branqueamento local mais intenso.

Para se evitar danos a celulose durante o branqueamento com hipoclorito o valor do pH da solução deve estar em torno de 9,5. Um pH abaixo deste valor, oferecerá um branqueamento mais rápido, no entanto, esse benefício será temporário, uma vez que na reação com as manchas terá seu pH tão reduzido, que causará oxidação da celulose, gerando a coloração amarelada no decorrer do tempo. Da mesma forma, deve-se evitar um pH acima de 10,5 na solução de hipoclorito, pois a consequência será um branqueamento muito lento que acarretará um longo período de imersão do papel na solução, o que também pode ser perigoso.

Dessa forma, todos os fatores que contribuem para o declínio na alcalinidade da solução devem ser compreendidos, são eles: os que surgem diretamente da ação de branqueamento em si e os que surgem da maneira como o branqueamento é realizado.

Quando o papel manchado é colocado em uma solução de hipoclorito, a interação entre a mancha e o agente branqueador produz ácidos orgânicos e ácido clorídrico, de forma que o valor do pH da solução cai rapidamente<sup>120</sup>.

A solução de hipoclorito de sódio é fortemente alcalina, não sendo incomum encontrar um pH acima de 11,4. Na reação de branqueamento o hidróxido de sódio resultante, se combinará com o dióxido de carbono atmosférico, produzindo carbonato de sódio que é um composto muito solúvel e muito alcalino, contribuindo para a alcalinidade geral da solução. Já o hipoclorito de cálcio é menos alcalino e menos solúvel, daí a necessidade de filtrar a solução antes do uso.

Quanto menor o volume da solução de hipoclorito, maior será a alteração baixando o seu pH, pois haverá menos alcalis para neutralizar os ácidos formados<sup>121</sup>. Caso haja a necessidade de uma solução diluída de hipoclorito de cálcio, o valor inicial do pH pode ser aumentado adicionando hidróxido de cálcio durante a diluição.

Após o tratamento com a solução branqueadora, o papel deve ser lavado imediatamente em água<sup>122</sup>, para em seguida proceder com a lavagem ácida que irá eliminar o hipoclorito residual, essa lavagem ácida também deverá ser removida com água. Só então o papel estará pronto para a alcalinização final por via aquosa.

---

<sup>119</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p.12.

<sup>120</sup> IDEM, *Ibidem*, p.14.

<sup>121</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p. 15.

<sup>122</sup> IDEM, *Ibidem*, p. 15.

Em nenhuma hipótese o banho ácido deverá ser realizado diretamente após o branqueamento, sob o risco de baixar o pH para valores que oferecem grande risco à celulose.

A discussão em relação ao uso do tiosulfato de sódio, como neutralizador do hipoclorito também é controversa uma vez que a retenção desse produto pelas fibras do papel ocorre com grande intensidade, podendo ocasionalmente gerar manchas castanhas. Para evitar isso, é imprescindível, submeter o papel a lavagens sucessivas após a neutralização com tiosulfato de sódio.

Outras opções de neutralizadores são o bissulfito de sódio e metabissulfito de sódio. Ambos reagem em solução como ácidos fracos e os subprodutos da destruição do hipoclorito, bem como os próprios compostos originais, são prontamente lavados do papel, ainda que sejam contraindicados para uso em papéis por serem sais de sódio. Como último recurso de neutralização do hipoclorito seria a utilização de uma solução ácida, como o ácido acético, que irá baixar o pH da solução eliminando o hipoclorito residual, que posteriormente será eliminado do papel com sucessivas lavagens. Esse procedimento vem sendo apresentado como ideal, em lugar da utilização do tiosulfato de sódio<sup>123</sup>.

Estabelecemos abaixo um roteiro seguro para a execução da lavagem de branqueamento com hipoclorito:

- As soluções de branqueamento devem ser feitas no momento do uso e a solução deve ser trocada tantas vezes quanto necessário de forma a garantir que está ativa.
- O papel já deve ter sido submetido a uma humidificação e desacidificação antes do branqueamento.
- Preferivelmente utilize uma solução de hipoclorito de cálcio, já devidamente filtrada, verificando sempre, o pH da solução resultante e, se necessário, ajustando-o até 10,5, através da adição de hidróxido de cálcio.
- O papel não deve estar seco ao ser submetido ao branqueamento, e caso isso aconteça, humedeça-o novamente antes de ser imerso na solução branqueadora.
- Após o banho na solução branqueadora, deve-se lavar o papel abundantemente com água, trocando-a enquanto permanecer o cheiro do agente branqueador.
- Escorra o papel levemente e mergulhe em solução de ácido acético a 5% por 5 minutos.
- Lave novamente, mudando a água em intervalos até que ela não indique mais uma reação ácida, tendo em conta os valores medidos através das fitas indicadoras de pH.

---

<sup>123</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, pp.15-16.

- Escorra o papel e depois mergulhe-o em solução saturada de hidróxido de cálcio e água, na proporção de 1:1, por 30 minutos.

- Deixe secar em uma superfície plana.

O peróxido de hidrogénio, disponível comercialmente, é frequentemente acidificado com ácido sulfúrico para adquirir estabilidade, podendo por isso ser muito prejudicial à celulose quando usado em condições ácidas com pH abaixo de 4. A solução deve ser armazenada em local fresco para que o oxigénio não escape da solução muito rapidamente.

O peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é um dos oxidantes mais versáteis que existe, com um poder de oxidação superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Através da catalisação, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser convertido em radical hidroxilo (OH), que tem uma reatividade apenas inferior ao flúor. Apesar do poder de reação, o peróxido de hidrogénio é um metabólito natural em muitos organismos, e quando decomposto, é libertado na forma de bolhas que correspondem a moléculas de oxigénio e água<sup>124</sup>.

As condições mais seguras para o branqueamento com peróxido de hidrogénio são alcalinas, mas é preciso considerar ainda outro fator a esse branqueamento: na presença de vestígios de alguns metais e seus sais, especialmente ferro e cobre, ocorrerá a degradação muito severa da celulose. Por isso não deve ser usado em obras com *foxing* tipo olho de boi<sup>125</sup>.

A solução de peróxido de hidrogénio pode se tornar alcalina através da adição de amônia. Isso fornecerá as condições corretas para o branqueamento<sup>126</sup>, mesmo que o ácido sulfúrico tenha sido usado como estabilizante, qualquer degradação do sulfato de amônio que possa ocorrer não terá consequências sobre o papel, uma vez que qualquer parte do ácido sulfúrico que possa ser liberado será imediatamente neutralizado pelo carbonato deixado no papel<sup>127</sup>.

Resíduos de peróxido de hidrogénio são facilmente removidos do papel através da lavagem; o tempo necessário dessa lavagem depende do papel, do meio e da concentração da solução utilizada para o branqueamento<sup>128</sup>.

Para um branqueamento seguro, deve-se estar atento aos seguintes passos:

- Nunca use peróxido de hidrogénio em papéis ácidos, por isso o tratamento deve ser antecedido por uma humidificação, lavagem e eventual desacidificação.

---

<sup>124</sup> Mattos, I. L.; [et al.] (2003) - Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v.26, p.37.

<sup>125</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p.17.

<sup>126</sup> Carr, D.; [et al.] (2006) - Effects of selects aqueous treatments on the properties of two papers. *Studies in Conservation*, v. 51, p.190.

<sup>127</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p. 20.

<sup>128</sup> Carr, D.; [et al.] (2006) - Effects of selects aqueous treatments on the properties of two papers. *Studies in Conservation*, v. 51, p.190.

- Deixe secar de forma a permitir que decorra a precipitação de carbonatos no papel, que têm uma função protetora sobre o papel.

- Torne a solução de peróxido de hidrogénio mais alcalina, através da adição de solução de amónia.

- Uma vez que o peróxido de hidrogénio se decompõe em oxigénio e água, a lavagem posterior não seria em teoria necessária, embora seja sempre preferível. Se outras misturas forem usadas para a estabilização do branqueador, a lavagem deverá ser feita.

- Proceder a uma lavagem em água corrente de forma a remover todos os produtos que possam permanecer das etapas anteriores, finalizando com uma lavagem/alcalinização.

O permanganato de potássio é um reagente que foi amplamente utilizado nas oficinas de restauro a algum tempo atrás, ainda que hoje já não seja tão utilizado devido a dificuldade em controlar e dosar o branqueamento durante a imersão.

O permanganato de potássio dissolvido na água produz uma solução roxa profunda, por meio da precipitação de dióxido de manganês, impossibilitando o controle visual da extensão do branqueamento; o controle se dará somente através do tempo de imersão. Mesmo assim, diferentes papéis e diferentes manchas reagirão em taxas diferentes. Somente na segunda etapa do procedimento, quando o dióxido de manganês é dissolvido, pelo metassulfito de cálcio é que é possível avaliar a extensão dos resultados do branqueamento<sup>129</sup>.

O borohidreto de sódio é um agente branqueador por redução, que remove manchas pouco pronunciadas, e não oferece grandes riscos à celulose.

No processo de branqueamento, o borohidreto de sódio, também reduzirá os grupos carbonilo na celulose a grupos de álcool primário, de modo que a estabilidade da celulose será consideravelmente melhorada. Mas a imersão por pouco minutos, não é suficiente para reverter os danos, será necessário imersões mais prolongadas, se o papel permitir<sup>130</sup>. No caso de imersões prolongadas será importante considerar a ação degradativa do borohidreto sobre as tintas de impressão.

A vantagem química deste material é que ele não oxida a celulose durante o branqueamento, mas tem como desvantagem física, o fato de que ocorre a libertação de gás de hidrogénio durante a reação com borohidreto de sódio. As bolhas desse gás se formam no interior e ao redor do papel, fazem com que a folha de papel imersa na solução tenda a flutuar prejudicando o branqueamento nessas zonas. As bolhas que se formam dentro da estrutura do

---

<sup>129</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p.21.

<sup>130</sup> IDEM, *Ibidem*, p.21.

papel, podem igualmente transformar a superfície do papel deixando sua textura esponjosa, o que exigirá ao restaurador um extremo cuidado em seu manuseio afim de evitar danos físicos nessa fase.

Esse gás pode surgir quando o papel é deixado por um tempo prolongado em imersão, ou logo após a imersão. Da mesma forma que os anteriores, a alta acidez irá degradar o borohidreto, continuando por isso a justificar-se a realização de uma lavagem desacidificadora anterior a esta etapa.

A redução mais eficaz pelo borohidreto de sódio ocorre em soluções com pH cerca de 9, que se produz naturalmente uma vez que em reação a água o borohidreto produz borato de sódio, e este por sua vez já possui o pH nesse valor.

Este processo tem de ser devidamente ponderado, pois, como todos os sais de sódio de ácidos fracos, o borato de sódio hidrolisa para hidróxido de sódio, e não deve ser usado em qualquer material que seja vulnerável a alcalis cáusticos, mesmo por curtos períodos de imersão. Isso inclui manuscritos e material com pigmentos naturais<sup>131</sup>.

Após o tratamento o papel deverá ser muito bem lavado para a remoção dos sais de sódio solúveis, podendo ser neutralizado logo após, com ácido acético 1% para garantir que todos os vestígios de borohidreto e borato de sódio sejam removidos do papel. O tratamento deve ser finalizado com lavagem em água<sup>132</sup>.

Para evitar os danos físicos ao papel, pela ação do gás libertado, o papel deverá ser colocado sobre mata-borrões e deixado sobre uma superfície rígida e lisa. O procedimento será mais eficaz se for executado sobre uma superfície de plástico ou vidro, pois alguns metais podem deixar depósitos permanentes no papel após a imersão em solução de borohidreto de sódio.

Para um tratamento seguro com borohidreto, deve-se considerar as seguintes etapas:

- Molhe e desacidifique o papel primeiro.
- Prepare uma solução de borohidreto de sódio - 1g para cada 100g de papel a ser tratado, dissolvido em água suficiente para cobrir as folhas.
- Mergulhe apenas uma folha por vez na solução para evitar a fricção entre as folhas no caso do papel ficar esponjoso.
- Remova o papel quando alcançar a remoção de manchas desejada.
- Efetue um banho com água para remoção do máximo possível de borohidreto e meça o pH; continue essa lavagem com trocas de água, até que esta não seja mais alcalina.

---

<sup>131</sup> Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The paper conservator*, v.2, p.21.

<sup>132</sup> IDEM, *Ibidem*. p.21.

- Transfira o papel para uma solução de ácido acético 1% por cerca de 5 minutos (se a primeira etapa foi bem realizada deverá restar pouco borohidreto residual para reagir com o ácido e produzir bolhas)

- Enxagúe o papel com água até que este chegue ao pH 7.
- Escorra o papel e coloque numa solução alcalinizadora de hidróxido de cálcio.

Segundo o estudo de Henniges e Potthast<sup>133</sup>, não há diferenças significativas entre a maioria dos tratamentos de branqueamento e qualquer um dos tratamentos oxidativos poderá causar algum dano à celulose. Com exceção do hipoclorito de cálcio, todos os tratamentos oxidativos aumentam a quantidade de grupos carbonilo. Já os tratamentos redutores diminuem com sucesso a quantidade de grupos carbonilo e preservam parcialmente a celulose em termos de estabilização do peso molecular.

Existem diversas formas de introduzir humidade ao realizar os tratamentos, que devem ser eleitas consoante aos testes de solubilidade executados no item 7.2 e a avaliação do tipo de papel e do material gráfico. O tratamento aquoso por imersão, facilitará o processo de osmose, isto é, o transporte entre solventes e solutos de forma a atingir o equilíbrio<sup>134</sup>, embora dependendo da obra tratada, nem sempre seja aconselhável. Para obras cuja humidade direta não seja indicada, o uso de géis e emulsões se torna muito apropriado à medida que permite um controle total da quantidade de humidade aplicada ao suporte, oferecendo uma limpeza a seco completamente controlada.

Os resultados obtidos com a limpeza a seco através do gel feito com a goma gelana, mostrou-se muito eficaz na limpeza de papéis antigos, além de não causar nenhuma alteração na morfologia do papel<sup>135</sup>.

## 6.2 Proposta de intervenção

As etapas descritas a seguir estão apresentadas de forma geral, uma vez que são comuns aos dois documentos que serão tratados, com a exceção do reforço total e preenchimento de lacunas/faltas, que somente serão executadas na CP1, já que a CP2 não apresenta nenhuma lacuna e seu suporte poderá ter suas características mecânicas restituídas, sem ter-se que recorrer à execução de um reforço total.

É importante ressaltar que, ainda que as etapas sejam as mesmas, a escolha dos materiais e

---

<sup>133</sup> Henniges, U.; Potthast, A. (2009) - Bleaching revisited: impact of oxidative and reductive bleaching treatments on cellulose and paper. *Restaurator*, v.30, p.294.

<sup>134</sup> Cremonesi, P.; Satto, L. (2018) - *Aqueous Solutions and Solvents for the treatment of Works of art on paper*. Workshop ministrado na Universidade Católica do Porto, outubro de 2018.

<sup>135</sup> Micheli, L.; [et al.] (2016) - Development of a diagnostic and cleaning tool for a paper artworks: a case of study. *Microchemical journal*, v.126, p.40.

métodos será fundamentada pelas características individuais de cada documento.

As etapas previstas para o tratamento das cartas patentes são:

- Registo fotográfico geral e detalhado, antes, durante e após a intervenção, que permita documentar com rigor o trabalho realizado.

- Limpeza mecânica a seco; é um tratamento de fundamental importância para os acervos documentais, pois consiste na remoção da sujidade superficial, como poeira, partículas sólidas e elementos espúrios à estrutura física do papel, objetivando, entre outros fatores, a permanência estética e estrutural, com riscos mínimos. Esta etapa, constitui o momento ideal para uma observação minuciosa do documento com o intuito de identificar qualquer outra patologia que ainda não tenha sido detetada, isto é, o monitoramento do estado de conservação.

O acúmulo de poeiras em superfícies de papéis, potencializado pelo alto teor de humidade relativa no ar, penetra entre as fibras do papel, acarretando o surgimento de manchas escuras e criando um meio propício para o desenvolvimento de microrganismos depositados na superfície do papel por sedimentação, pode ser sanado com a limpeza mecânica, uma vez que elimina os esporos de fungos depositados pelo ar sobre a superfície dos documentos e que podem vir a se desenvolver na presença de oscilações de temperatura e humidade relativa, atingindo a encolagem do papel e em alguns casos penetrando nas fibras e causando manchas, algumas delas irreversíveis<sup>136</sup>.

- Planificação dos vincos, dobras e do selo.

- Testes pontuais de solubilidade do material de registo e a reação do suporte aos produtos químicos que se pretende utilizar.

- Limpezas por via húmida, serão selecionados os métodos e os produtos químicos para as lavagens, de acordo com os resultados obtidos nos testes pontuais de solubilidade. As limpezas aquosas ou lavagens têm como principal objetivo a remoção de produtos de oxidação solúveis em água, mas também visam eliminar manchas de humidade e relaxar as fibras do papel. A lavagem realizada com uma solução aquosa contendo uma percentagem de álcool isopropílico ou etanol, pode inativar a ação fúngica uma vez que possuem efeito fungistático<sup>137</sup>.

- Desacidificação com solução alcalina.

- Branqueamento com solução alvejante.

---

<sup>136</sup> Spinelli Júnior, J. (1997) - *A conservação de acervos bibliográficos e documentais*. Rio de Janeiro: Fundação Biblioteca Nacional, pp.40-41.

<sup>137</sup> O álcool etílico e o isopropílico possuem atividade contra bactérias na forma vegetativa, microbactérias e fungos. Vd. Santos, A. [et al.] (2002) - Importância do álcool no controle de infecções em serviços de saúde. *Revista de Administração em Saúde*, v. 4, nº16, p.7.

- Reencolagem aplicada por pulverização com a mistura de hidróxido de cálcio com pH 8,5 e metil celulose bem fluída afim reestabelecer a encolagem do substrato perdida nas lavagens e conferir uma reserva alcalina para o futuro, seguida de planificação.

- Reintegração do suporte, nessa etapa serão realizadas as consolidações totais e parciais do suporte, preenchimento das grandes lacunas e das faltas de pequenas dimensões com polpa.

- Acondicionamento das cartas em capilhas próprias que propiciem o manuseamento correto dos documentos.

## 7. Intervenção realizada

Todas as etapas descritas nesse capítulo foram documentadas e podem ser encontradas em apêndice fotográfico. Vale ressaltar que todos os procedimentos que serão descritos a seguir foram executados usando luvas vinílicas, já que a oleosidade natural da pele quando absorvida pelo papel pode causar danos futuros.

### 7.1 Limpeza mecânica

Na intervenção realizada, a limpeza mecânica teve como objetivo eliminar as partículas de diferentes tamanhos que se encontravam soltas ou que se foram aderindo, em maior ou menor grau, ao longo do tempo.

Nos documentos gráficos, essa deve ser sempre a primeira ação realizada e dependendo da natureza da substância a eliminar, do tipo e do estado do suporte, deve-se eleger quais materiais e equipamentos devem ser utilizados. A higienização deve começar por zonas pouco relevantes, tendo em conta que o risco de provocar acidentes como desgaste, rasgões, levantamento das fibras e eliminação dos elementos sustentados e da informação contida no documento é grande, portanto, mesmo sendo uma operação relativamente simples, não pode ser subestimada.

Para levar a cabo a limpeza mecânica geral das duas cartas patentes em estudo, utilizou-se primeiro a trincha macia, seguida pela limpeza com pano de microfibra branco, para remoção das partículas de poeira depositadas sobre os documentos, e das áreas de concentração de poeira que poderão se transformar em manchas no futuro. Seguiu-se a limpeza mecânica com *Wishab*®<sup>138</sup> em pó macio sobre toda a superfície, em que a maior parte das partículas residuais foram facilmente removidas com um pincel. Embora estudos comprovem que micropartículas residuais podem ainda permanecer aderidas ao suporte mesmo após a limpeza com pincel, os autores afirmam que partículas não danificam o papel, concluindo que é um produto indicado para esse tipo de procedimento<sup>139</sup>. Nesta etapa, foi colocada uma pequena quantidade de *Wishab*® sobre o documento e foi realizada uma ligeira pressão sobre uma boneca de algodão, perfazendo movimentos circulares.

Na etapa final da limpeza mecânica, em que se pretendia a remoção das sujidades que estavam mais aderidas, procedeu-se à limpeza com as borrachas *Mars*® *Plastic* da *Staedler* e vinílica *Magic Rub*®. Esses tipos de borrachas podem alterar as características superficiais dos

---

<sup>138</sup> Espuma de látex especialmente vulcanizada, com pH neutro a ligeiramente alcalino. In <https://casadorestaurador.com.br/loja/produto/WISH4301/wishab-wipe-po-macio-para-limpeza-de-papel-100-g> (Consultado em 19/09/2020, 13h).

