



**Alexandre Vilela Oliveira de Souza**

**Desenvolvimento de uma fita identificadora de  $\text{Fe}^{+2}$  em documentos escritos com tinta ferrogálica.**

**Dissertação do Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Jose Marcus de Oliveira Godoy

Rio de Janeiro  
Abril de 2009



**Alexandre Vilela Oliveira de Souza**

**Desenvolvimento de uma fita identificadora de Fe<sup>+2</sup> em  
documentos escritos com tinta ferrogálica.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Jose Marcus de Oliveira Godoy**

Orientador

Departamento de Química -PUC-Rio

**Prof. Sidnei Paciornik**

Departamento de Engenharia de Materiais -PUC-Rio

**Dr. Marcus Granato**

MAST

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro 06 de abril de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autor e do orientador.

### **Alexandre Vilela Oliveira de Souza**

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF) em 2001.

#### Ficha Catalográfica

Souza, Alexandre Vilela Oliveira de

Desenvolvimento de uma fita identificadora de  $Fe^{+2}$  em documentos escritos com tinta ferrogálica / Alexandre Vilela Oliveira de Souza ; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy. – 2009.

69 f. : il. (col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Ensaio de toque. 3. Tinta ferrogálica. 4. Detecção de ferro. I. Godoy, José Marcus de Oliveira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Aos meus pais, meu irmão e à Daniella. Sem essas pessoas nada disso seria possível.

## Agradecimentos

Ao Prof. Godoy gostaria de agradecer por tratar um tema, como o abordado nesse trabalho, com a sabedoria e simplicidade de um verdadeiro professor, e pelos inúmeros conselhos.

À Prof<sup>ª</sup>. Isabel Maria por tornar possível que este trabalho fosse realizado.

Ao Prof. Annibal Duarte por me apresentar a química analítica de uma maneira nova e fascinante.

Ao Prof. Fabio Barbosa Passos pela confiança e ensinamentos.

À Prof<sup>ª</sup>. Sonia Maria Taddei Ferraz por ter mostrado caminhos e pensamentos em seus textos.

Ao Prof. Sidnei Paciornik pela ajuda, sem a qual uma parte desse trabalho não seria possível.

Ao Prof. Marcos Henrique Pinto Mauricio pela boa vontade e paciência.

À Daniela Silveira Soluri pela amizade e compreensão nessa jornada.

À Gisele Birman Tonietto pela boa vontade, paciência e sinceridade.

À Flávia Vieira pelos bons conselhos.

À Fátima Almeida pela paciência e ajuda sempre que eu precisei.

À toda a equipe do Laboratório de Caracterização de Águas: Ubiratan, Gabriela, Ana, Carolina, Ricardo e Marcelo,

A PUC Rio por tornar possível que esse projeto existisse.

Aos meus pais pelo equilíbrio nos vários momentos de insegurança.

Ao meu irmão Renato por me obrigar a me inscrever no mestrado.

À Daniella Brandão pela harmonia e por estar ao meu lado quando eu mais precisei.

À Joyce Brandão pelas incansáveis correções.

Ao meu grande amigo Felipe D'Avila Bonan por mostrar que o vazio é a forma e a forma é o vazio.

Ao Museu de Astronomia e Ciências Afins pelo apoio e confiança.

À Ozana Hannech pela compreensão ilimitada e por mostrar de maneira simples como esse trabalho deveria começar.

À toda a equipe do LAPEL: Gilmar, Mônica, Ana Paula e Dona Rosa.

À Vânia Hermes de Araujo pela compreensão e valorização desse projeto.

Ao Antonio Gonçalves pela ajuda e orientação mesmo antes de início desse trabalho.

À Gessonia de Andrade pela colaboração antes mesmo do mestrado começar.

Ao Han Neevel por mostrar em uma conversa, como deveria me dedicar a minha busca .

À Celine Remazeilles e Véronique Quillet disposição de ajudar mesmo sem me conhecer, e por mostrar em seu trabalho a seriedade com que eu devia tratar esse tema.

Sem a ajuda dessas pessoas com certeza eu encontraria mais pedras no caminho.