<sup>139</sup> Brokerhof, A. W.; [et al.] (2002) - Dry cleaning: The effects of new *Wishab* Spezialschwamm and Spezialpulver on paper. *Papier Restaurierung*. v.3, Nº 2, p.13.

documentos, mas comprovadamente não alteram suas características mecânicas, não afetam sua capacidade de humectação, nem tão pouco o pH<sup>140</sup>. Para uma limpeza eficiente e de forma a atenuar as forças de tensão produzidas na utilização das borrachas, os movimentos foram sempre acompanhados pela pressão feita com a outra mão para evitar que os documentos se movessem; na limpeza evitou-se ainda locais manuscritos e com impressões.

A eficiência das limpezas com *Wishab*®, e as borrachas *Mars*® *Plastic* e *Magic Rub*®, foi averiguada através da observação da intensidade de tom dos resquícios desses materiais, assim como, o controle da manutenção das características originais através das colorações que pudessem ter sido retiradas da parte escrita do documento<sup>141</sup>.

A limpeza mecânica, das partículas que após essas etapas ainda permaneceram aderidas ao suporte foi realizada com o auxílio de um bisturi de lâmina nº 15.

## 7.2 Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade são de grande importância porque além de serem muito simples, podem dar indícios do comportamento do papel e dos materiais de registo em relação à presença de água e aos produtos químicos que se pretende utilizar. São obrigatórios antes de qualquer tratamento aquoso no papel e servem para prever a reatividade, sensibilidade e vulnerabilidade do suporte<sup>142</sup>.

Esses testes foram feitos aplicando-se uma gota de cada produto químico a ser utilizado sobre os locais que continham registos gráficos, tanto de impressão como dos trechos manuscritos, deixa-se humedecer por 5 minutos para então, pressionar o papel mata-borrão sobre o local humedecido.

O teste foi realizado com água desionizada, com uma mistura de água com álcool isopropílico 1:1, com hidróxido de cálcio com pH 8,5, peróxido de hidrogénio a 10%, hipoclorito de cálcio 2% e 5% e ácido acético. Em nenhuma das 2 cartas, notou-se dispersão da tinta aquando da aplicação dos produtos.

Concluiu-se que tanto as tintas utilizadas na impressão das gravuras, a tinta da tipografia, e as das áreas manuscritas, se mostraram bastante estáveis quando submetidas aos testes de solubilidade.

---

<sup>140</sup> Pearlstein, E. J.; [et al.] (1982) - Effects of eraser treatment on paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, v.22, N° 1, p.12.

<sup>141</sup> Vaz, I. (2014) - *Restauro de volume de licenças de obras de 1924, pertencente ao arquivo histórico municipal do Porto: procedimento, identificação e acondicionamento do seu conteúdo de suporte opaco e transparente*. [S.l.: s.n.]. Relatório de estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para obtenção do grau de mestre em conservação e restauro, p.111.

<sup>142</sup> Kostadinovska, M.; Spirovska, Z. (2015) - *Implementation of methods for examination of paper-based library materials*. Skopje: National and University Library “St. Clement of Ohrid”, p.122.

Ambas as cartas também mostraram um bom comportamento em relação ao aparecimento de deformações, não apresentando ondulação nos locais onde aplicou-se humidade.

A CP2 revelou um carácter mais hidrofóbico em relação ao teste com água desionizada, do que a CP1, e que pode ser explicado pela presença de um tipo de impregnante junto as fibras, de acordo com o observado ao SEM-EDS.

Considerações: Com esses testes foi possível constatar que nas duas cartas, o material de registo não se mostrou solúvel aos produtos químicos testados. Esse resultado é determinante para avaliar a natureza e a duração das limpezas aquosas que serão efetuadas.

### 7.3 Intervenção nos selos

Ao observar as duas cartas patentes, constatamos que os selos em papel, estavam em avançado estado de degradação; apresentando as pontas enroladas, os rendilhados rasgados e acumulação de sujidade superficial principalmente sobre o relevo central do selo.

A cola utilizada para a fixação do selo, estava extremamente oxidada, com grande alteração da coloração original, no específico caso da CP1 (conforme observado nas fotografias sob luz transmitida e de fluorescência por ultra violeta no subcapítulo 4.2), já apresentando migração dessa oxidação para a face oposta do documento, que estava guardado dobrado. Apesar do avançado estado de degradação, nenhum dos dois selos chegou a sofrer perdas de suporte, apesar de se encontrarem deformados.

Para o tratamento desses selos, deve-se ter um cuidado especial no que tange ao alto relevo central. Para não correr o risco de planificar esse relevo durante a limpeza mecânica, por isso, e com o intuito de visualizar com detalhes as áreas em alto relevo e produzir um testemunho do estado original, realizou-se o decalque do desenho sobrepondo uma fração de papel de seda e riscando levemente por cima, com um lápis de grafite macio (ver Fig.22).

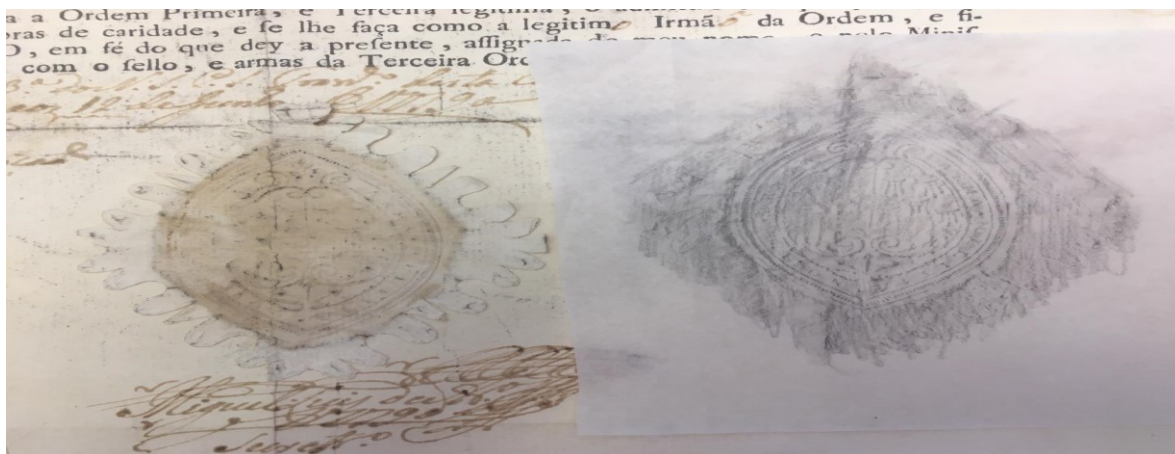


Fig.22 – Decalque do alto relevo do selo da CP1. (Foto da autora)

Na limpeza mecânica da parte central, foi utilizado o *Wishab*® em pó espalhado em movimentos suaves, esta limpeza foi realizada com a mão protegida com uma luva de látex, pois dessa forma, foi possível reconhecer ao tato os locais de relevo e não exercer demasiada força. Após essa etapa, realizou-se a planificação das pontas e rendilhados, utilizando a dobradeira de *Teflon*®, pinça e bisturi, para então deixar as partes rendilhadas dos selos sujeita à ação de pesos, para assegurar a planificação.

Com esses procedimentos, garantimos o restabelecimento físico dos selos, tanto quanto a sua forma, como em relação a sua higienização, podendo dar seguimento ao restante do tratamento dos documentos, sem correr riscos de maiores danos aos mesmos.

#### 7.4 Tratamentos aquosos

Tratamento aquoso realizado na CP1:

- Com a carta, entre tiras de *Reemay*®, iniciou-se a intervenção com a humidificação para uma melhor absorção dos produtos químicos a que o suporte será sujeito, para a remoção da acidez solúvel e estabilização dos fungos, a carta foi humidificada com água desionizada, acrescida de hidróxido de cálcio com um pH 8,5 e álcool isopropanol<sup>143</sup> na proporção de 1:1, aplicado com borrifador metálico; pela frente e pelo verso, até que a humidade estivesse uniformemente distribuída por todo o suporte.

- Logo após, a humidificação, com o papel ainda molhado, iniciou-se a primeira desacidificação por capilaridade, com a solução de hidróxido de cálcio com pH 8,5<sup>144</sup>. Essa desacidificação foi realizada sobre a mesa de sucção, sem utilizar calor para evitar o descolamento do selo, com a carta entre *Reemay*®, colocada entre folhas de mata-borrão, por 20 minutos, com duas trocas de mata-borrão até que não se notasse mais a transferência do amarelo da carta para o mata-borrão; foi possível observar a eficácia da desacidificação a partir da tonalidade amarela do material absorvido pelos mata-borrões.

- Com o papel já molhado e desacidificado, iniciou-se o branqueamento das manchas, ainda por capilaridade, com peróxido de hidrogénio a 10%, uma vez que a essa altura o papel já apresentava um pH em torno de 8 e a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, após o acréscimo de algumas gotas de

---

<sup>143</sup> Recomenda-se o uso do isopropanol por razões econômicas e toxicológicas. Uma concentração de 30% de álcool já produz resultados satisfatórios. Vd. Lienardy, A.; Van Damme, P. (1990) - Paper Washing. *The paper conservator*, v.14, p.26.

<sup>144</sup> Para se obter uma solução de hidróxido de cálcio é necessário misturar 50 g de Ca(OH)<sub>2</sub> em 10L de água desionizada. Após um período de cerca de 24 horas, quando as partículas que não solubilizaram precipitam no fundo do contentor, a solução está pronta a utilizar. Vd. Vaz, I. (2014) - *Restauração de volume de licenças de obras de 1924, pertencente ao arquivo histórico municipal do Porto: procedimento, identificação e acondicionamento do seu conteúdo de suporte opaco e transparente*. [S. l.: s.n.]. Relatório de estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para obtenção do grau de mestre em conservação e restauro, p.112.

amónia, apresentava um pH em torno de 7. A carta permaneceu embebida nessa solução, entre mata-borrões, sobre a mesa de sucção por mais 20 minutos e não houve necessidade de nova troca de mata-borrões.

- Como o branqueamento obtido na etapa anterior já era satisfatório, seguiu-se com o enxágue da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando água desionizada com pH controlado, pelo mesmo período de tempo e utilizando a mesma técnica da lavagem descrita acima.

- Por fim, uma última lavagem com solução de hidróxido de cálcio, pH 8,5, com a finalidade de conferir reserva alcalina à carta.

- Após a lavagem, efetuou-se a medição superficial do pH da carta, que se apresentou em torno de 8,5.

- Para encerrar o tratamento e repor a encolagem ao documento, aplicou-se por pulverização uma fina camada de cola de amido, diluída em água com baixa viscosidade, tanto pela frente como pelo verso seguida de secagem.

Tratamento aquoso realizado na CP2:

- Devido a alta acidez medida inicialmente na segunda carta e também pela forte coloração castanha, optamos pela lavagem por imersão para remover de forma mais eficaz e rápida a acidez solúvel. Durante todo o processo a carta esteve protegida entre duas tiras de *Reemay*® para facilitar o manuseio durante as lavagens, sem correr riscos de danos.

- Iniciou-se a intervenção com a humidificação da carta para melhor absorção dos produtos químicos a que o suporte será sujeito, remoção da acidez solúvel e estabilização dos fungos, a carta foi humidificada com água desionizada acrescida de hidróxido de cálcio com um pH 8,5 e álcool isopropanol na proporção de 1:1, aplicado com um borrifador, tanto pela frente como pelo verso, até que a humidade estivesse uniformemente distribuída por todo o suporte.

- Logo após, com o papel ainda molhado, iniciou-se a primeira desacidificação por imersão em solução de hidróxido de cálcio com pH 8,5. Essa desacidificação foi realizada dentro de uma cuba de plástico, grande o suficiente para aportar as dilatações que o papel viria a sofrer pela ação da humidade. A solução de hidróxido de cálcio foi trocada três vezes até que não se notasse mais a transferência do amarelo da carta para líquido da cuba, esse processo durou cerca de 30 minutos.

- Com o papel já molhado e desacidificado, iniciou-se o branqueamento das manchas com solução filtrada de hipoclorito de cálcio, a uma concentração de 3% e pH 10. A carta permaneceu completamente imersa nessa solução e foram necessárias duas trocas até atingir o branqueamento desejado.

- Na etapa anterior, a carta já havia alcançado, de forma geral, o branqueamento desejado, mais ainda apresentava algumas manchas pontuais, de *foxing* e de fungos, no verso, sendo assim, optou-se por realizar aplicação local utilizando um pincel, com a carta ainda húmida, da mesma solução de hipoclorito de cálcio, porém agora com uma concentração de 5%. Sempre mantendo total controle visual da operação para garantir que manchas locais mais claras não aparecessem.

- Logo após, efetuou-se o enxágue da solução de hipoclorito de cálcio, com água desionizada com pH controlado, pelo mesmo tempo de duração do branqueamento.

- Após o enxágue, efetuou-se a lavagem com ácido acético a 5%, por imersão, para neutralizar o hipoclorito de cálcio residual.

- Em seguida, a solução ácida foi removida do papel com água desionizada de pH controlado.

- Por fim, efetuou-se lavagem alcalina por imersão, com solução de hidróxido de cálcio, pH 8,5, para conferir reserva alcalina à carta.

- Logo após o banho, efetuou-se a medição do pH da carta, que se apresentou em torno de 8.

- Para encerrar o tratamento e repor a encolagem ao documento, aplicou-se por pulverização uma fina camada de cola de amido, diluída em água com baixa viscosidade, tanto pela frente como pelo verso e seguida de secagem.

## **7.5 Secagem e planificação**

É bastante comum o papel manchar ao secar, caso os materiais coloridos solúveis não tenham sido completamente eliminados durante a lavagem. Quando o material solúvel colorido residual permanece no papel, ele irá continuar se movendo gradualmente com a evaporação da humidade, às últimas áreas a serem secas, que serão provavelmente as que estão em contato com a superfície do suporte de secagem.

As duas cartas foram secas com recurso à a mesa de sucção, com as cartas colocadas ainda húmidas entre dois mata-borrões, até a sua secagem completa. As grandes vantagens da secagem reforçada pela sucção da mesa residem no fato de se tratar de um processo rápido e, de a planificação ocorrer em simultâneo com a secagem.

## **7.6 Reintegração do suporte**

### **7.6.1 Consolidação parcial e preenchimento de pequenas lacunas**

Essa etapa do tratamento, só foi realizada na CP2, uma vez que a CP1 estava rasgada em duas partes e julgamos que o reforço total seria o tratamento mais adequado.

A CP2 apresentava diversos pequenos rasgões nas margens, pequenas perdas nos locais das dobras e uma falta de dimensões reduzidas no local da escrita, ao centro da carta.

Foi escolhido o papel japonês *Tengujo*<sup>145</sup> 9g/m<sup>2</sup>, cor natural, para consolidar os rasgões pelo verso da carta e também para servir de reforço nos locais das dobras, e assim evitar rompimentos futuros nessas áreas fragilizadas.

Para essas consolidações, preparamos a área danificada planejando as fibras do papel de ambos os lados e em toda a extensão do rasgão, utilizando um pincel seco e uma pequena dobradeira de *Teflon*®. Preparou-se o papel japonês, cortado com o mesmo formato e ligeiramente superior à lacuna, de cor e gramatura, o mais semelhantes ao original possível, desfibrou-se esse papel de enxerto até que se encaixasse na lacuna. Quando o preenchimento ajustou-se à lacuna, aderimos as partes utilizando cola de amido para em seguida ser colocada sobre pesos. Essa operação foi realizada sob a mesa de luz; quando a consolidação é feita corretamente, com uma mínima sobreposição entre os papéis, fica praticamente imperceptível à vista desarmada<sup>146</sup>. Após a aplicação do preenchimento pela frente, acrescentamos outro papel japonês, no mesmo local, pelo verso, para servir de reforço e para alcançar a gramatura desejada, compatível com a original.

Já para o preenchimento das falta pequenas, utilizamos polpa de celulose, misturada com um pouco de tinta guache, para chegar ao tom do original. Acrescentou-se uma consolidação de papel japonês pelo verso, com a finalidade de dar suporte ao preenchimento da lacuna. Preencheu-se a lacuna com polpa de celulose e cola de amido, seguida da planificação pontual com recurso a espátula térmica. Uma vez que a lacuna se encontrava numa área escrita foi realizada na zona do preenchimento, uma reintegração da letra com lápis aguarelado Caran d’Ache®.

### **7.6.2 Reforço total e preenchimento do suporte**

Quando o documento apresenta danos que acarretam a perda da sua resistência mecânica e extrema fragilidade, é necessário garantir que terão resistência física suficiente para resistir às manipulações a que podem vir a ser submetidos.

Esse foi o caso da CP1, que estava rasgada em duas partes. Esse rasgão foi devido a dobra central do papel, sendo que o rasgão levou ao desenvolvimento de uma lacuna de dimensões significativas ao centro da carta.

---

<sup>145</sup> Papel 100% fibra vegetal de cânhamo de manila, fabricado pelo mesmo processo do Kozo e do Washi, manualmente, feito folha a folha, com fibras longas e ingredientes estáveis e de alta qualidade, pH 7. In <https://www.worldpaper.com.br/restauracao> (Consultado em 05/10/2020, 21h).

<sup>146</sup> Viñas, S. M. (2018) - *La restauración del papel*. Madrid: Tecnos, p.271.

Para efetuar esse reforço e melhorar os vincos existentes na CP1, optou-se por fazer uma reforço total, pelo verso, com papel japonês *Tengujo* 9g/m<sup>2</sup> e cola de amido. Este reforço, não só serviu para unir as duas partes da carta, mas também serviu como suporte para o preenchimento que utilizamos na lacuna. A escolha do papel japonês de baixa gramatura, teve como objetivo final, não interferir nas características morfológicas do papel avergado, permitindo que os pontuais e as vergaturas continuassem visíveis.

Para este processo de reforço da CP1, escolheu-se a cola de amido, com uma viscosidade média, que conseguisse impregnar suficientemente o material do reforço, de modo manter a transparência adequada, sem levar à impregnação em excesso, que poderia causar zonas de brilho. Não existem normas estabelecidas para esse processo, o material empregado como adesivo, a gramatura do papel usado para a laminação, a diluição do adesivo, a textura do papel, são fatores que irão variar em concordância com a obra a ser restaurada<sup>147</sup>.

Cortou-se a folha de papel japonês em um tamanho maior que a carta, sendo que esse excesso será recortado ao final do processo. O corte do papel japonês, foi feito de forma a que as fibras do reforço se orientassem paralelamente às fibras da carta.

A aplicação do reforço total, é uma operação delicada e que requer alguma prática. Iniciou-se a humificação do papel japonês sobre o *Reemay*® para evitar o aparecimento de rugas, esticando bem a folha, com auxílio de um pequeno rolo, logo após, aplicou-se homogeneamente a cola de amido, com um pincel de pelo suave. Em seguida, humidificamos a carta, também sobre *Reemay*®, de modo a ficar sem nenhuma ruga; com ambas as partes devidamente preparadas, transportou-se o papel japonês colocando sobre o verso da CP1 e alisamos todo o conjunto para retirar qualquer bolha que ainda permanecesse. O reforço foi terminado ao ser colocado todo o conjunto na mesa de sucção, para secagem e planificação, com trocas do papel mata-borrão, sempre que estes estivessem húmidos.

Para o preenchimento da lacuna, utilizamos papel japonês *Tengujo*® de 12 g/m<sup>2</sup>, pois era o que melhor se encaixava nas características de gramatura e cor necessárias. Em seguida tirou-se um molde da área em falta, em *Melinex*® transparente, com o auxílio de uma caneta permanente, excedendo 5 mm sobre o limite da área de perda para então com o molde em *Melinex*® sobre o papel japonês realizar pequenos furos utilizando uma agulha, seguindo as extremidades do molde do enxerto e então poder destacar o papel japonês já no formato da lacuna, mantendo as fibras das bordas aparentes. Efetuou-se o desbastamento das fibras das margens do preenchimento e concluiu-se a ação com o uso da cola de amido. A planificação final da carta, foi feita através de

---

<sup>147</sup> Viñas, S. M. (2018) - *La restauración del papel*. Madrid: Tecnos, p.310.

pesos.

### 7.7 Execução e montagem de sistema de acondicionamento

A conservação, enquanto matéria interdisciplinar, não pode simplesmente suspender um processo de degradação, já instalado. Pode, sim, utilizar-se de métodos técnico-científicos, que reduzam o ritmo tanto quanto possível deste processo<sup>148</sup>.

A conservação preventiva não consiste somente no controle das condições atmosféricas, e do envolvente, pode-se melhorar consideravelmente as condições de conservação de um papel, simplesmente elaborando capas, capilhas e caixas para o seu acondicionamento. A escolha do material para elaboração desses acondicionamentos deve ter em conta a estabilidade química do material, sua resistência aos agentes de degradação, a redução do impacto ambiental e do manuseio inadequado, além da proteção e apoio físico à obra<sup>149</sup>.

Para o acondicionamento das cartas patentes já restauradas, na reserva técnica da VOTSFP, optou-se por colocá-las em capilhas de *Melinex*®<sup>150</sup>, por meio de um encapsulamento não permanente, que aportam a vantagem de ser transparentes e permitem que seu conteúdo seja visto sem a necessidade de remover as cartas das capilhas, e evitam o manuseio inadequado das mesmas, criando uma barreira contra a humidade.

Essas capilhas foram feitas, cortando uma fração do *Melinex*®, do dobro do tamanho de cada carta, com mais 5cm extra em toda a volta. Então, dobramos a folha de poliéster ao meio, deixando a carta entre as duas partes da capilha. Para selar a capilha de *Melinex*® e criar uma barreira mais eficiente para a poeira, acrescentamos uma fita dupliface em 3 das faces, para manter a capilha fechada, e uma tira de papel japonês cobrindo a metade dessa fita dupliface, formando uma pequena aba, para facilitar a abertura da capilha no caso de necessidade. Pequenas aberturas foram deixadas nas pontas, a fim de facilitar a troca de ar interna (Fig. 23).

---

<sup>148</sup> Spinelli Jr., J. (1997) - *A conservação de acervos bibliográficos e documentais*. Rio de Janeiro: Fundação Biblioteca Nacional, p.18.

<sup>149</sup> Brito, F. (2010) - *Oficina como fazer: Confeção de embalagens para acondicionamento de documentos*. Curso Ministrado na Associação de Arquivistas de São Paulo em 11 de novembro de 2010. p.2.

<sup>150</sup> O *Melinex*® é um filme de poliéster orientado biaxialmente da família de filmes DuPont Teijin Films. Esta família inclui filme de poliéster *Melinex*®, filme de poliéster *Mylar*® e base de filme fotográfico de poliéster *Cronar*®. In <https://www.professionalplastics.com/pt/MelinexPETFilmDupont.html> (Consultado em 07/10/2020, 15h).

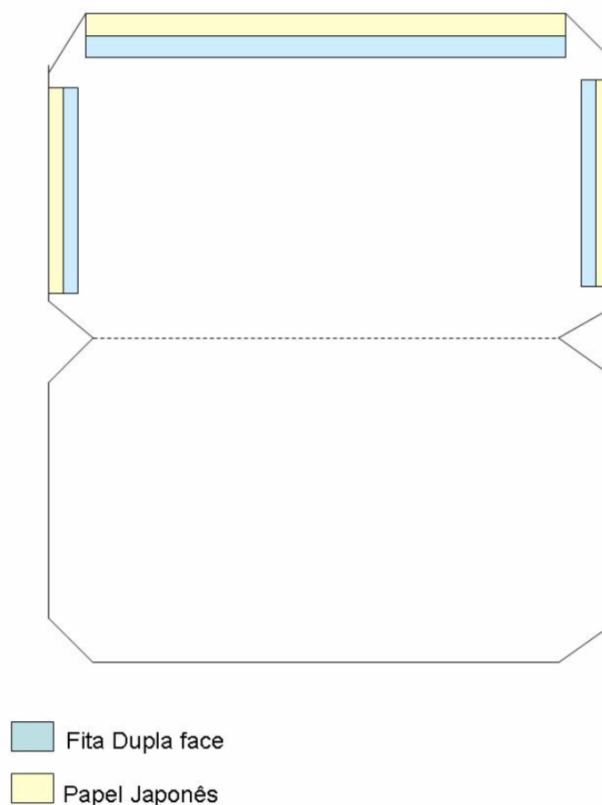


Fig. 23 – Esquema para corte e montagem da capilha de *Melinex*®.

(Figura retirada de Brito, F. (2010)<sup>151</sup>)

Esse tipo de acondicionamento é frequentemente usado para guardar papéis que se apresentam frágeis, que necessitem visibilidade dos dois lados ou ainda que sejam manuseados com alguma frequência. Este sistema é contraindicado para papéis com elevada acidez ou para obras que sustentem elementos gráficos como pastel, carvão, guache, ou outro material que possa se desprender do suporte devido a eletricidade estática característica do poliéster. Esse tipo de capilha está indicado para as obras já tratadas e estabilizadas que serão acondicionadas na reserva.

No capítulo seguinte, falaremos da forma como deverão ser acondicionados os documentos gráficos/cartas patentes que ainda não estão estabilizados, ou submetidos às intervenções de conservação e restauro.

---

<sup>151</sup> Brito, F. (2010) ) - *Oficina como fazer: Confeção de embalagens para acondicionamento de documentos*. Curso Ministrado na Associação de Arquivistas de São Paulo em 11 de novembro de 2010, p.24.

## 8. Acondicionamento

A Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto possui um acervo documental que permite salientar a sua relevância como um dos espólios patrimoniais e reserva da memória da cidade.

É uma instituição aberta ao público, a serviço da sociedade e de seu desenvolvimento, e possui um trabalho permanente com o patrimônio cultural, assim como um acervo e exposições colocados a serviço da sociedade com o objetivo de propiciar a construção de sua identidade.

Embora esse não seja o assunto principal dessa dissertação, ficaria incompleto, se após estudar, caracterizar os suportes e tratá-los não dedicássemos um capítulo para o acondicionamento e a conservação preventiva não somente das obras já tratadas, mas principalmente das que ainda estão a tempo de evitar uma intervenção curativa.

O papel é um material orgânico, extremamente sensível, finito, passível não apenas de degradação, mas de desaparecimento<sup>152</sup>, e sua conservação deve considerar o suporte em si, os materiais acrescidos a ele e as técnicas utilizadas, além de todos os fatores externos que induzem ao processo de degradação.

A atuação dos agentes internos e externos que causam a degradação do papel, deve ser minimizada sempre que possível, dentro da reserva; o contato com outros papéis que estejam ácidos pode causar migrações dessa acidez de um suporte para o outro, a ação integrada de radiação UV, oscilações de humidade e temperatura, poeira, poluentes atmosféricos (dióxido de enxofre, nitrogênio, carbono e hidrogênio), a salinidade nas regiões litorâneas e os diversos insetos que atacam as obras em papel, constituem um grande desafio para conservação de obras gráficas.

Ações de relativa simplicidade, como conhecer bem todas as obras que existem salvaguardadas no arquivo, pode ajudar a minimizar os efeitos malignos sobre esse suporte tão frágil. Conhecer suas características, como: dimensão, peso, formato, técnica, materiais gráficos, histórico de conservação e utilidade, ajudará imenso no processo de separação por categorias e avaliação do estado de conservação, essa é a primeira etapa para a conservação preventiva; fazer um levantamento das obras, separadas de acordo com a sua tipologia e em seguida, separadas pelo seu estado de conservação.

---

<sup>152</sup> Sá, I. C. (2012) - Acondicionamento de obras sobre papel: Reserva técnica e Exposição. *In 16º Curso informativo de preservação de acervos bibliográficos e documentais*. Ministrado na Fundação Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro de 27 de agosto de 2012. p 2.

Segundo Remy<sup>153</sup> uma reserva técnica deve:

- Responder as exigências da conservação, limitando e antecipando os riscos de degradação, substituindo-os por condições favoráveis a conservação.
- Facilitar o acesso às coleções, a fim de favorecer o estudo e a difusão dos bens culturais.
- Permitir a movimentação das coleções, garantindo a preservação e a segurança dos bens culturais.

Assim como, deve seguir critérios de funcionalidade, acessibilidade, consulta, preservação e segurança, que garantam o seu bom funcionamento.

Alguns pressupostos básicos a saber: o papel tende a deformar-se se não for acondicionado na sua forma natural, a ação da gravidade é implacável, sobretudo em relação aos materiais orgânicos como o papel, toda técnica e material apresenta pontos de vulnerabilidade e resistência<sup>154</sup>.

Para uma boa conservação dos suportes de papel em uma reserva técnica, é fundamental que as obras estejam adequadamente acondicionadas em pastas, capilhas e caixas, feitas sob medida e também que o mobiliário onde essas obras irão ficar guardadas seja adequado.

A escolha do material que será usado na fabricação dos suportes e embalagens de acondicionamento das obras, deve cumprir alguns pré requisitos: os materiais devem ser estáveis, quimicamente inertes e inócuos ao papel, deve constituir uma barreira e funcionar como um escudo, neutralizando e/ou amortecendo choques, deve ser resistente a proliferação de microrganismos, não pode ser ácido, nem tão pouco corrosivo, não pode favorecer a absorção de humidade e a formação de poeira, deve ser resistente, durável e de fácil manutenção<sup>155</sup>.

Cada obra deve estar em acondicionamento primário exclusivo, ou seja, cada obra deverá ter seu próprio invólucro de *Melinex*® ou de papel que poderá ser neutro ou alcalino, individual e intransferível. Existe uma imensa oferta de materiais com qualidade de conservação utilizados para esse fim.

Além das barreiras primárias, deve-se criar barreiras secundárias, contra humidade, luz e poluentes, como pastas, caixas e/ou estruturas feitas de cartão neutro ou alcalino, ou de

---

<sup>153</sup> Remy, L. (1999) - Les réserves: stockage passif ou pôle de valorisation du patrimoine? *La lettre de l'OCIM*, v. 65, pp. 27-35.

<sup>154</sup> Sá, I. C. (2012) - Acondicionamento de obras sobre papel: Reserva técnica e Exposição. *In 16º Curso informativo de preservação de acervos bibliográficos e documentais*. Ministrado na Fundação Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro de 27 de agosto de 2012. p 5.

<sup>155</sup> IDEM, *Ibidem*, p.5.

polipropileno<sup>156</sup>. Essas caixas devem ser montadas somente com dobraduras e cortes, evitando quaisquer tipo de adesivo (Fig. 24).

**Desenhos Técnicos de modelos de caixas que podem ser adaptadas para a guarda de obras e documentos.**

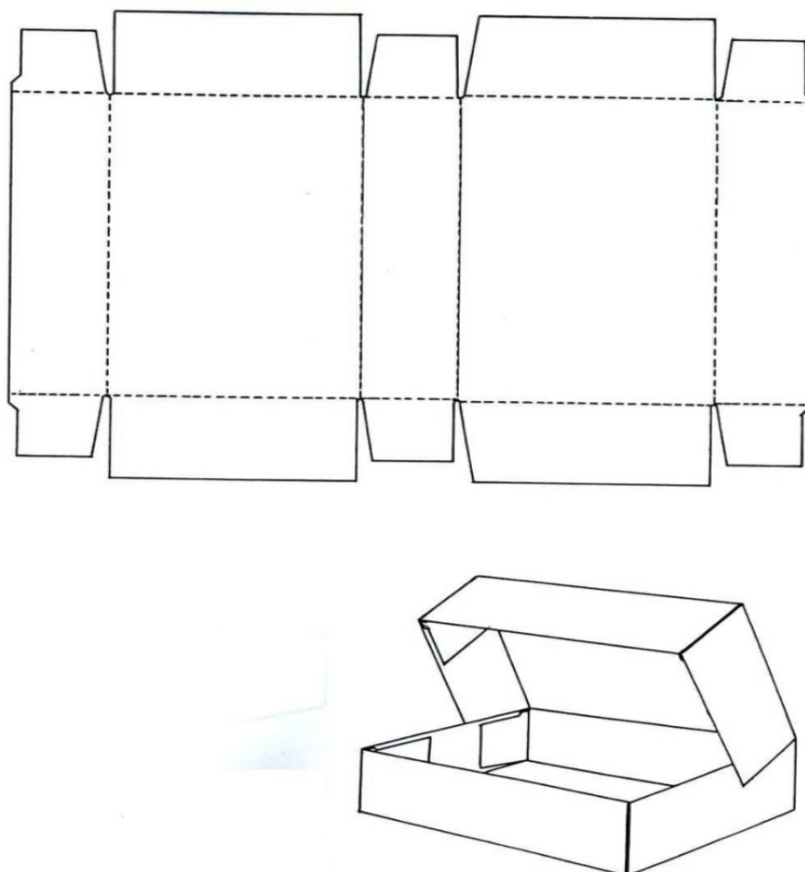


Fig.24 – Modelo de caixa que pode ser utilizada como barreira secundária.

(Figura retirada de Brito, F. (2010)<sup>157</sup>)

A posição na qual as obras permanecerão, mesmo acondicionadas, deve ser a horizontal, obras na posição vertical irão sofrer o peso do seu próprio suporte, potencializado pela força da gravidade. Para otimizar o espaço, pode haver sobreposições de obras, sempre que estejam em seu acondicionamento primário, e que se encontrem em bom estado, evitando o excesso de sobreposições. Especial atenção deve ser dada a obras em pastel, carvão, sanguínea e sépia a seco, uma vez que sua face não pode sofrer atritos.

<sup>156</sup> IDEM, *Ibidem*, p. 2.

<sup>157</sup> Brito, F. (2010) ) - *Oficina como fazer: Confeção de embalagens para acondicionamento de documentos*. Curso Ministrado na Associação de Arquivistas de São Paulo em 11 de novembro de 2010, p.24.

## Conclusões

A pesquisa da composição do suporte desses dois exemplares de Cartas Patentes em estudo, nos revelou uma grande diferença entre eles; no âmbito do tipo de polpa e do método utilizado para a confecção desses papéis. A pesquisa sobre a história da produção do papel, permitiu que enquadrássemos cada um dos diplomas em um determinado momento da linha do tempo da produção de papel, criando expectativas que mais tarde puderam ser confirmadas com as análises e exames propostos.

A Carta mais antiga, datada de 1779, teve o suporte feito a partir da polpa mecânica a base de trapos, nomeadamente fibras de algodão, e para a confecção da folha, utilizou-se uma forma amovível, caracterizando esse papel como avergoado, amplamente utilizado na europa até finais do século XVIII. A contra marca, identificada no canto superior do folio, nos permitiu atribuir esse papel a fábrica italiana Polleri. Relativamente à composição, o papel apresentava pouca encolagem e as análises microquímicas, confirmadas pelo FTIR, apontaram para a presença de amido de trigo. Em relação às cargas, as análises feitas através do SEM EDS indicaram a presença de silício e magnésio, presentes no talco que foi muito utilizado como carga em papéis dessa época, assim como as partículas de cálcio encontradas na amostra, podem ser advindas do hidróxido de cálcio, acrescido à carga.

Esses elementos caracterizam um papel de alta qualidade, com pouca acidez, boa maleabilidade e opacidade. A alta qualidade do papel foi confirmada, no levantamento do estado de conservação, que nos revelou um documento, com um pH neutro, com pouca atividade de microrganismos, uma amarelecimento leve e sem a presença de *foxing*, cujo dano mais grave, foi o grande rasgão central que resultou numa grande perda, causada provavelmente pelo mal acondicionamento.

A ausência de acidez na CP1 e o leve amarelecimento do suporte, reforçado pelo fato de não haver indícios de partículas metálicas no substrato, confirmado pela ausência patologias como o *foxing* olho de boi, nos fez optar pela utilização do peróxido de hidrogénio, como agente branqueador, uma vez que nesse cenário, as probabilidades da liberação de oxigênio durante a lavagem com peróxido de hidrogénio se torna bem pequena. A intervenção de branqueamento mostrou bons resultados na coloração geral do suporte e também nas manchas pontuais de humidade e não reagiu ao material gráfico. As consolidações foram realizadas com cola de amido de trigo, compatível com a encontrada nas análises da encolagem e a reserva alcalina foi feita através da utilização de solução de hidróxido de cálcio, igualmente compatível com a carga identificada nesse estudo.

Já na CP2 datada de 1862, encontramos outro tipo de papel, feito a partir da polpa de celulose, através de um processo mecânico ou semi mecânico, característicos da sua datação posterior, com muita encolagem, provavelmente amido de trigo, como indicado nos testes microquímicos e confirmado pelo FTIR. Esse papel reflete as informações encontradas em diversos estudos, sobre como a evolução das técnicas de manufatura do papel, trouxe a introdução de materiais no processo, extremamente danosos a conservação desses papéis.

A CP2 apresentava um suporte mais ácido, com pouca maleabilidade, quebradiço e com manchas de microrganismos e *foxing* originário de partículas metálicas, podemos relacionar essas patologias e a acidez à presença de lenhina, conforme nos indicou os resultados do teste microquímico.

Na análise pelo SEM EDS, encontramos alumínio e silício, que podem indicar o uso da caulinite; um tipo de carga que foi muito utilizada em papéis produzidos a partir do século XIX, juntamente com o sulfato de cálcio, evidenciado pela presença do enxofre. Um papel de produção mecânica, com cargas a base de alumino silicatos e sulfato de cálcio, e de produção mecânica, ao contrário do papel de produção artesanal, resultará em um papel mais fraco e suscetível à degradação.

Devido a alta acidez em que se encontrava a segunda carta e também pela forte coloração castanha, além das manchas de *foxing* que são muito resistentes ao branqueamento, optamos pela lavagem por imersão com hipoclorito de cálcio, para remover com mais rapidez as manchas de *foxing*. Esse tratamento se mostrou bastante eficaz e promoveu o branqueamento que desejávamos no suporte. As consolidações e a desacidificação foram realizadas respectivamente com cola de amido de trigo e hidróxido de cálcio, respeitando a compatibilidade com o material original, da mesma forma que na carta mais antiga.

O sucesso dessas limpezas aquosas, tem uma relação direta com a primeira lavagem, feita com o intuito de molhar por completo os suporte, inchar as fibras e permitir que os produtos químicos selecionados penetrassem com mais facilidade e eficácia, além de remover boa parte da acidez solúvel, que confere esse tom castanho ao papel.

Ficou evidente, o importante papel da acidez nos documentos gráficos, figurando como a principal causa da deterioração, e também como o principal sintoma. Evidenciando a importância do controle do pH durante todas as etapas do processo de limpezas aquosas. Mais além, a importância de uma condição alcalina no papel antes de qualquer lavagem de branqueamento e ao final da intervenção, para garantir sua melhor conservação futura.

Mais estudos relacionados aos tratamentos aquosos, branqueamento e alcalinização, se

fazem necessários, para disseminação do conhecimento desses processos entre conservadores de documentos gráficos, para que se possa utilizá-los com vistas aos excelentes resultados que podem oferecer às obras com suporte de papel, quando realizados com conhecimento e segurança.

## Fontes e Bibliografia

### Fontes Internet:

. Biblioteca de espectros de infravermelho da IRUG: <URL:<http://www.irug.org/search-spectral-database>> (Consultado em 17/09/20, 16h).

. Casa do Restaurador: <URL: <https://casadorestaurador.com.br/loja/produto/WISH4301/wishab-wipe-po-macio-para-limpeza-de-papel-100-g> > (Consultado em 19/09/2020, 13h).

. Dicionário de significados: <URL: <https://www.significados.com.br/estigma/> > (Consultado em 25/10/2020, 14h).

. Dicionário informal:

<URL:<https://www.dicionarioinformal.com.br/significado/poverello/14886/>> (Consultado em 24/10/2020, 20h).

. Dicionário Priberam: <URL: <https://dicionario.priberam.org/anjo-cust%C3%B3dio> > (Consultado em 25/10/2020, 13h).

. Dupont: <URL: <https://www.professionalplastics.com/pt/MelinexPETFilmDupont.html> > (Consultado em 07/10/2020, 15h).

. Estatuto da Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto: <URL: <http://ordemsaofrancisco.pt/instituicao/>> (Consultado em 04/04/2020, 16h).

. Memory of Paper : <URL: <http://memoryofpaper.eu> > (Consultado em 07/08/2020, 13h).

. World Paper: <URL: <https://www.worldpaper.com.br/restauracao> > (Consultado em 05/10/2020, 21h).

### Bibliografia

. Alexopoulos, I.; Zervos, S. (2016) - Paper consolidation methods: an international survey. *Journal of cultural heritage*, pp.922-930.

. Alves, N.M. F.; Alves, Joaquim J. B. F. (2016) - *O Convento e a Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto*. Porto: Edições Afrontamento.

. Aredes, D. (2014) - *A evolução do papel e suas formas de conservação*. Rio Grande de Sul: [s. n.]. Monografia apresentada ao curso de pós-graduação a distância, especialização lato-sensu Gestão em Arquivos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS).

. Arney, J.S; [et al.] (1979) - The influence of desacidification on the deterioration of paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, vol.19, nº1, pp.34-41.