## Resumo

Souza, Alexandre Vilela Oliveira de; Oliveira Godoy Jose Marcus de. **Desenvolvimento de uma fita identificadora de  $Fe^{+2}$  em documentos escritos com tinta ferrogálica.** Rio de Janeiro, 2009. 69p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Durante aproximadamente 600 anos, documentos oficiais e ordens reais foram escritos com a tinta ferrogálica. Somente do final do século XIX e início do século XX ela foi gradualmente substituída pelas tintas sintéticas. Dessa maneira, a presença de documentos com essa tinta em arquivos e bibliotecas é significativa. Todavia, o sistema reacional formado entre os componentes usados para a sua fabricação, sulfato ferroso e ácido tânico, e a celulose conhecido como sistema de Fenton, pode levar à destruição do documento. Nesse processo, o íon de  $Fe^{+2}$  tem um papel de suma importância. Neste contexto, a medição confiável e não destrutiva da presença deste íon nos documentos, por meio de ensaios de toque, torna-se uma poderosa ferramenta. Existe disponível no mercado uma fita indicadora para detecção de ferro em originais que utiliza um indicador insolúvel, a batofenantrolina. Contudo, mesmo esta fita pode causar manchas avermelhadas nos originais. Este estudo apresenta o desenvolvimento de uma nova fita identificadora de  $Fe^{+2}$ , com uma menor possibilidade do surgimento de manchas vermelhas nos originais. Para isso, foram testados os parâmetros que influenciam o meio reacional da fita, tais como distribuição superficial do reagente indicador, tipo de papel, modificação do meio reacional e adição de uma camada protetora. Foi realizado também um estudo de possíveis interferentes na reação ferro-batofenantrolina. A comparação, entre a fita existente no mercado e a fita desenvolvida neste estudo foi realizada por meio do processamento digital da cor resultante da reação dos íons de  $Fe^{+2}$  e o indicador batofenantrolina. Este processamento permitiu avaliar o melhor desempenho da fita desenvolvida nos padrões usados para o teste.

## Palavras-chave

Ensaio de toque, tinta ferrogálica e determinação de ferro

## Abstract

Souza, Alexandre Vilela Oliveira de; Oliveira Godoy Jose Marcus de (Advisor) **Developing of a strip test for Fe<sup>+2</sup> in documents written with iron-gall ink.** Rio de Janeiro, 2009. 69p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

During about 600 years, official documents and orders were written with real iron gall ink. Only by the end of the Nineteenth Century and beginning of the twentieth century it was gradually replaced by synthetic dyes. Thus, the presence of such documents with ink in archives and libraries is significant. However, the reaction system formed between the components used in the manufacture (ferrous sulfate and tannic acid) and cellulose, known as the Fenton system, can lead to destruction of the document. In this case, the Fe +2 ion has a role of paramount importance. In this context, a reliable and non-destructive measurement of the presence of this ion in the documents, by tests of touch, becomes a powerful tool. There is a tape, available in the market, indicator for the detection of iron in the original, using an insoluble indicator, the bathofenanthroline. However, even this can cause red stains in the original. This study presents the development of a new identifier strip test of Fe +2, with a lower possibility of the appearance of red spots in the original. For this, we tested the parameters that influence the reaction medium of the tape, such as distribution of the superficial indicator reagent, type of paper, change in the reaction medium and adding a protective layer. It has been carried out a study of possible interfering reaction in iron-batofenantrolina. The comparison between the tape currently in the market and the one developed in this study was done using the digital processing of the resulting color of the reaction of Fe +2 ions and indicator batofenantrolina. This allows us to evaluate the best performance of the tape carried in patterns used for testing.

## Keywords

Strip-test, iron gall ink and iron detection.

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução   | 14 |
| 1.1 Considerações gerais                              | 14 |
| 1.2 Tintas a base de carbono                          | 17 |
| 1.3 Tintas metaloácidas                               | 18 |
| 1.3.1 Tinta ferrogálica                               | 19 |
| 1.4 Componentes da tinta ferrogálica                  | 19 |
| 1.4.1 Goma Arábica                                    | 19 |
| 1.4.2 Tanino  | 20 |
| 1.4.3 Sulfato ferroso                                 | 22 |
| 1.4.4 Aditivos  | 23 |
| 1.4.5 Solventes                                       | 24 |
| 1.5 Técnica de preparo da tinta                       | 25 |
| 1.6 Reação de formação da tinta                       | 26 |
| 1.7 Características da tinta ferrogálica              | 27 |
| 1.7.1 Razão entre sulfato ferroso e ácido galotânnico | 27 |
| 1.7.2 pH da tinta                                     | 28 |
| 1.8 Degradação da celulose causada pela tinta         | 28 |
| 1.8.1 Hidrólise ácida                                 | 31 |
| 1.8.2 Oxidação catalisada por íons metálica           | 32 |
| 1.9 Tratamentos para conservação da tinta ferrogálica | 32 |
| 1.9.1 Tratamento por desacidificação                  | 33 |
| 1.9.2 Tratamento por complexação com ácido fítico     | 34 |
| 1.9.2.1 Limites do tratamento de fitato               | 37 |
| 2 Objetivos   | 36 |
| 2.1 Objetivos Gerais                                  | 36 |
| 2.2 Objetivos Específicos                             | 36 |
| 3 Materiais e métodos                                 | 38 |
| 3.1 Fita identificadora                               | 39 |
| 3.2 Fita comercial                                    | 39 |
| 3.3 Desenvolvimento da fita indicadora                | 40 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.1 Escolha do papel                                  | 41 |
| 3.3.2 Concentração e impregnação de solução indicadora  | 41 |
| 3.3.3 Solução ácida                                     | 42 |
| 3.3.4 Camada protetora                                  | 42 |
| 3.4 Teste de interferência de cobre no indicador        | 43 |
| 3.5 Amostras de tinta                                   | 44 |
| 3.5.1 Amostras produzidas por impregnação               | 44 |
| 3.5.2 Amostras da tinta padrão xadrez                   | 45 |
| 3.6 Digitalização e quantificação das amostras da fita  | 46 |
| 4 Resultados e discussão                                | 48 |
| 4.1 Fita indicadora da Merk®                            | 48 |
| 4.2 Fita comercial                                      | 49 |
| 4.3 Desenvolvimento da fita                             | 51 |
| 4.3.1 Escolha do papel                                  | 51 |
| 4.3.2 Solução indicadora                                | 52 |
| 4.3.3 Solução ácida                                     | 54 |
| 4.3.4 Camada protetora                                  | 55 |
| 4.4 Estudo de interferência de cobre existente na tinta | 56 |
| 4.5 Digitalização e quantificação da amostra da fita    | 58 |
| 5 Conclusão e sugestões                                 | 63 |
| 6 Referência  | 65 |
| Anexo 1   | 69 |

## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Concentração de ácido tânico nas diferentes espécies de nozes de galha           | 21 |
| Tabela 2: Principais corantes usados na fabricação da tinta ferrogálica.                   | 23 |
| Tabela 3: Solubilidades dos componentes da tinta em diferentes temperaturas.               | 25 |
| Tabela 4: Grau de polimerização.   | 29 |
| Tabela 5: Padrão visual da cor vermelha.   | 38 |
| Tabela 6: Composição dos padrões.  | 44 |
| Tabela 7: Composição das receitas produzidas.  | 46 |
| Tabela 8: Composição das amostras de tinta produzidas por impregnação.                     | 46 |
| Tabela 9: Massa da camada de CMC depositada na região da fita identificadora.              | 48 |
| Tabela 10: Indicação visual da fita comercial n=10.  | 49 |
| Tabela 11: Massa de 1cm <sup>2</sup> do papel testado n=10.                                | 50 |
| Tabela 12: Identificação de ferro em diferentes papeis.                                    | 52 |
| Tabela 13: Massa de batofenantrolina impregnada no papel filtro n=40.                      | 52 |
| Tabela 14: Massa de batofenantrolina depositada em diferentes números de banhos.           | 53 |
| Tabela 15: Indicação de ferro com diferentes números de banhos.                            | 54 |
| Tabela 16: Indicação de ferro em diferentes ácidos.  | 54 |
| Tabela 17: Indicação de ferro em diferentes concentrações de CMC n=10.                     | 55 |
| Tabela 18: Parâmetros da regressão de mínimos quadrados recalculados.                      | 57 |
| Tabela 19: Valores de F calculados para os coeficientes angular da reta.                   | 58 |
| Tabela 20: Coeficientes das retas de resposta obtidas com processamento por tons de cinza. | 61 |

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Formula estruturas dos Galotâninos.             | 21 |
| Figura 2: Representação do vegetal e da vespa.            | 22 |
| Figura 3: Formação do polímero da celulose.               | 29 |
| Figura 4: Estrutura da fibra da celulose.                 | 30 |
| Figura 5: Estrutura do ácido fítico.                      | 34 |
| Figura 6: Montagem para a aplicação da camada protetora.  | 43 |
| Figura 7: Montagem para o processo de secagem.            | 43 |
| Figura 8: Amostras de tinta produzidas por impregnação    | 45 |
| Figura 9: Amostra de tinta no padrão xadrez.              | 45 |
| Figura 10: Referências e amostra usadas na digitalização. | 47 |
| Figura 11: Varredura da solução de batofenantrolina.      | 56 |
| Figura 12: Curvas analíticas com e sem adição de cobre.   | 57 |
| Figura 13: Digitalização da fita comercial.               | 58 |
| Figura 14: Digitalização da fita desenvolvida.            | 59 |
| Figura 15: Imagem em tons de cinza da fita comercial      | 59 |
| Figura 16: Imagem em tons de cinza da fita desenvolvida   | 59 |
| Figura 17: Respostas da fita comercial em tons de cinza.  | 60 |
| Figura 18: Respostas da fita desenvolvida.                | 60 |
| Figura 19: Resposta da fita desenvolvida no modelo HLS.   | 61 |
| Figura 20: Resposta da fita comercial no modelo HLS.      | 62 |

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abs: Absorvância

CECOR: Centro de Preservação de Bens Culturais

CMC: Carbox Metil Celulose

CPBC/FCJ: Centro de Preservação de Bens Culturais da Fundação  
Cultura de Joinvile

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Ink Cor: Stabilisation of Iron Gall Ink Containing Paper. Projeto de  
pesquisa da Comissão Européia

HLS: Matiz, saturação e luminosidade (Hue, Lightness and Saturation)

MAST: Museu de Astronomia e Ciências Afins

RGB: Red, Green and Blue

UV-visível : Ultravioleta e visível