. Barrow, W.J. (1969) - *Permanence/Durability of the Book-VI: Spot Testing for Unstable Modern Book and Record Papers*. Richmond, VA: W.J. Barrow Research Laboratory Inc.

. Beazley, K. (1991) - Mineral fillers in paper. *The Paper Conservator*, v.15, nº1, pp.17-27.

. Brandi, C. (2005) - *Theory of restoration*. Firenze: Nardini Editore.

- . Brito, F. (2010) - *Oficina como fazer: Confecção de embalagens para acondicionamento de documentos*. Curso Ministrado na Associação de Arquivistas de São Paulo em 11 de novembro de 2010.
- . Brokerhof, A. W.; [et al.] (2002) - Dry cleaning: The effects of new Wisshab Spezialschwamm and Spezialpulver on paper. *Papier Restaurierung*. Vol.3, N° 2, pp.13-19.
- . Browning, B. (1970) - The Nature of Paper. *The Library Quarterly: Information, Community, Policy*. Chicago: University of Chicago, v.40, pp. 18-38.
- . Cain, E. C.; Miller, B. A. (1984) - Proposed Classification of Foxing. *In Postprints from the AIC 10th Annual Meeting*, Milwaukee, Wisconsin - May 26-30, Washington, DC: AIC, pp. 29-30.
- . Carr, D. [et al.] (2006) - Effects of selectes aqueous treatments on the properties of two papers. *Studies in Conservation*, v.51, n°3, pp.189-198.
- . Cremonesi, P.; Satto, L. (2018) - *Aqueous Solutions and Solvents for the treatment of Works of art on paper*. Workshop ministrado na Universidade Católica do Porto, outubro de 2018.
- . Da Costa, A.; [et al.] - Iron-gall ink studies on acid and alkaline papers and their relation to cellulose microbiological degradation. *International Journal of Conservation Science*, v.9, n°3, pp.413-428.
- . Ďurovľ, M.; Zelinger, J.(1993) - Chemical Processes in the Bleaching of Paper in Library and Archival Collections. *Restaurator*. v.14, n°2, pp.78-101.
- . Figueira, F.; [et al.] (2014) - Estudo de 59 fragmentos de papel encontrados na base de uma cruz de altar em marfim do século XVII. *Conservar Património* n°19, pp. 21-34.
- . Florian, M. E.; Manning, L. (1999) - The ecology of the fungal fox spots in a book published in 1854. *Restaurator*, v.20, n° 3-4, pp.137-150.
- . Fritoli, C.L.; [et al.] (2016) - História do papel: Panorama evolutivo das técnicas de produção e implicações para a sua preservação. Brasília: Universidade de Brasília, *Revista Ibero-Americana de ciência da informação*. v.9, pp. 475-502.
- . Fuga, A. (2005) - *Techniques et matériaux des arts*. [S. l.]: Hazan.
- . Guerra, J. (1985) - *San Francisco de Asís - Escritos, Biografias, Documentos de la época*. Madrid: Biblioteca de autores cristianos.
- . Headwood, E. (1950) - *Watermarks mainly of the 17th and 18th centurie*. Holland: The Paper Publications Society.
- . Henniges, U.;Potthast, A. (2009) - Bleaching revisited: Impact of oxidative an reductive bleaching treatments on cellulose and paper. *Restaurator*, v.30, n°4, pp.294-320.
- . Hey, M. (1977) - Paper bleaching: its simple chemistry and work procedures. *The Paper Conservator*, v.2, pp. 10-23.

- . Hey, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, v.4, pp. 66-79.
- . Hunter, D. (1947) - *Papermaking: The history and technique of an ancient craft*. New York: Alfred A. Knopf.
- . Ivins Jr, W. M. (1943) - *How prints look*. New York: The Metropolitan Museum of art.
- . Keene, S. (1991) - Audits of care: A framework for collections conditions surveys. In *UKIC CONFERENCE RESTORATION 91*. Gainsborough, England, The United Kingdom Institute for Conservation, pp. 6-16.
- . Kelly, G. B.; Fowler, S. (1978) - Penetration and placement of alkaline compounds in solution-deacidified paper. *Journal of the American Institute of Conservation*, v.17, pp.33-43.
- . Klock, U.; [et al.] (2013) - *Manual didático polpa e papel*. Paraná: [s. n.]. Manual desenvolvido para a disciplina de polpa e papel do departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal – Setor de Ciências Agrárias – da Universidade Federal do Paraná.
- . Komura, R. (2015) - *Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica*. Guaratinguetá: [s. n.]. Trabalho de graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista.
- . Kostadinovska, M.; Spirovskaa, Z. (2015) - *Implementation of methods for examination of paper-based library materials*. Skopje: National and University Library “St. Clement of Ohrid”, v.58, nº 3-4, pp. 199-133.
- . Ladchumananandasivam, R. (2008) - *Processos químicos têxteis I*. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Centro de Tecnologia, Depto. de Engenharia Têxtil.
- . Launer, H. F. (1939) - Retention of aluminium ion and hydrogen ion in paper, *Journal of Research*, National Bureau of Standards, U.S.A., v.23, pp. 663-674.
- . Lienardy, A.; Van Damme, P. (1990) - Paper Washing. *The paper conservator*, vol.14, nº1, pp. 23-30
- . Lopes, M. A. (2000) - *Pobreza, Assistência e Controlo Social em Coimbra (1750-1850)*. Viseu: Palimage Editores.
- . Matos, C. (2012) - *Estudo e tratamento de conservação e restauro da escultura de madeira dourada e policromada de S. João Batista da igreja de S. Francisco do Porto*. Porto: [s. n.], Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro apresentada na Universidade Católica do Porto.
- . Matos, M. S. (2017) - *Foxing: um fenômeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares*. Tratamento e estudo.[S.l.:s.n.] Relatório de estágio em conservação e restauro apresentada ao Instituto Politécnico de Tomar.
- . Mattos, I. L.; [et al.] (2003) - Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v.26, nº3, pp. 373-380.
- . Mayer, R. (2002) - *Manual do Artista*. São Paulo, Martins Fontes.

- . Mendes, J. (2013) - *Estudos do Património - Museus e Educação*. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra.
- . Meynell, G.; Newsam, R. J. (1978) - Foxing, a fungal infection of paper. *Nature*, v.274, pp.466-468.
- . Micheli, L.; [et al.] (2016) - Development of a diagnostic and cleaning tool for a paper artworks: a case of study. *Microchemical journal*, v.126, pp. 32-41.
- . Moropoulou, A. & Zervos, S. (2003) - The immediate impact of aqueous treatments on the strength of paper. *Restaurator*, v.24, pp.160-177.
- . Nunes, M.; [et al.] (2015) - Analytical and Microbiological Characterization of Paper Samples Exhibiting Foxing Stains. *Microscopy and Microanalysis*, v.21, nº1, pp. 63-77.
- . Pearlstein, E.J.; [et al.] (1982) - Effects of eraser treatment on paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, v.22, nº1, pp. 1-12.
- . Rebrikova, N.; Manturovskaya, N. V. (2000) - Foxing: a new approach to an old problem. *Restaurator*, v 21, nº2, pp.85-100.
- . Remy, L. (1999) - Les réserves: stockage passif ou pôle de valorisation du patrimoine? *La lettre de l'OCIM*, v. 65, pp. 27-35.
- . Sá, I. C. (2012) - Acondicionamento de obras sobre papel: Reserva técnica e Exposição. *In 16º Curso informativo de preservação de acervos bibliográficos e documentais*. Ministrado na Fundação Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro de 27 de agosto de 2012.
- . Santos, A. (2012) - Gutemberg: a era da imprensa. *Percepções*. Santa Catarina: UNIARP, v.1, pp. 15-23.
- . Santos, A. [et al.] (2002) - Importância do álcool no controle de infecções em serviços de saúde. *Revista de Administração em Saúde*, v. 4, nº16, pp. 7-14.
- . Santos, Adriana B. F.; Sousa, M<sup>a</sup> Beatriz. C.; Nunes, M<sup>a</sup> Helena.R. (2018) - *Levantamento e caracterização de marcas de água no Arquivo Municipal de Lisboa*. Cadernos do Arquivo Municipal, 2<sup>a</sup> série, nº 10, pp.111-130.
- . Santos, M<sup>a</sup> José F. (2014) – Marcas de água e história do papel: a convergência de um estudo. *Cultura*, vol.33, pp. 11-29.
- . Silva, A. G. [et al.] (2000) - Desacidificação de documentos impressos em papéis de pasta mecânica. *In: Anais do X Congresso da Associação Brasileira de Conservadores*, São Paulo, pp.131-135.
- . Smith, A. W. (2012) - Bleaching in paper conservation. *Restaurator*, v.33 p.223-248.
- . Sousa, G., ed. (2015) - *Do Mundo para o Porto: A arte de setecentos nas cartas patentes dos irmãos de São Francisco*. Porto: Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto.
- . Souza, L.A.C.(1988) - *Química aplicada à restauração de papel: Curso de conservação e restauração de documentos gráficos*. Rio de Janeiro: Fundação Casa de Rui Barbosa.

- . Spinelli Júnior, J. (1997) - *A conservação de acervos bibliográficos & documentais*. Rio de Janeiro: Fundação Biblioteca Nacional.
- . Stijnman, A. (2012) - *A History of Engraving and Etching Techniques - Developments of Manual Intaglio Printmaking Processes, 1400–2000*. Amsterdam: Archetype Publications.
- . Stuart, B. H. (2004) - *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Chichester: John Wiley & Sons.
- . Tang, L. C. (1981) – Washing and Deacidifying Paper in the same Operation. *In Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II*. Washington, D.C.: American Chemical Society. Capítulo 7, pp.63-86.
- . Vaz, I. (2014) - *Restauro de volume de licenças de obras de 1924, pertencente ao arquivo histórico municipal do Porto: procedimento, identificação e acondicionamento do seu conteúdo de suporte opaco e transparente*. [S. l.: s.n.]. Relatório de estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para obtenção do grau de mestre em conservação e restauro.
- . Vigiano, D. J. M. (2008) - *Estudo da degradação química dos papéis ácidos produzidos a partir de 1850: acervo Arquivo Público Mineiro*. Belo Horizonte: [s. n.]. Relatório apresentado à superintendência do Arquivo Público mineiro, referente ao trabalho realizado em documentação sob a guarda dessa instituição.
- . Viñas, S. M. (2018) - *La restauración del papel*. Madrid: Tecnos.
- . Xu, F.; [et al.] (2013) - Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, v.104, pp.801–809.
- . Zervos, S. (2010) - Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. In A. Lejeune & T. Deprez (Eds.), *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*. New York: Nova Publishing.
- . Zotti, M.; [et al.] (2010) - Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. *Elsevier Journal*, v. 65, nº 4, pp. 569-578.
- . Zou, X., [et al.] (1994) - Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, v.43, pp. 393-402.

## **APÊNDICES**

## Apêndice 1: Exames e análises realizados

### A1.1 Documentação fotográfica: exames visuais



Fig. A1 - CPI frente antes da intervenção



Fig. A2 - CPI verso antes da intervenção



Fig. A3 - CP1 detalhe gravura



Fig. A4 - CP1 detalhe verso da gravura

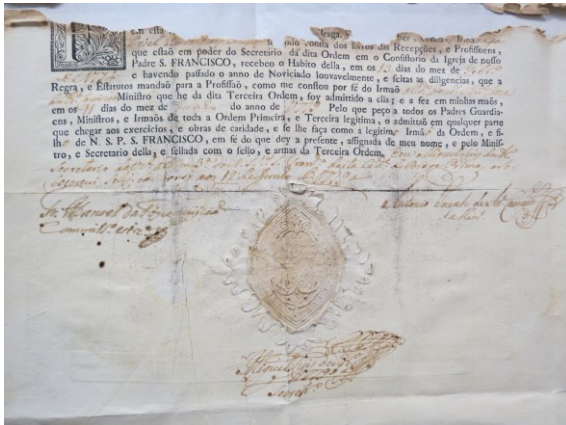


Fig. A5 - CP1 detalhe parte inferior frente

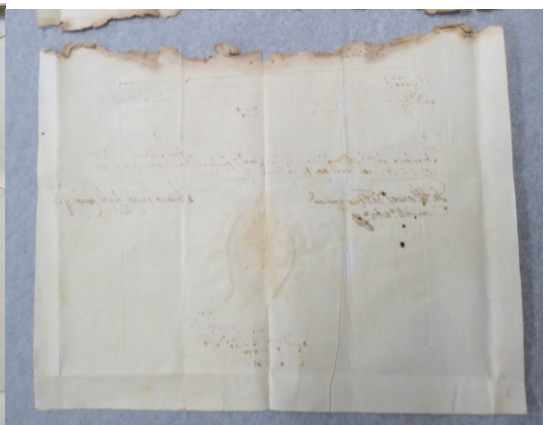


Fig. A6 - CP1 detalhe parte inferior verso



Fig. A7 - CP1 detalhe do selo de papel

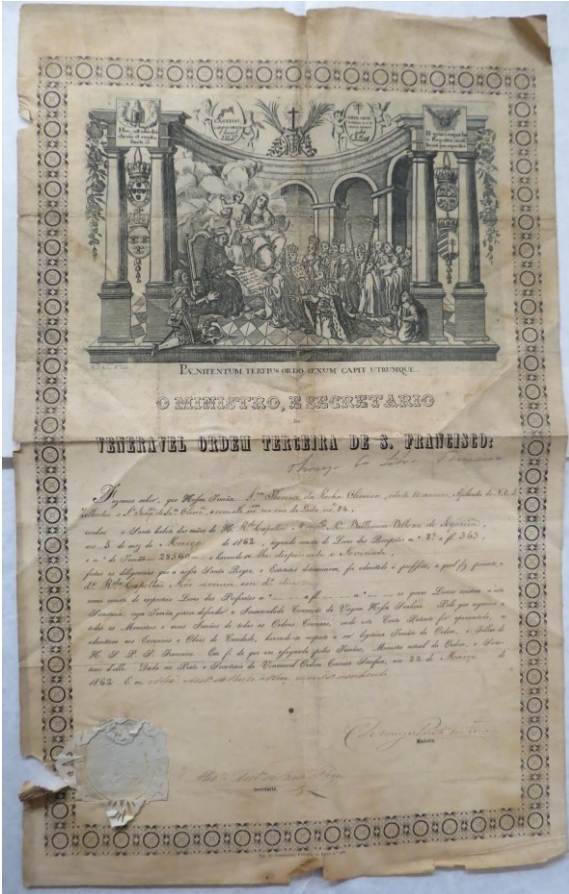


Fig. A8 - CP2 frente antes

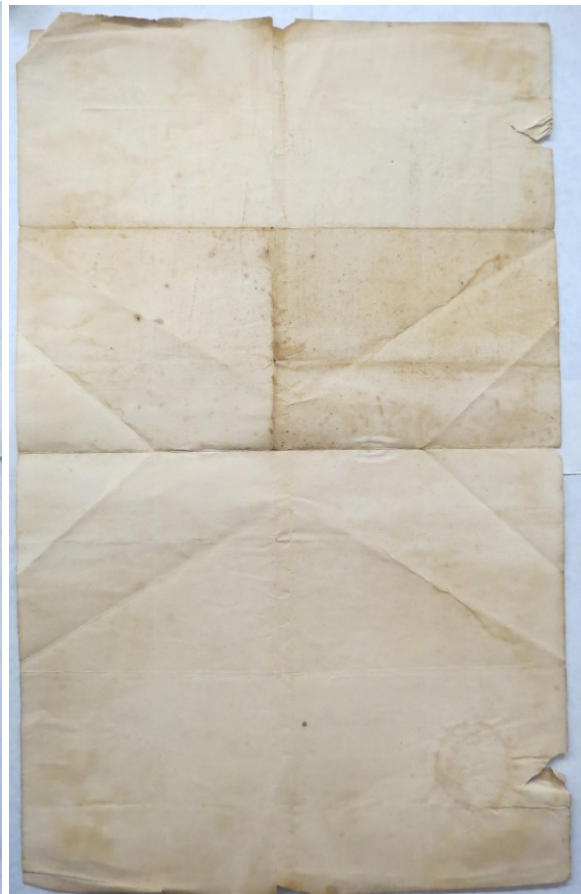


Fig. A9 - CP2 verso antes



Fig. A10 - CP2 detalhe do selo de papel



Fig. A11 - CP2 detalhe do rasgo ao lado do selo pelo verso



Fig. A12 - CP2 detalhe sujidades no verso



Fig. A13 - CP2 detalhe vinco central no local da dobra



Fig. A14 - CP1 parte superior vista sob luz transmitida



Fig. A15 - CP1 parte inferior vista sob luz transmitida



Fig. A16 - CP1 vista sob luz transmitida após os banhos



Fig. A17 - CP1 comparação entre antes e depois do tratamento vista sob luz transmitida



Fig. A18 - CP2 parte superior vista sob luz transmitida



Fig. A19 - CP2 parte inferior vista sob luz transmitida

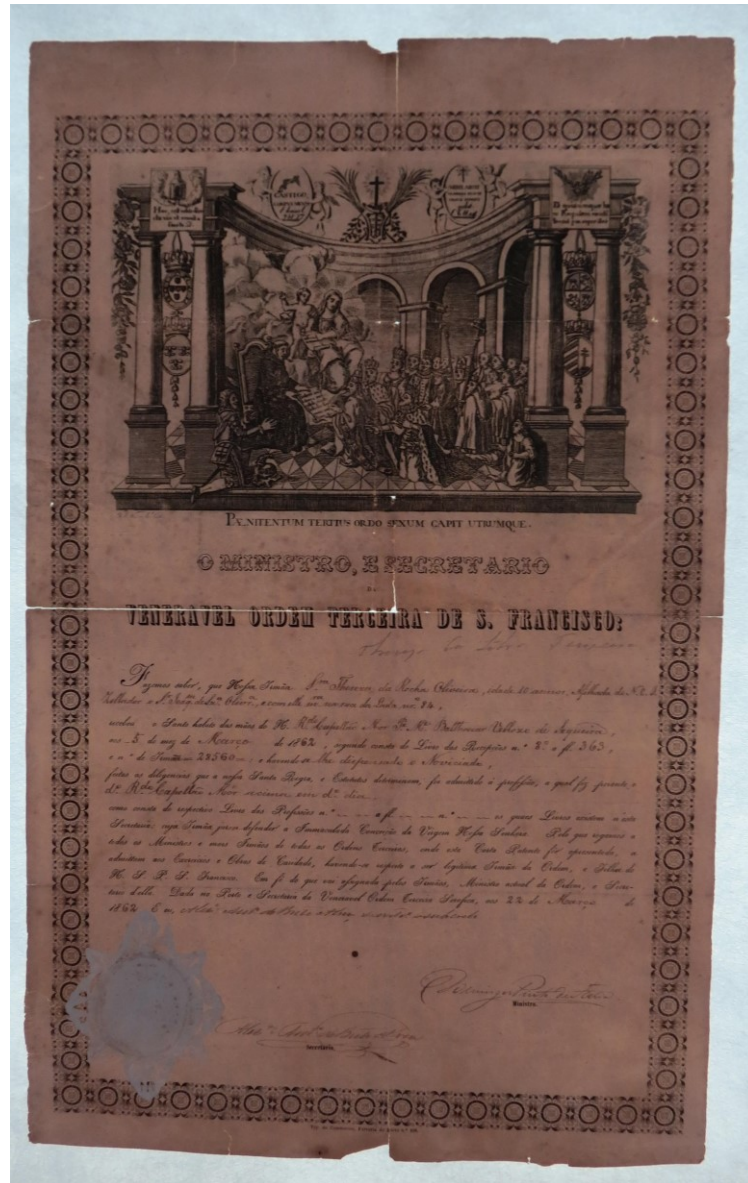


Fig. A20 - CP2 vista sob luz transmitida após os banhos



Fig. A21 - CP2 comparação entre antes e depois vista sob luz transmitida

## A1.2 Fotografia de fluorescência por ultra violeta



Fig. A22 - CP1 frente sob fluorescência UV antes do tratamento

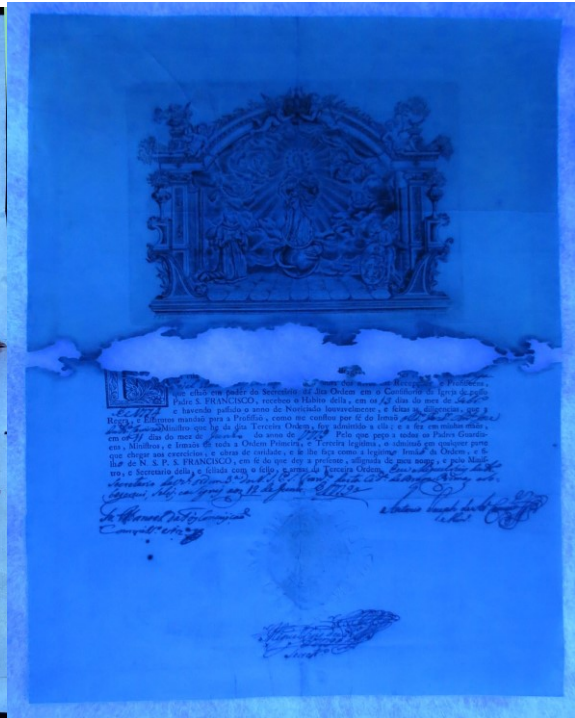


Fig. A23 - CP1 frente sob fluorescência UV depois do tratamento



Fig. A24 - CP1 verso sob fluorescência UV antes do tratamento

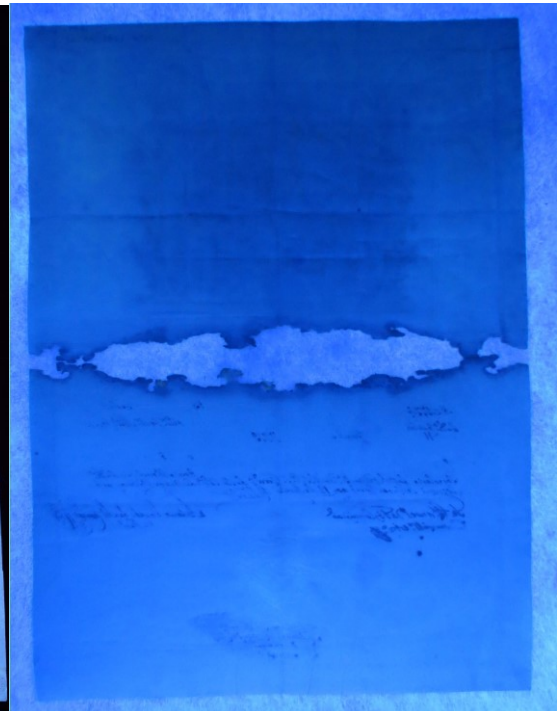


Fig. A25 - CP1 verso sob fluorescência UV depois do tratamento

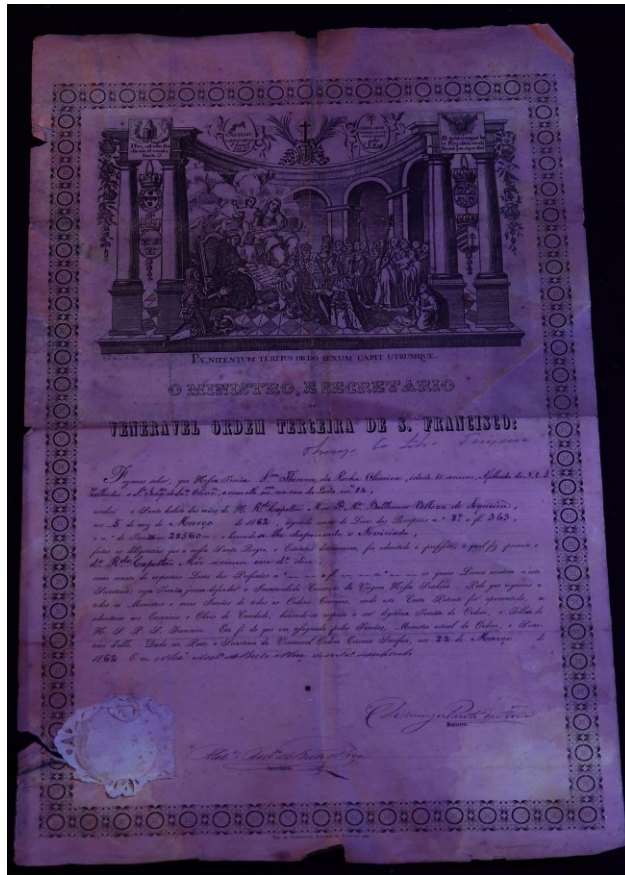


Fig. A26 - CP2 frente sob fluorescência UV antes do tratamento

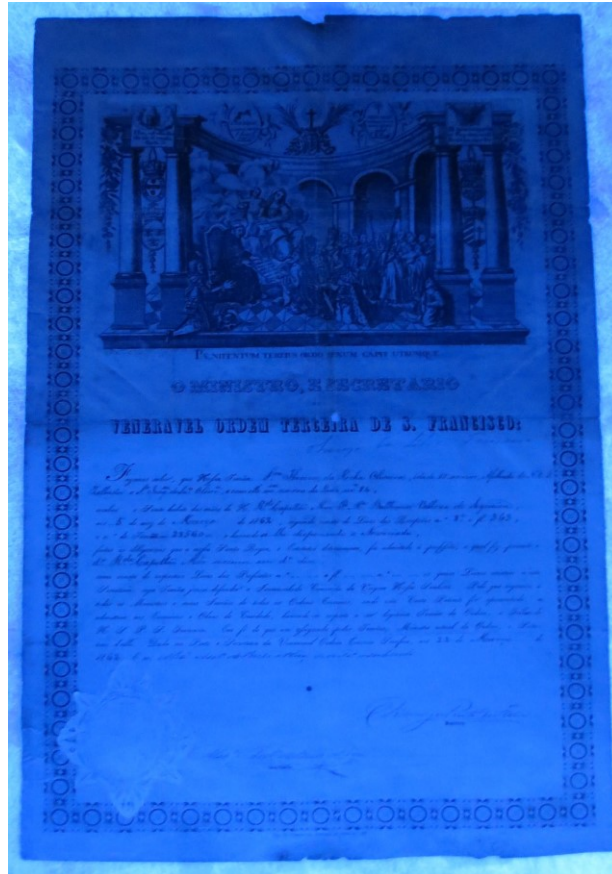


Fig. A27 - CP2 frente sob fluorescência UV depois do tratamento

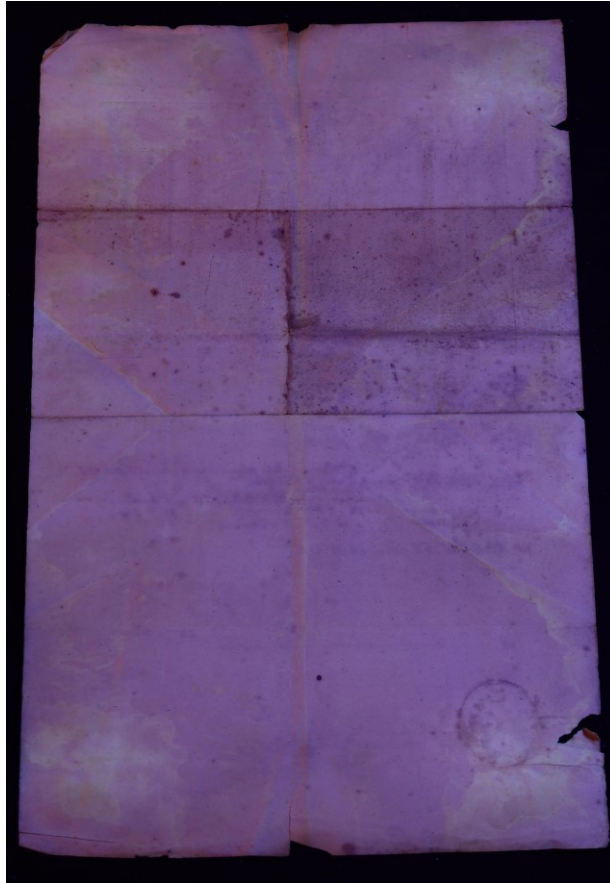


Fig. A28 - CP2 verso sob fluorescência UV antes do tratamento

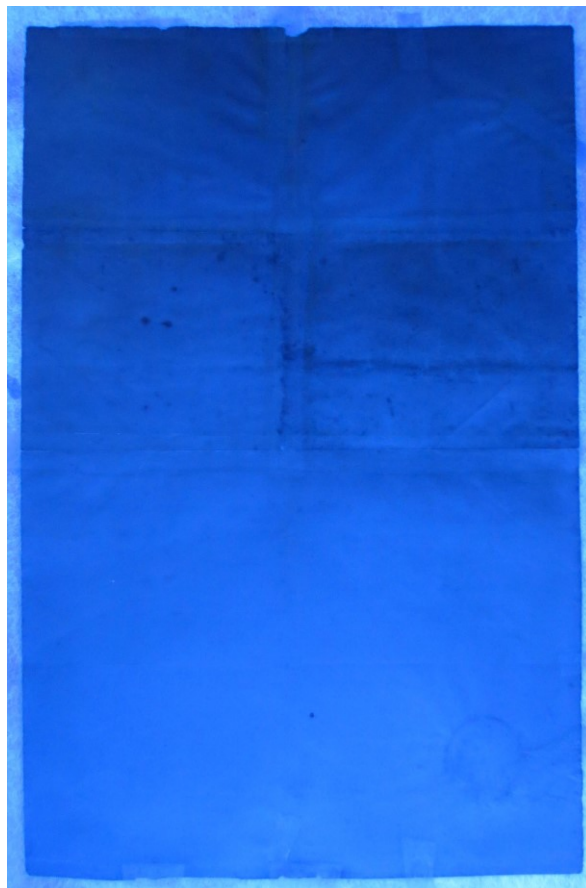


Fig. A29 - CP2 verso sob fluorescência UV depois do tratamento

### A1.3 Exames SEM-EDS

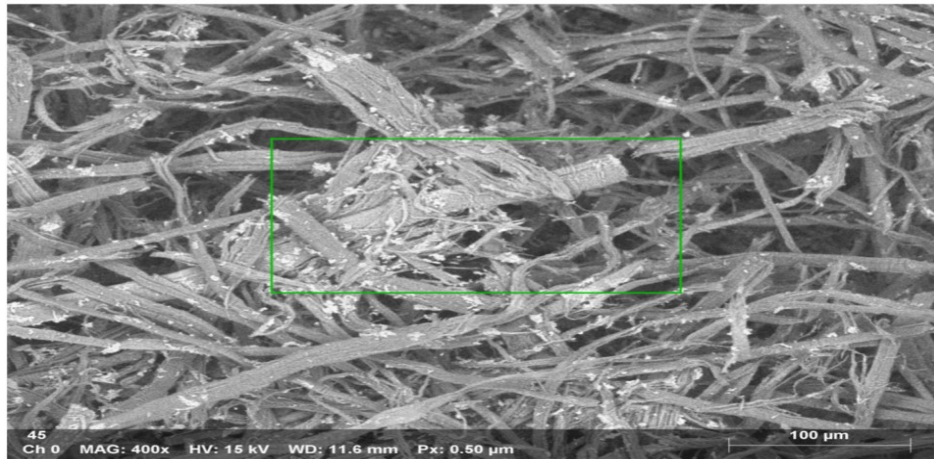


Fig. A30 - Imagem por SEM-EDS da amostra da CP1

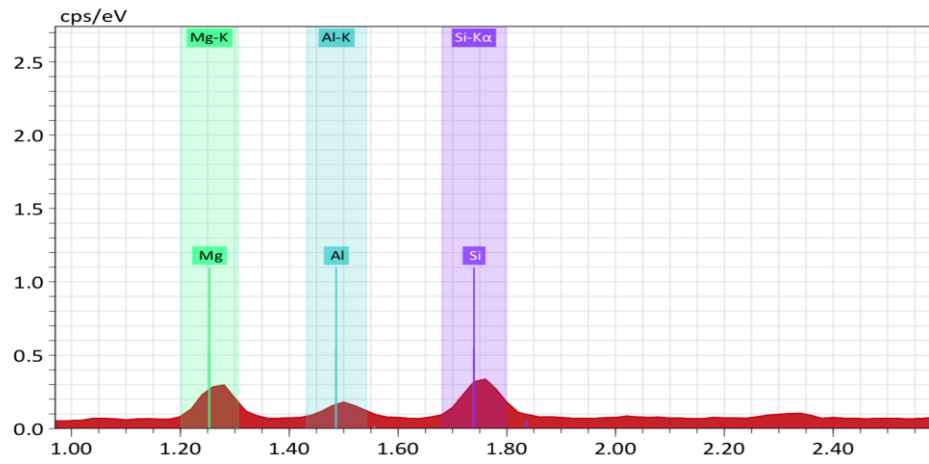


Fig. A31 - Espectro EDS da amostra CP1

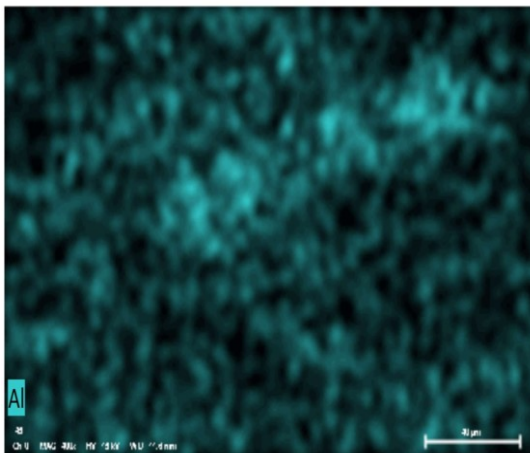


Fig. A32 - Mapeamento de alumínio por SEM-EDS na amostra CP1

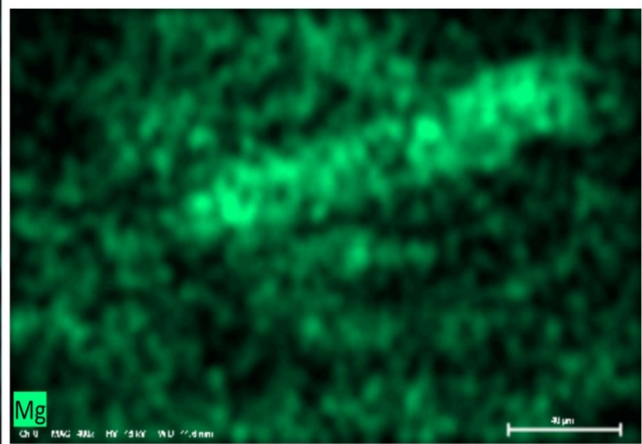


Fig. A33 - Mapeamento de Magnésio por SEM-EDS na amostra CP1

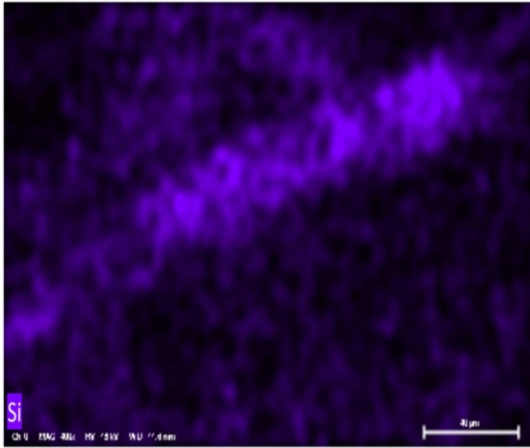


Fig. A34 - Mapeamento de silício por SEM-EDS na amostra C

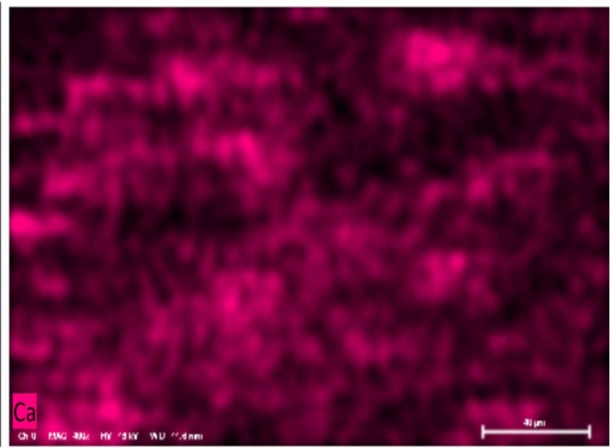


Fig. A35 - Mapeamento de cálcio por SEM-EDS na amostra CP1

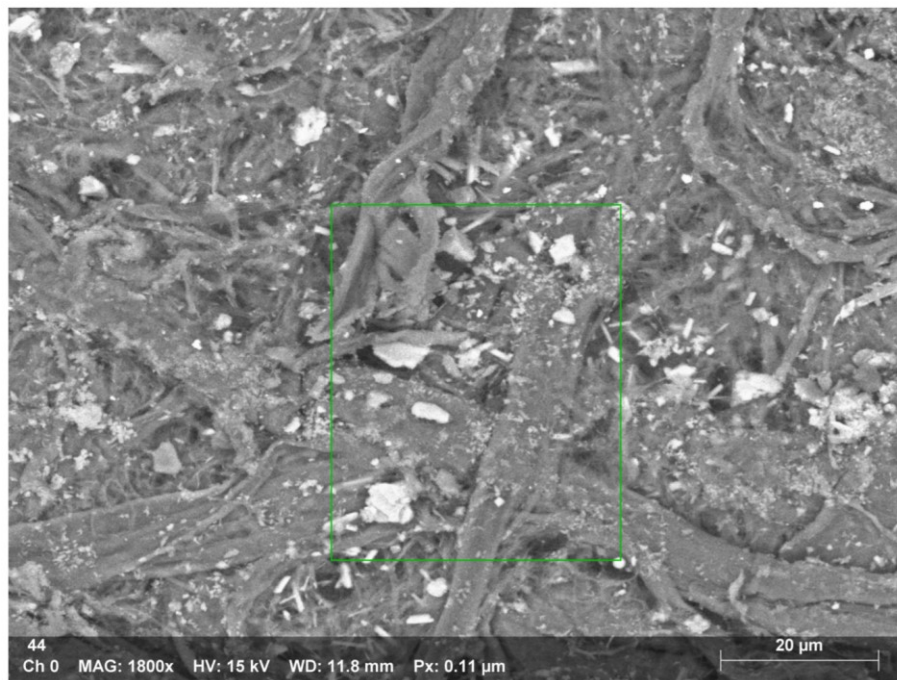


Fig. A36 - Imagem por SEM-EDS da amostra CP2

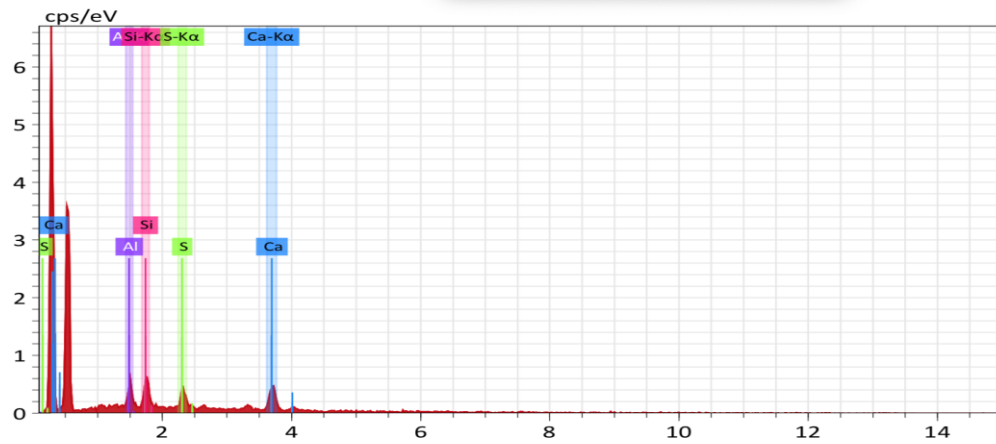


Fig. A37 - Espectro EDS da amostra CP2

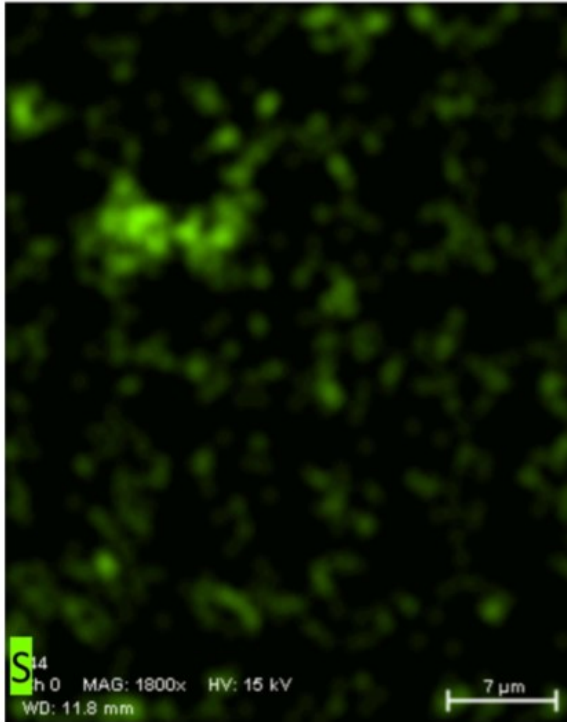


Fig. A38 - Mapeamento de enxofre por SEM EDS na amostra CP2

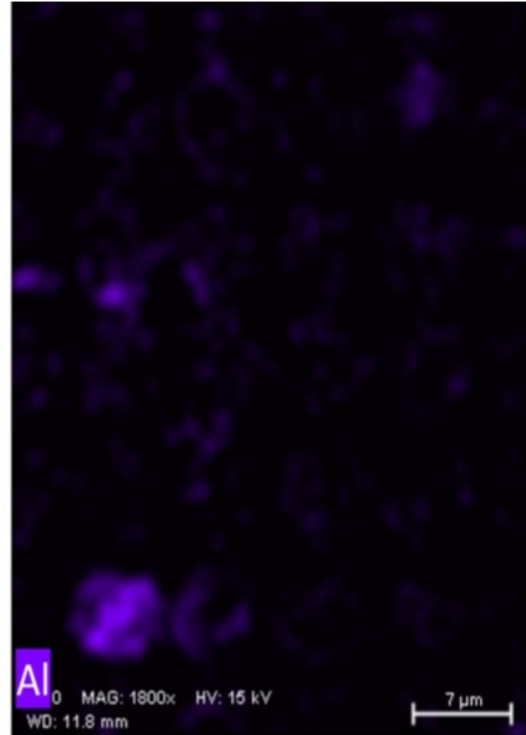


Fig. A39 - Mapeamento de alumínio por SEM EDS na amostra CP2

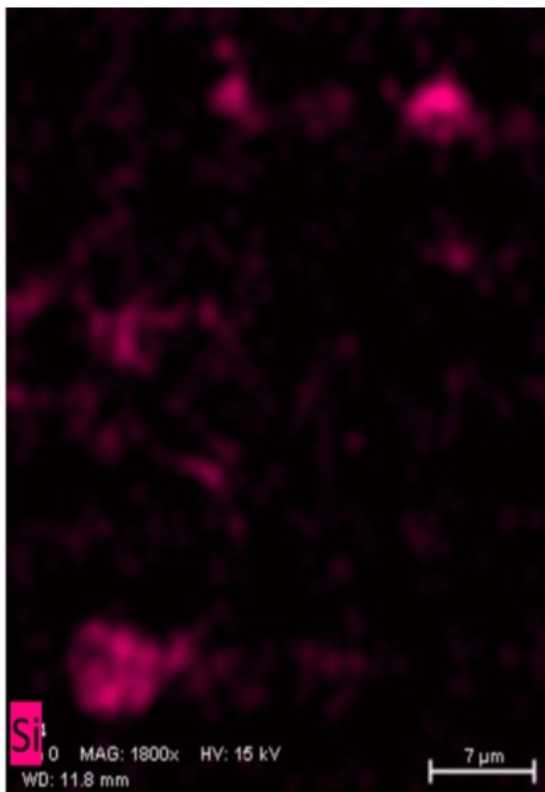


Fig. A40 - Mapeamento de silício por SEM EDS na amostra CP2

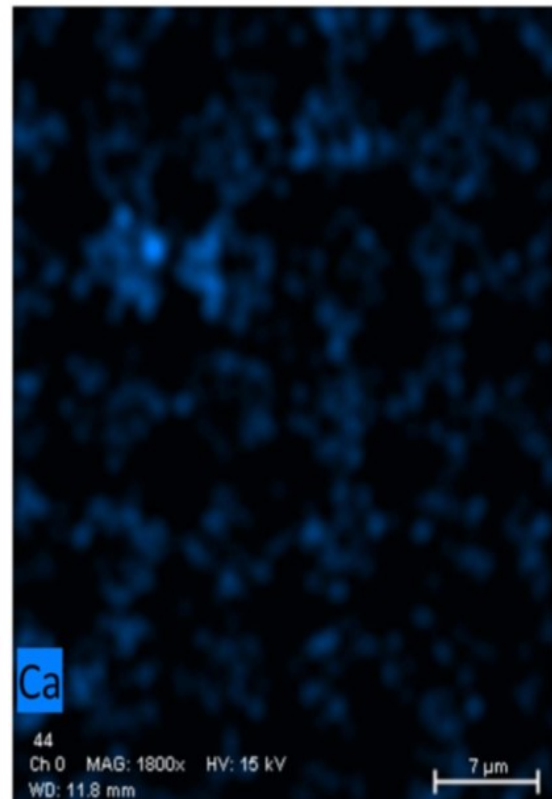


Fig. A41 - Mapeamento de cálcio por SEM EDS na amostra CP2

#### A1.4 Testes microquímicos

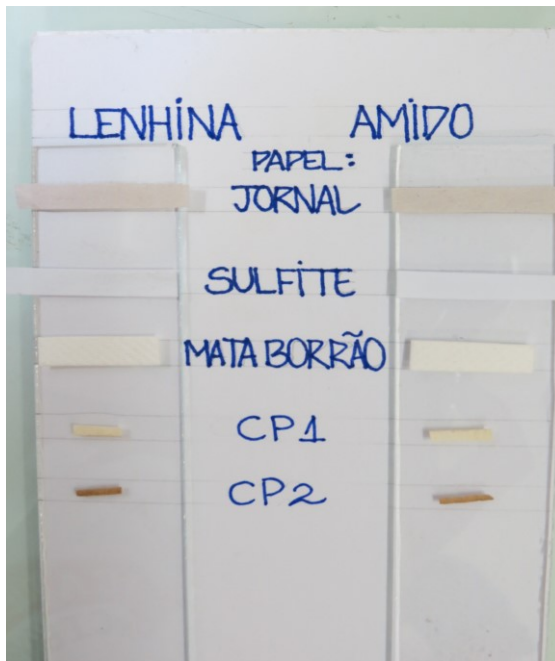


Fig. A42 – Testes microquímicos antes de aplicar os reagentes

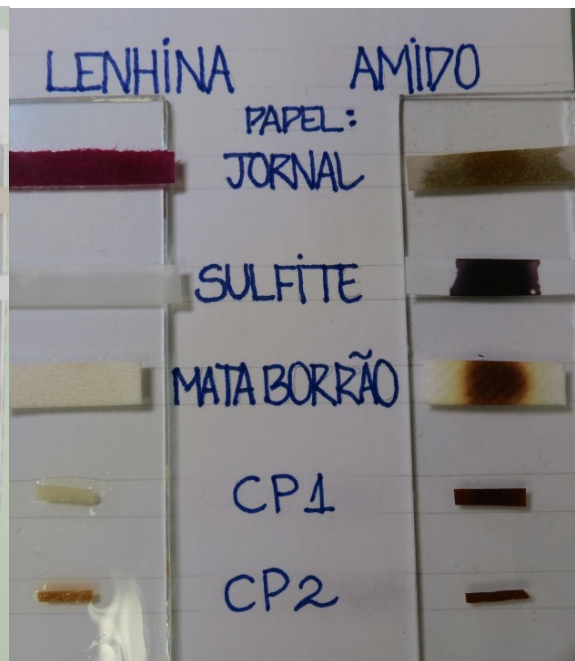


Fig. A43 – Testes microquímicos após aplicar os reagentes

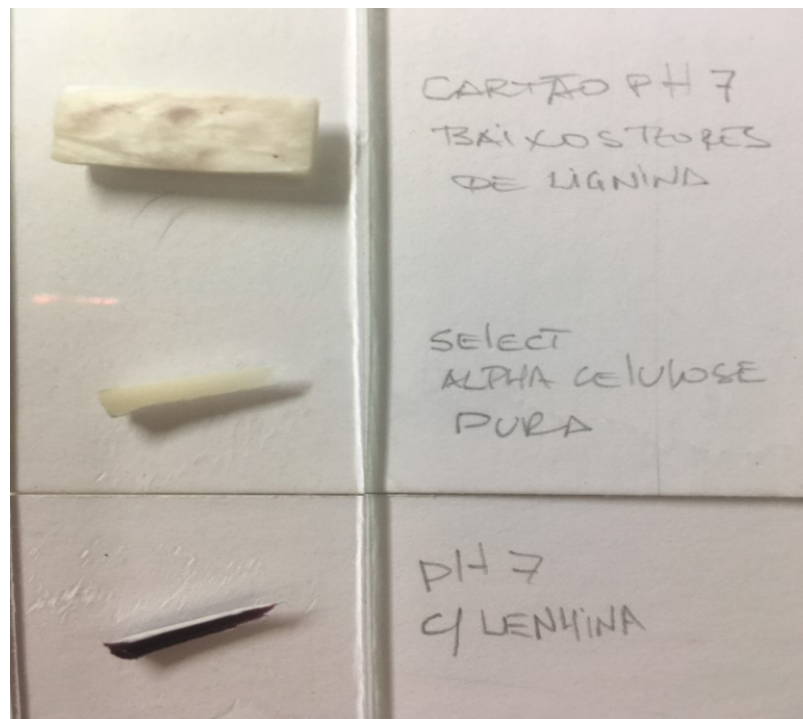


Fig. A44 - Controle para o resultado da indicação de lenhina, com amostra de *passepertout* da marca Crescent® Standart com lenhina, com baixos teores de lenhina e com *alpha* celulose pura, sem lenhina.

## Apêndice 2 : Intervenção realizada

### A2.1 Limpeza mecânica



Fig. A45 – CP1 limpeza mecânica da parte superior verso e frente

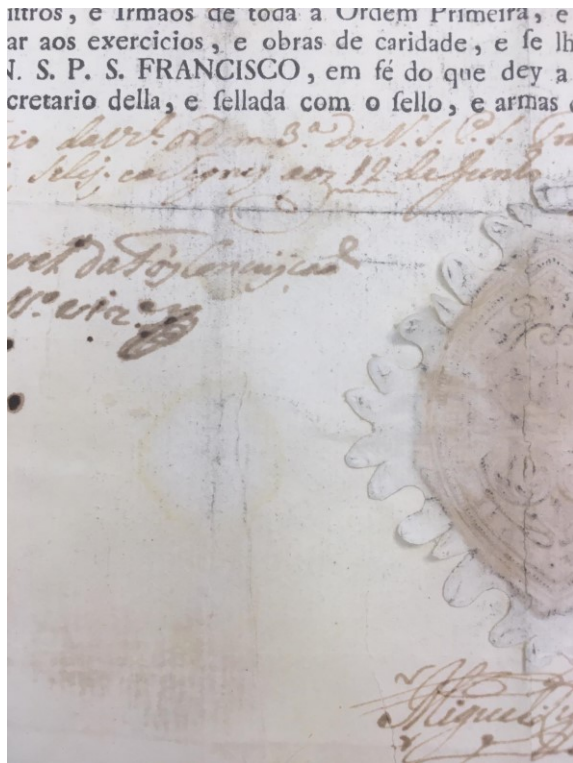


Fig. A46 – CP1 limpeza mecânica da área a volta do selo



Fig. A47 – CP1 limpeza mecânica da área do selo



Fig. A48 – CP2 limpeza mecânica verso com borrachas



## A2.2 Testes de solubilidade e medição do pH



Fig. A51 – CP1 testes de solubilidade do material gráfico



Fig. A52 – CP1 pH  $\cong$  7 antes do tratamento

Fig. A53 – CP1 pH  $\cong$  8 após o tratamento



Fig. A54 – CP2 testes de solubilidade do material gráfico



Fig. A55 – CP2 pH  $\cong$  5 antes do tratamento



Fig. A56– CP2 pH  $\cong$  8 após o tratamento

### A2.3 Intervenção nos selos

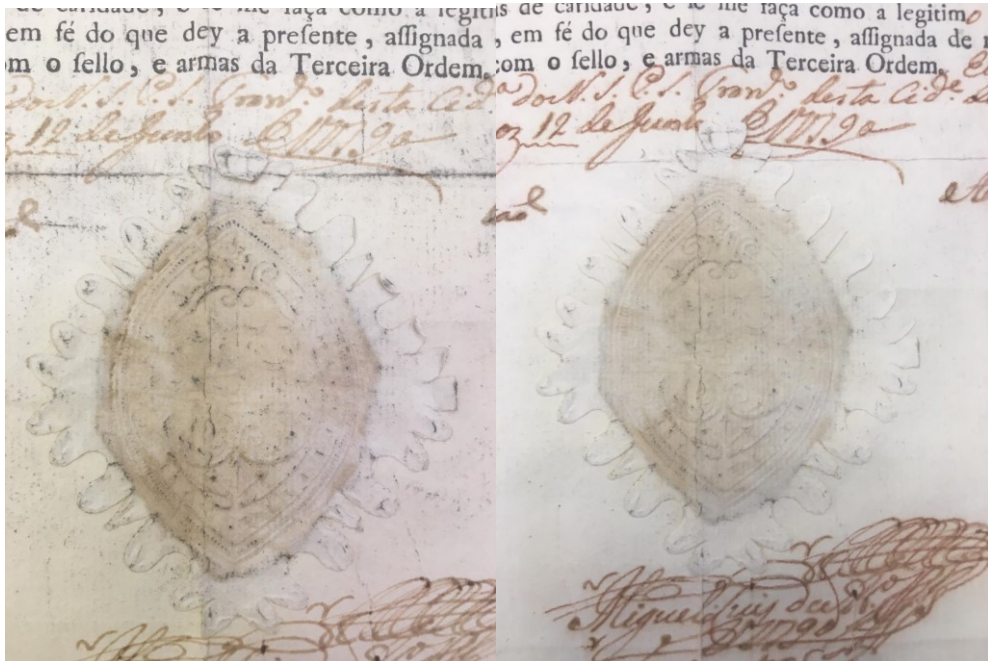


Fig. A57 – CP1 a esquerda: selo antes do tratamento; a direita: selo após o tratamento.



Fig. A58 – CP2 tratamento do selo



Fig. A59 – CP2 a esquerda: selo antes do tratamento; a direita: selo após o tratamento.

#### A2.4 Tratamentos aquosos



Fig. A60 – CP1 humidificação com água e álcool



Fig. A61 – CP1 lavagem alcalina

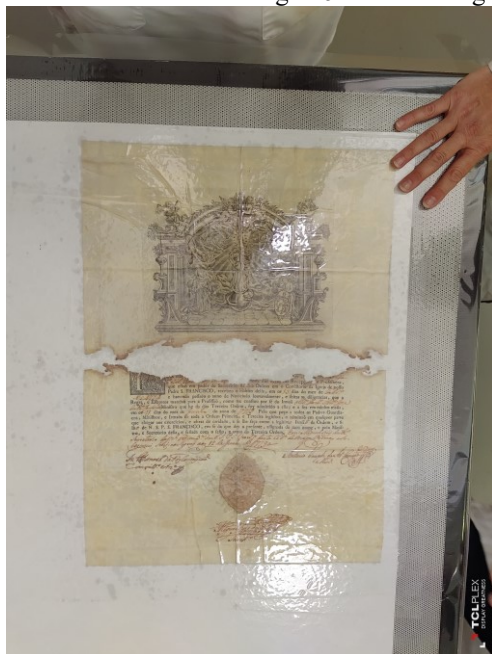


Fig. A62 - CP1 lavagem com peróxido de hidrogénio por contato em mata-borrão



Fig. A63 – CP1 lavagem com água por contato na mesa de sucção

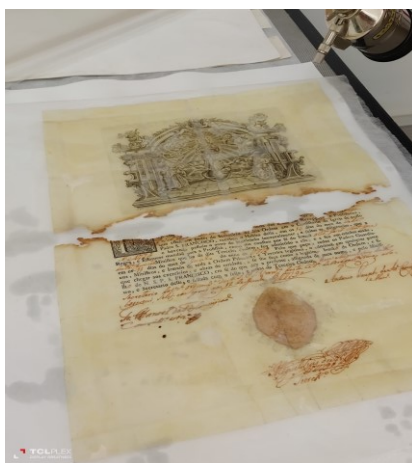


Fig. A64 – CP1 reserva alcalina com hidróxido de cálcio



Fig.65 – CP1 secagem na mesa de sucção



Fig. A66 – CP1 comparação entre antes e depois dos banhos

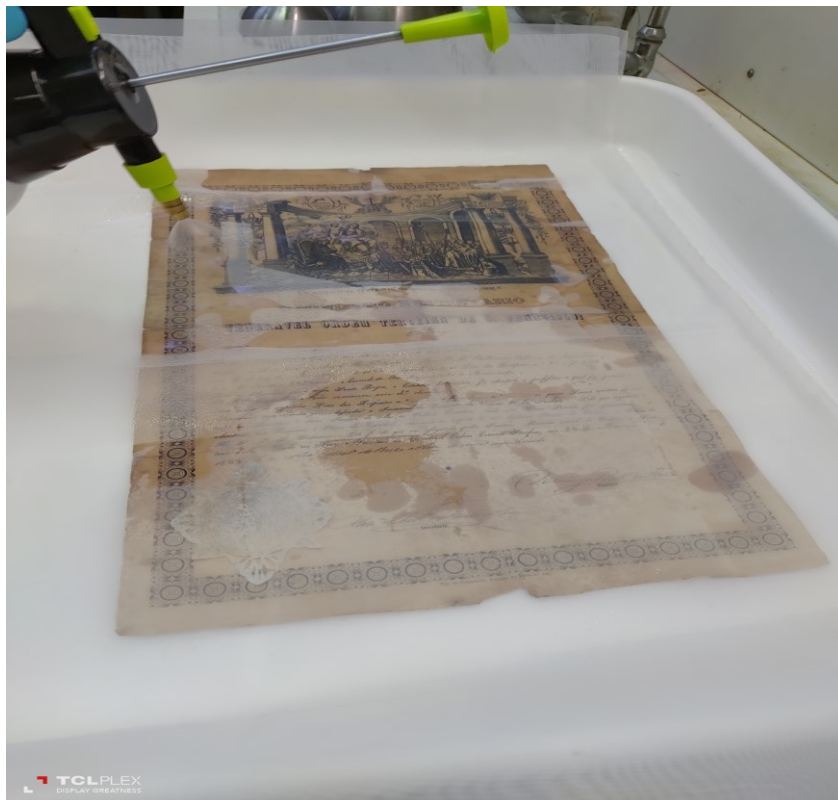


Fig. A67 – CP2 humificação com água e álcool



Fig. A68 – Desacidificação com hidróxido de cálcio



Fig. A69 - Desacidificação com hidróxido de cálcio

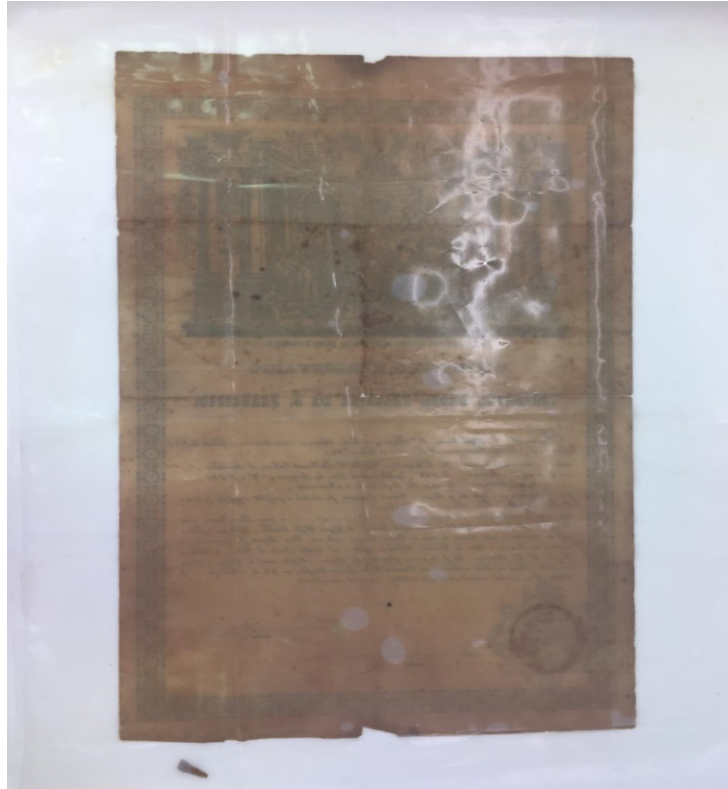


Fig. A70 – CP2 Banho de branqueamento com hipoclorito de cálcio a 3%, frente e verso

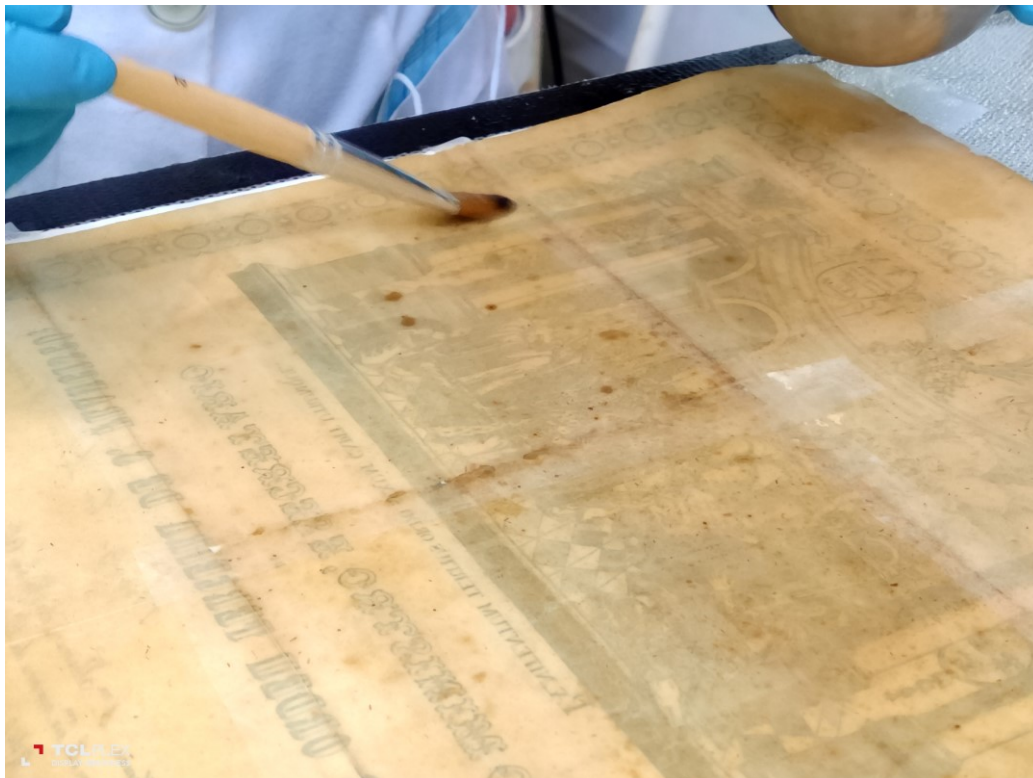


Fig. A71 – CP2 branqueamento pontual pelo verso com hipoclorito de cálcio a 5%

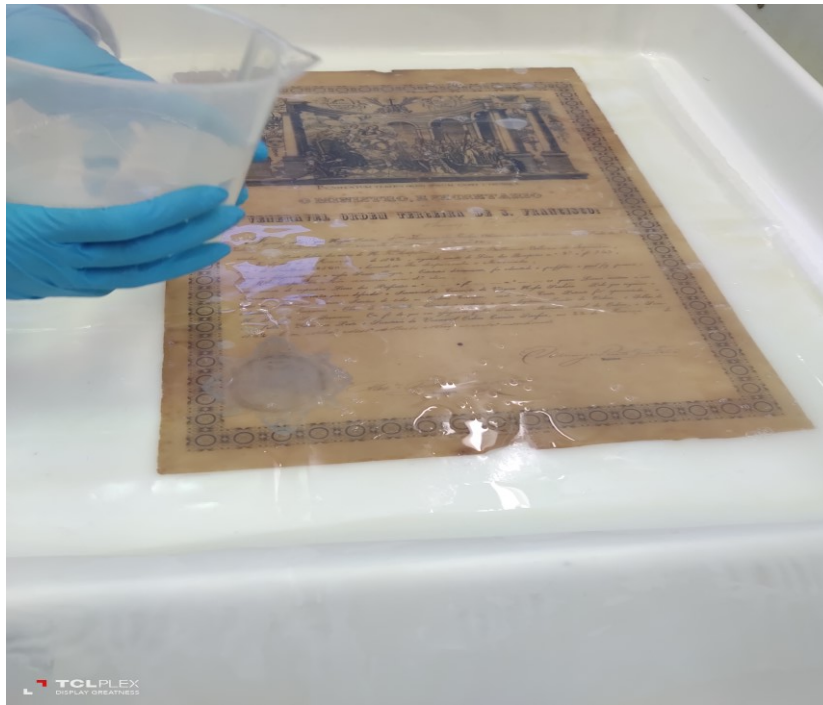


Fig. A72 – CP2 lavagem do hipoclorito de cálcio com água



Fig. A73 – CP2 neutralização do hipoclorito de cálcio com ácido acético

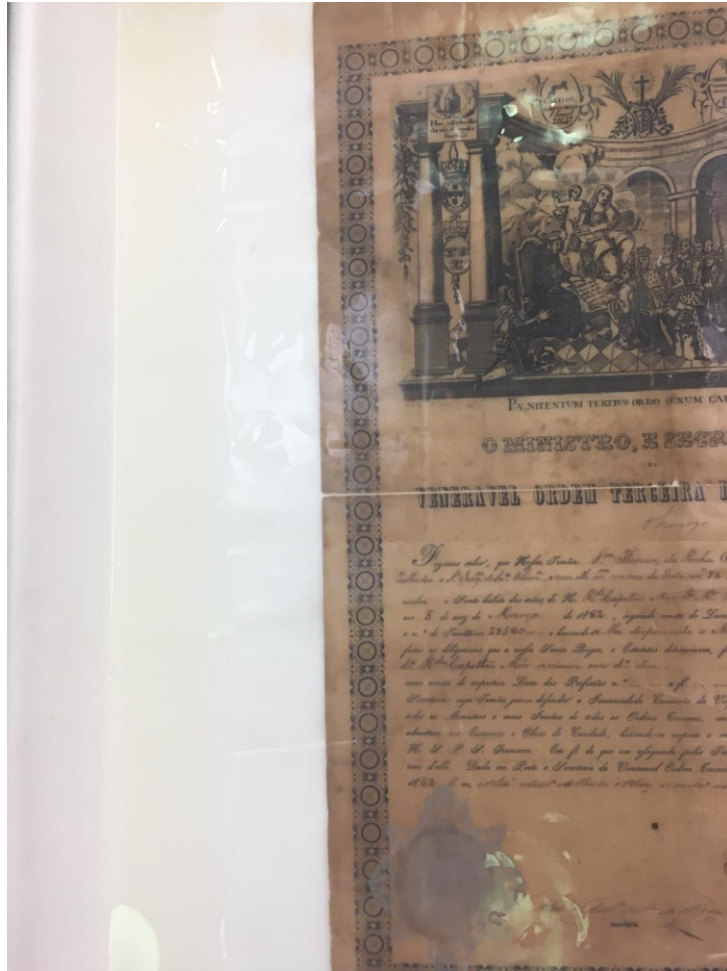


Fig. A74 – CP2 lavagem de reserva alcalina com hidróxido de cálcio



Fig. A75 – CP2 secagem na mesa de sucção

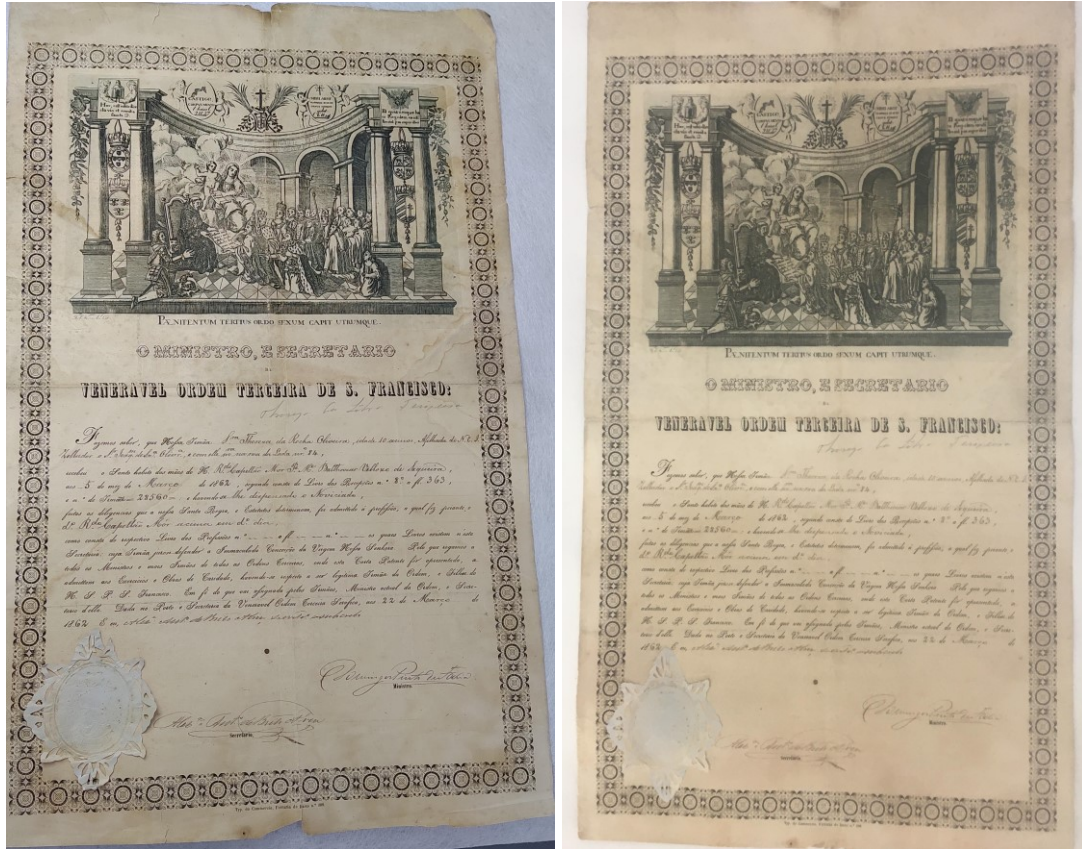


Fig. A76 – CP2 comparação entre antes e depois dos banhos

### A2.5 Reintegração do suporte



Fig. A77 – CP1 preparação da cola de amido para o reforço total



Fig. A78 – CP1 e papel japonês prontos para aplicação da cola



Fig. A79 – Aplicação da cola no papel japonês

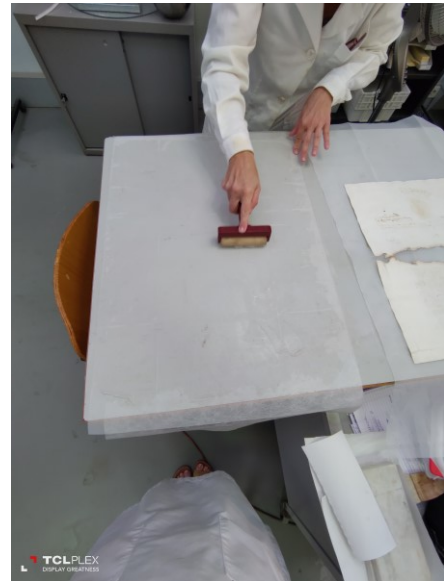


Fig. A80 – Alisamento do papel japonês



Fig. A81 – CP1 sequência da aplicação do reforço total no verso da CP1

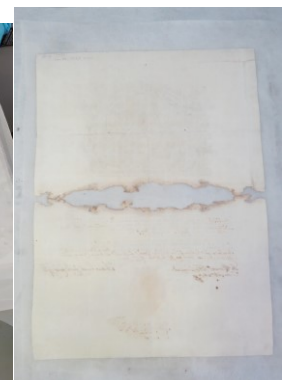


Fig. A82 – CP1 com reforço pronto

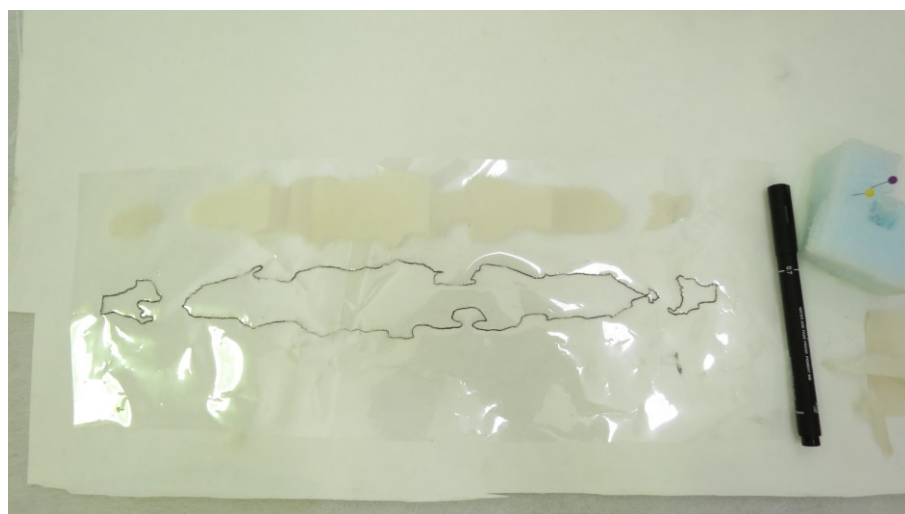


Fig. A83 – preparação do enxerto da CP1

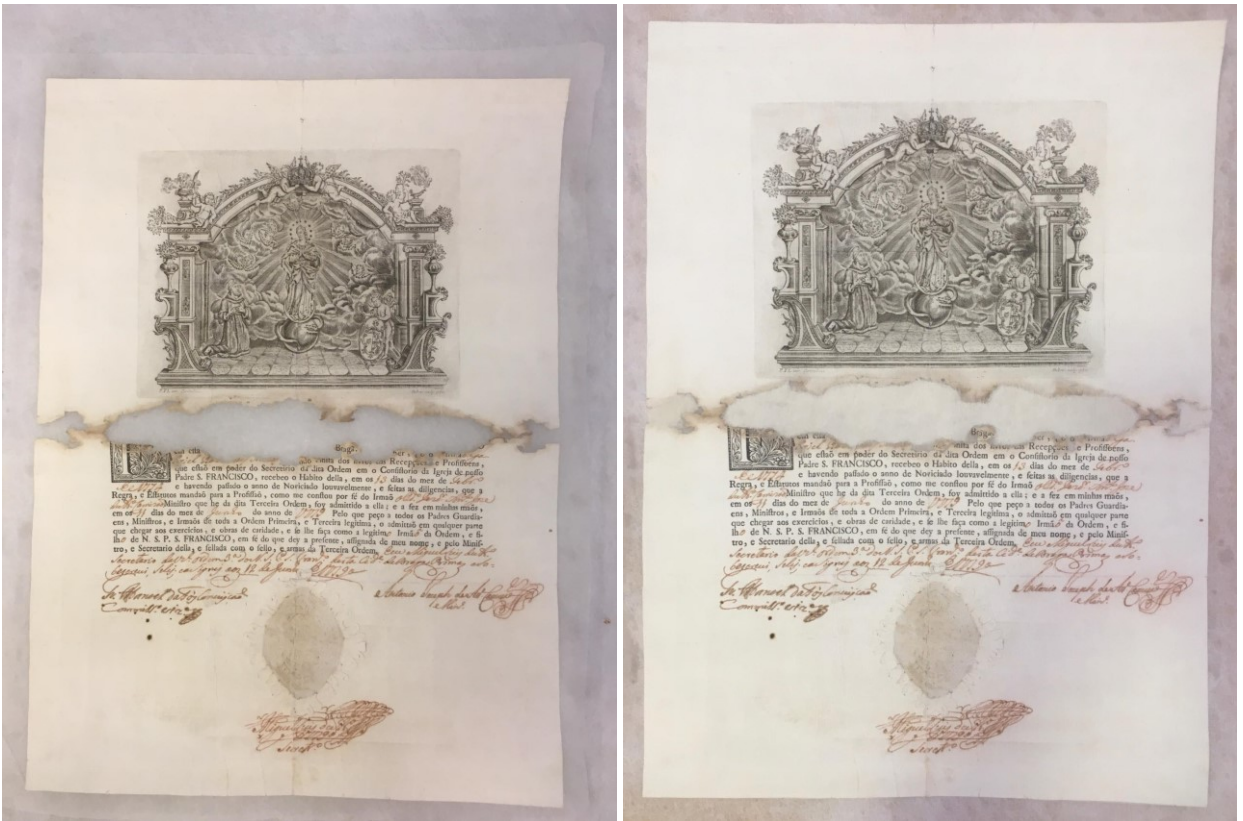


Fig. A84 – Antes e depois do preenchimento da lacuna da CPI



Fig. A85 – CP2 consolidação de rasgões sob a mesa de luz



Fig. A86 – CP2 preenchimento de furos

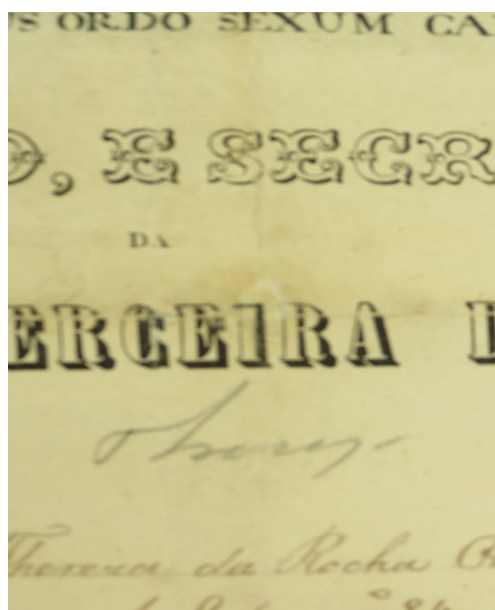


Fig. A87 – Reintegração cromática após preenchimento



Fig. A88 – CP2 reforço das dobras com papel japonês pelo verso

### Apêndice 3 : Comparação fotográfica de antes e depois dos tratamento

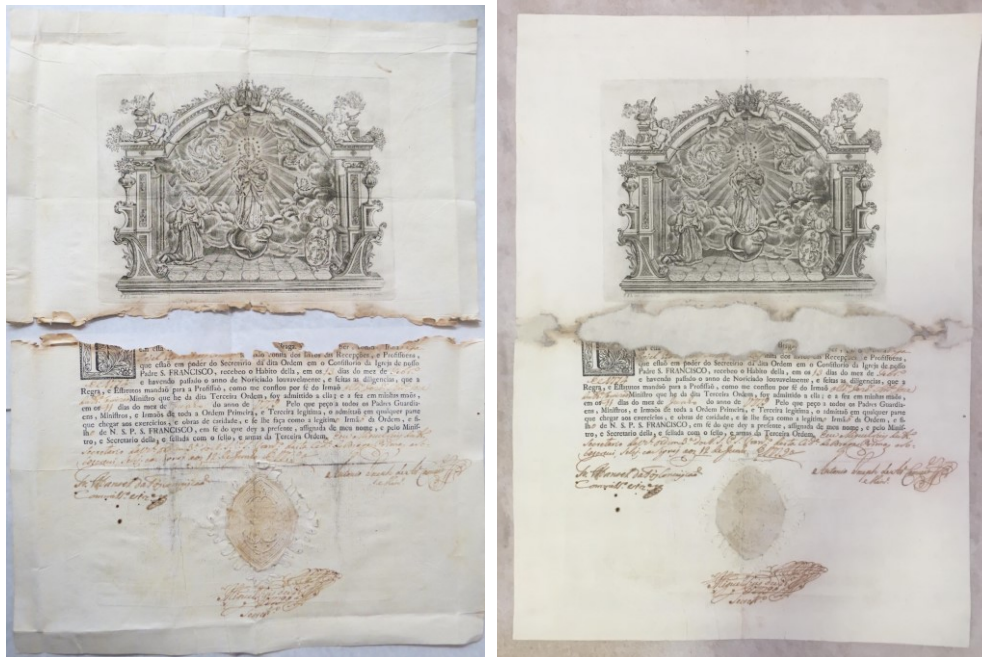


Fig. A89 – CP1 frente antes e depois da intervenção

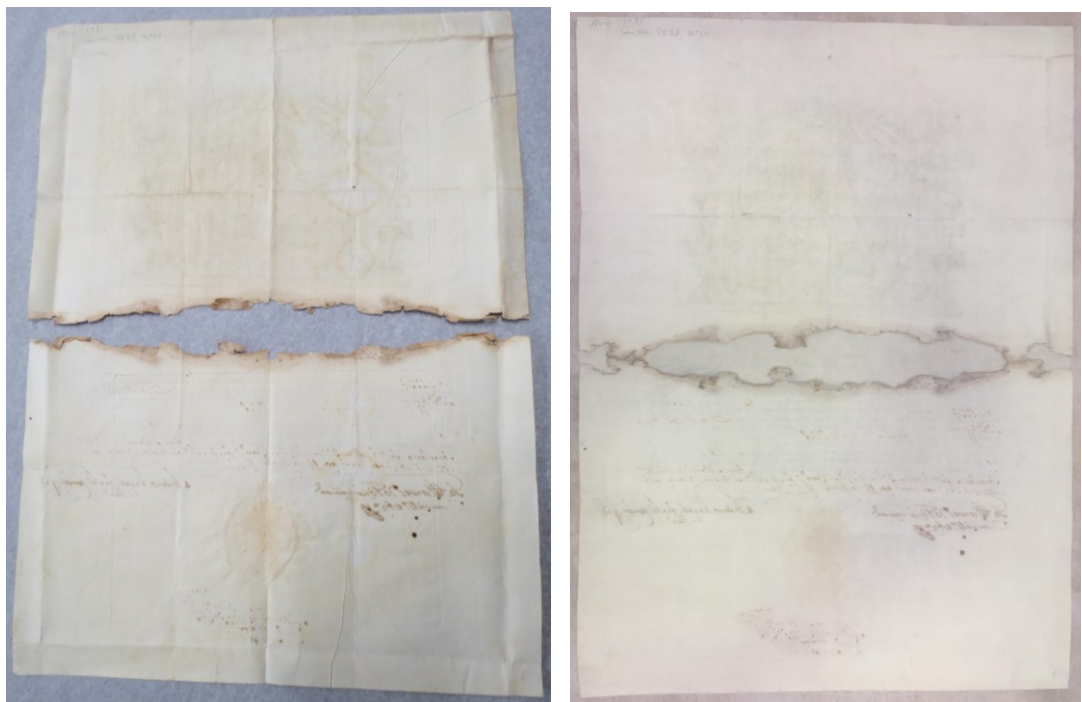


Fig. A90 – CP1 verso antes e depois da intervenção

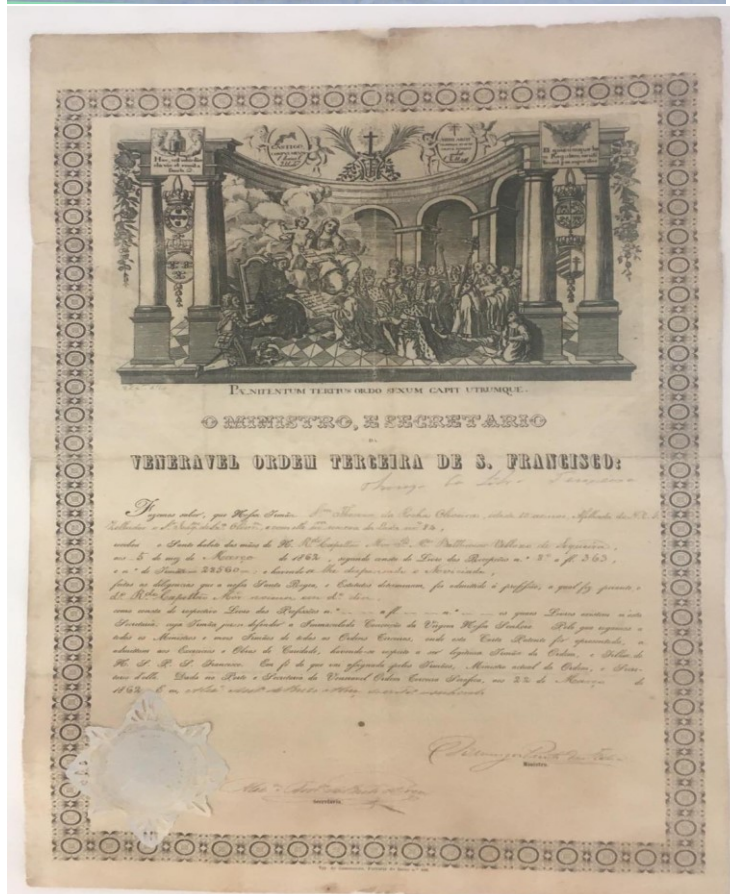
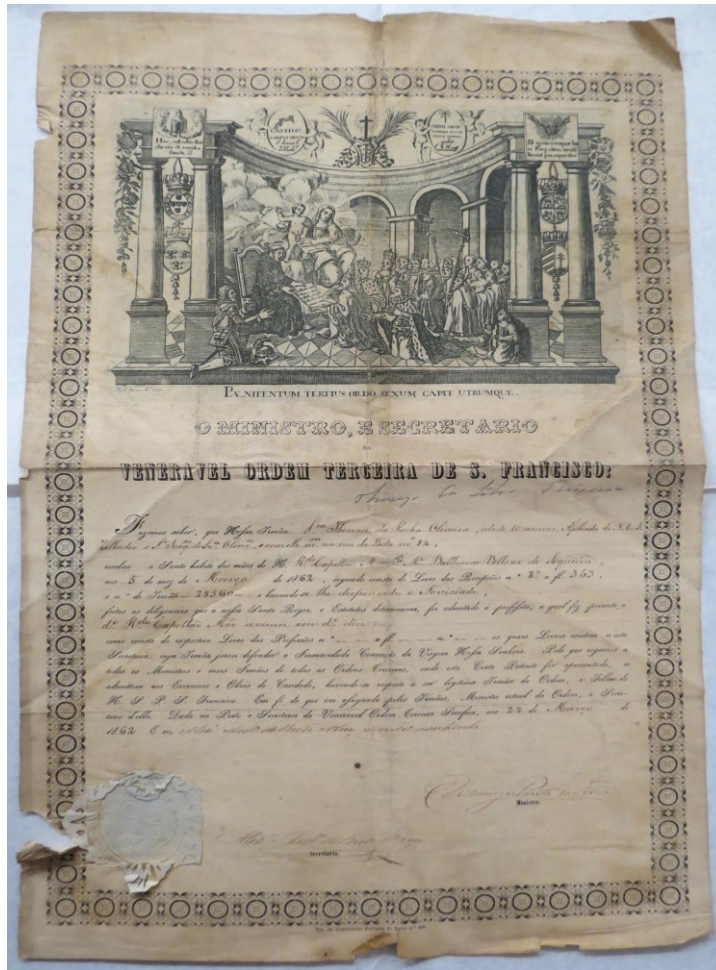


Fig. A91 – CP2 frente antes e depois da intervenção

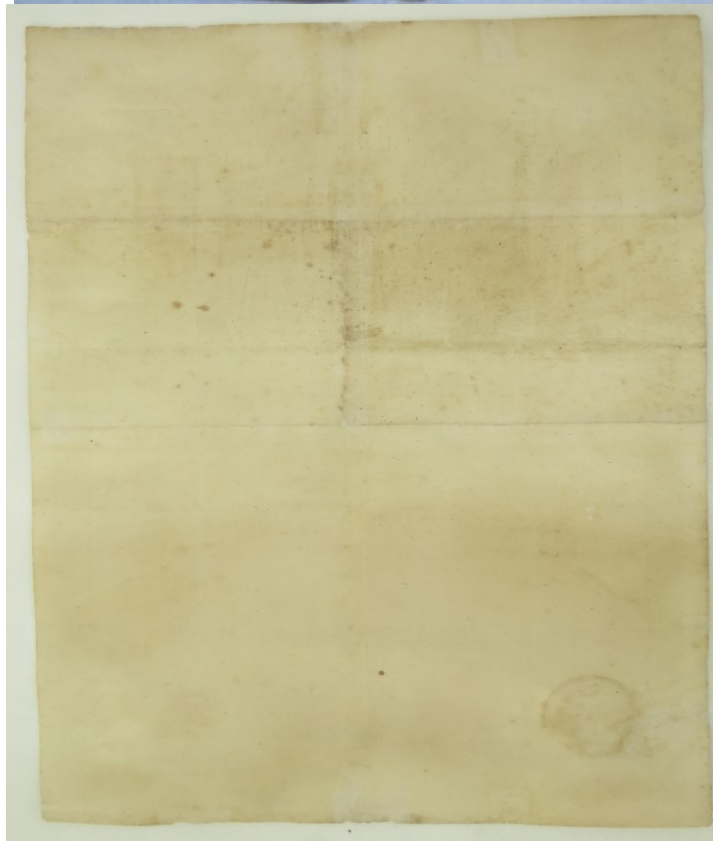
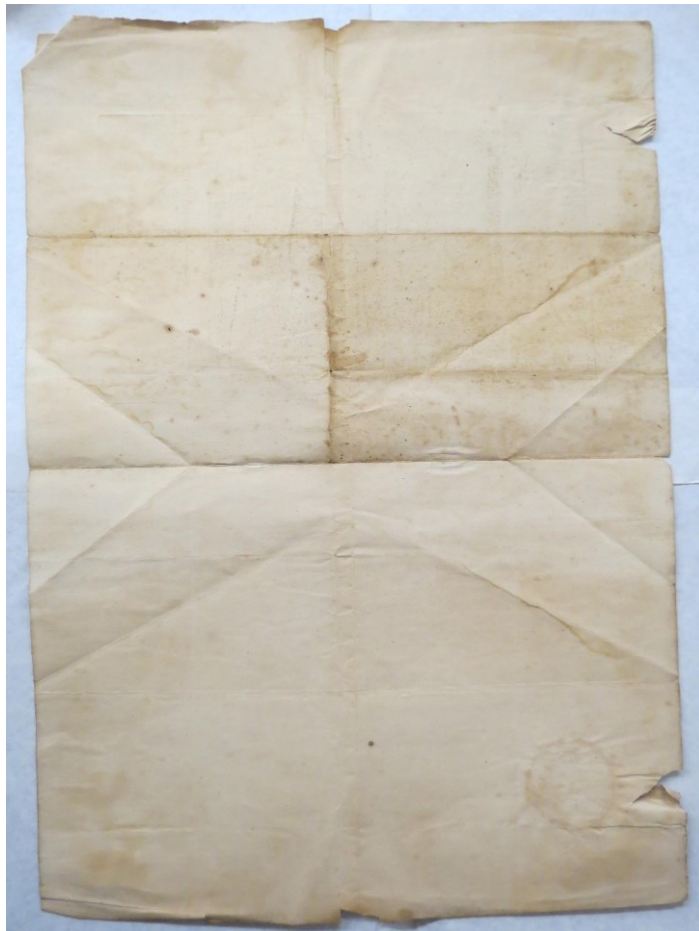


Fig. A92 – CP2 verso antes e depois da intervenção

## **Índice de figuras**

Fig.1 – Gravura assinada por Debrie.....	11
Fig.2 – Gravura assinada por Santos.....	11
Fig.3 – A esquerda carta com gravura assinada por Debrie e a direita carta com gravura assinada por Santos.....	15
Fig.4 – Representação da Imaculada Conceição na gravura da carta patente.....	18
Fig.5 – São Francisco ensinando a regra da penitência.....	19
Fig.6 – Detalhe do papel avergoado da CP1.....	21
Fig.7 – Detalhe da textura do papel da CP2.....	21
Fig.8 – Detalhe dos pontusais e das vergaturas.....	24
Fig.9 – As setas indicam a marca de água vista sob luz transmitida. (foto da autora).....	25
Fig.10 – Letras F e P visíveis a contraluz.....	25
Fig.11 – Comparação entre a imagem encontrada no banco de dados e a contramarca da carta patente CP1.....	26
Fig.12 – Imagem esquerda: CP1 sob luz normal; imagem direita : CP1 sob luz transmitida.....	32
Fig.13 - Imagem esquerda: CP2 sob luz normal; imagem direita: CP2 sob luz transmitida.....	33
Fig.14 - CP1: a) Luz normal; b) Luz transmitida; c) Fluorescência por ultravioleta.....	34
Fig.15 - CP2: a) Luz normal; b) Luz transmitida; c) Fluorescência por ultravioleta.....	34
Fig.16 - A esquerda CP1 e a direita CP2 ambas vistas pelo verso sob fluorescência de UV.....	35
Fig.17 - Fibras da CP1 vistas a uma aproximação de 400x.....	36
Fig.18 - Fibras da CP2 vistas a uma aproximação de 500x.....	37
Fig.19 – Resultados dos testes para indicar a presença de lenhina e amido.....	39
Fig.20 – Espectro <i>FTIR</i> da amostra da CP1.....	41
Fig.21 – Espectro <i>FTIR</i> da amostra da CP2.....	41
Fig.22 – Decalque do alto relevo do selo da CP1.....	66
Fig. 23 – Esquema para corte e montagem da capilha de <i>Melinex</i> ®.....	73
Fig.24 – Modelo de caixa que pode ser utilizada como barreira secundaria.....	76

## **Índice de figuras dos apêndices:**

### **Apêndice 1: Exames e análises realizados**

#### **A1.1 Documentação fotográfica: exames visuais**

Fig. A1 - CP1 frente antes da intervenção.....	86
Fig. A2 - CP1 verso antes da intervenção.....	86
Fig. A3 - CP1 detalhe gravura.....	87
Fig. A4 - CP1 detalhe verso da gravura.....	87
Fig. A5 - CP1 detalhe parte inferior frente.....	87
Fig. A6 - CP1 detalhe parte inferior verso.....	87
Fig. A7 - CP1 detalhe do selo de papel.....	87
Fig. A8 - CP2 frente antes.....	88

Fig. A9 - CP2 verso antes.....	88
Fig. A10 - CP2 detalhe do selo de papel.....	88
Fig. A11 - CP2 detalhe do rasgo ao lado do selo pelo verso.....	88
Fig. A12 - CP2 detalhe sujidades no verso.....	89
Fig. A13 - CP2 detalhe vinco central no local da dobra.....	89
Fig. A14 - CP1 parte superior vista sob luz transmitida.....	90
Fig. A15 - CP1 parte inferior vista sob luz transmitida.....	90
Fig. A16 - CP1 vista sob luz transmitida após os banhos.....	91
Fig. A17 - CP1 comparação entre antes e depois do tratamento vista sob luz transmitida.....	91
Fig. A18 - CP2 parte superior vista sob luz transmitida.....	92
Fig. A19 - CP2 parte inferior vista sob luz transmitida.....	92
Fig. A20 - CP2 vista sob luz transmitida após os banhos.....	93
Fig. A21 - CP2 comparação entre antes e depois vista sob luz transmitida.....	93

### **A1.2 Fotografia de fluorescência por ultra violeta**

Fig. A22 - CP1 frente sob fluorescência UV antes do tratamento .....	94
Fig. A23 - CP1 frente sob fluorescência UV depois do tratamento.....	94
Fig. A24 - CP1 verso sob fluorescência UV antes do tratamento.....	94
Fig. A25 - CP1 verso sob fluorescência UV antes do tratamento.....	94
Fig. A26 - CP2 frente sob fluorescência UV antes do tratamento.....	95
Fig. A27 - CP2 frente sob fluorescência UV depois do tratamento.....	95
Fig. A28 - CP2 verso sob fluorescência UV antes do tratamento.....	96
Fig. A29 - CP2 verso sob fluorescência UV depois do tratamento.....	96

### **A1.3 Exames SEM-EDS**

Fig. A30 - Imagem por SEM-EDS da amostra da CP1.....	97
Fig. A31 - Espectro EDS da amostra CP1.....	97
Fig. A32 - Mapeamento de alumínio por SEM-EDS na amostra CP1.....	97
Fig. A33 - Mapeamento de Magnésio por SEM-EDS na amostra CP1.....	97
Fig. A34 - Mapeamento de silício por SEM-EDS na amostra CP1.....	98
Fig. A35 - Mapeamento de cálcio por SEM-EDS na amostra CP1.....	98
Fig. A36 - Imagem por SEM-EDS da amostra CP2.....	98
Fig. A37 - Espectro EDS da amostra CP2.....	98
Fig. A38 - Mapeamento de enxofre por SEM-EDS na amostra CP2.....	99
Fig. A39 - Mapeamento de alumínio por SEM-EDS na amostra CP2.....	99
Fig. A40 - Mapeamento de silício por SEM-EDS na amostra CP2 .....	99
Fig. A41 - Mapeamento de cálcio por SEM-EDS na amostra CP2.....	99

### **A1.4 Testes microquímicos**

Fig. A42 – Testes microquímicos antes de aplicar os reagente .....	100
Fig. A43 – Testes microquímicos após aplicar os reagentes.....	100

Fig. A44 - Controle para o resultado da indicação de lenhina, com amostra de *passepertout* da marca *Crescent*® *Standart* com lenhina, com baixos teores de lenhina e com *alpha* celulose pura, sem lenhina.....100

## **Apêndice 2 : Intervenção realizada**

### **A2.1 Limpeza mecânica**

Fig. A45 – CP1 limpeza mecânica da parte superior verso e frente.....	101
Fig. A46 – CP1 limpeza mecânica da área a volta do selo.....	102
Fig. A47 – CP1 limpeza mecânica da área do selo.....	102
Fig. A48 – CP2 limpeza mecânica verso com borrachas.....	102
Fig. A49 – CP2 Limpeza mecânica frente com Wishab® em pó.....	103
Fig. A50 – CP2 Limpeza mecânica com pano de microfibra branco.....	103

### **A2.2 Testes de solubilidade e medição do pH**

Fig. A51 – CP1 testes de solubilidade do material gráfico.....	104
Fig. A52 – CP1 pH $\cong$ 7 antes do tratamento.....	104
Fig. A53 – CP1 pH $\cong$ 8 após o tratamento.....	104
Fig. A54 – CP2 testes de solubilidade do material gráfico.....	104
Fig. A55 – CP2 pH $\cong$ 5 antes do tratamento.....	105
Fig. A56 – CP2 pH $\cong$ 8 após o tratamento.....	105

### **A2.3 Intervenção nos selos**

Fig. A57 – CP1 a esquerda: selo antes do tratamento; a direita: selo após o tratamento.....	105
Fig. A58 – CP2 tratamento do selo.....	105
Fig. A59 – CP2 a esquerda: selo antes do tratamento; a direita: selo após o tratamento.....	106

### **A2.4 Tratamentos aquosos**

Fig. A60 – CP1 humidificação com água e álcool.....	106
Fig. A61 – CP1 lavagem alcalina.....	107
Fig. A62 - CP1 lavagem com peróxido de hidrogénio por contato em mata borrão.....	107
Fig. A63 – CP1 lavagem com água por contato na mesa sucção.....	107
Fig. A64 – CP1 reserva alcalina com hidróxido de cálcio.....	107
Fig. A65 – CP1 secagem na mesa de sucção.....	107
Fig. A66 – CP1 comparação entre antes e depois dos banhos.....	108
Fig. A67 – CP2 humidificação com água e álcool.....	108
Fig. A68 - Desacidificação com hidróxido de cálcio.....	109
Fig. A69 - Desacidificação com hidróxido de cálcio.....	109
Fig. A70 – CP2 Banho de branqueamento com hipoclorito de cálcio a 3%, frente e verso.....	110
Fig. A71 – CP2 branqueamento pontual pelo verso com hipoclorito de cálcio a 5%.....	110
Fig. A72 – CP2 lavagem do hipoclorito de cálcio com água.....	111

Fig. A73 – CP2 neutralização do hipoclorito de cálcio com ácido acético.....	111
Fig. A74 – CP2 lavagem de reserva alcalina com hidróxido de cálcio.....	112
Fig. A75 – CP2 secagem na mesa de sucção.....	112
Fig. A76 – CP2 comparação entre antes e depois dos banhos.....	113

### **A2.5 Reintegração do suporte**

Fig. A77 – CP1 preparação da cola de amido para o reforço total.....	113
Fig. A78 – CP1 e papel japonês prontos para aplicação da cola.....	113
Fig. A79 – Aplicação da cola no papel japonês.....	114
Fig. A80 – Alisamento do papel japonês.....	114
Fig. A81 – CP1 sequência da aplicação do reforço total no verso da CP1.....	114
Fig. A82 – CP1 com reforço pronto.....	114
Fig. A83 – Preparação do enxerto da CP1.....	114
Fig. A84 – Antes e depois do preenchimento da lacuna da CP1.....	115
Fig. A85 – CP2 consolidação de rasgões sob a mesa de luz.....	115
Fig. A86 – CP2 preenchimento de furos.....	116
Fig. A87 – Reintegração cromática após preenchimento.....	116
Fig. A88 – CP2 reforço das dobras com papel japonês pelo verso.....	116

### **Apêndice 3 : Comparação fotográfica de antes e depois dos tratamento**

Fig. A89 – CP1 frente antes e depois da intervenção.....	117
Fig. A90 – CP1 verso antes e depois da intervenção.....	117
Fig. A91 – CP2 frente antes e depois da intervenção.....	118
Fig. A92 – CP2 verso antes e depois da intervenção.....	119

### **Índice de tabelas**

Tabela 1 – Avaliação de estados de conservação.....	21
Tabela 2 – Caracterização comparativa dos suportes da CP1 e CP2.....	42
Tabela 3 – Estado de conservação das cartas patentes em estudo.....	43