

# 1

## Introdução

### 1.1

#### Considerações Gerais

A preocupação com a memória, e por conseqüência com os documentos históricos, acontece desde tempos remotos. Contudo, o conceito de restauração se alterou com o passar dos séculos.

Os primeiros estudos para o restauro surgem na Revolução Francesa, entretanto no século XIX Eugene Violet-Le-Duc cria uma abordagem que valorizava o estilo arquitetônico dos monumentos restaurados. As intervenções conduzidas por Violet-Le-Duc visavam restaurar o monumento a um estado de mais completa perfeição estilística, alterando o objeto de restauro se fosse necessário.

No início do mesmo século, em contraponto a essa abordagem, o inglês John Ruskin alegava que a restauração destruía os monumentos. Segundo sua concepção, os monumentos arquitetônicos têm um ciclo de vida, sendo assim, a degradação é um processo natural da evolução e faz parte da existência do monumento.

A próxima corrente teórica da restauração surgiu nos primeiros anos do século XX. O restauro científico mostrava uma grande preocupação com o testemunho histórico dos monumentos. Outras preocupações dessa corrente eram o uso das técnicas restauração, que deveriam ser compatíveis com as existentes na época de construção do monumento, e a intervenção mínima durante o processo de restauro.

Quase meio século depois surge uma nova concepção do restauro muito usada na preservação dos documentos. Esta corrente tem como figura central Cesari Brandi.

O conceito de restauro elaborado por Brandi, tem preocupação semelhante ao restauro científico. Contudo sua principal diferença é a concepção. Na sua definição o ato de restaurar só existe depois que ocorre o reconhecimento da obra de arte, reconhecimento este que é chamado por ele de

“momento metodológico“. Este despertar da obra de arte na consciência individual do restaurador permite que se entenda o valor não somente na instância material, mas também a estética e histórica. Desta forma o restaurador compreende o que a obra pode transmitir para o futuro.

“... o restauro é o momento metodológico do reconhecimento da obra de arte, na sua consistência física e a sua dúplici polaridade estética ... “

(Cesare Brandi, 2004,p.98)

Uma vez a obra de arte reconhecida como tal, Brandi propõe algumas diretrizes para o restauro. São elas:

- O ato de restaurar é crítico, dessa maneira, deve ser considerado para as futuras intervenções. Logo a possibilidade retirada do tratamento empregado, trazendo de volta a obra o mais próximo possível no estado original de antes do restauro deve ser sempre considerada;
- Restaura-se somente a matéria da obra de arte. Dessa maneira, o uso de técnicas adequadas e suporte científico para as decisões do restaurador faz-se necessário;
- A restauração deve estabelecer a unidade potencial da obra de arte. Evitando falsos históricos e estéticos sem, no entanto, cancelar nenhum traço da passagem da obra no tempo.

A partir da década de 1960, a relação entre a química e a restauração de documentos históricos foi se estreitando cada vez mais. Na década de 1980 a química era a principal ferramenta para o entendimento dos processos de deterioração. Com o amadurecimento dessa relação, cada vez mais interdisciplinar, conceitos da área de restauração passaram a influenciar o desenvolvimento de métodos químicos que seriam usados por restauradores.

Entretanto, os métodos de análise tradicionais são demasiado destrutivos, sendo assim incompatíveis com a restauração, uma vez que podem alterar o aspecto do objeto de estudo causando perdas de algum tipo. Dessa maneira os cientistas da restauração voltaram sua atenção para métodos não destrutivos ou que usem uma quantidade de amostra aceitável pelos restauradores e conservadores.

Os métodos normalmente usados são:

- Microscopia ótica e eletrônica;
- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier;

- Emissão de raios-X induzida por partículas carregadas (PIXE);
- Espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite;
- Micro análises ou testes não destrutivos por via úmida;
- ICP-MS juntamente com ablação e forno de grafite.

Boa parte dos métodos citados, são usados pelo programa de pesquisa europeu o Projeto de estabilização de tinta ferrogálica em suporte papel conhecido como Ink Cor. Esta iniciativa é formada por bibliotecas, arquivos, museus e centros de pesquisa, que tentam solucionar o problema de corrosão causado pela tinta ferrogálica. Contudo devido à variedade de documentos com grande valor histórico os pesquisadores desse programa selecionaram os pontos mais críticos. Estes indicariam os caminhos que seriam seguidos nas pesquisa para obtenção de melhores resultados.

São eles:

- Identificação dos componentes da tinta ferrogálica;
- Avaliação da corrosão causada pela tinta nos suportes;
- Desenvolvimento de tratamentos em massa e individuais em sintonia com a metodologia usada pela conservação e restauração;
- Desenvolvimento de métodos simples de identificação da tinta para serem usados por restauradores e conservadores.

Dentre os métodos, as micro-análises oferecem uma gama de possibilidades para determinação de diversas propriedades dos documentos históricos, tanto da celulose, quanto para a tinta ferrogálica. (Pedorsoli, 1999) sugere três diretrizes para o desenvolvimento de um método utilizado na caracterização de papel. Dentre elas, duas devem também ser aplicadas num método de identificação da tinta ferrogálica:

- Permitir a utilização em documentos originais, por meio de micro análise ou exames não destrutivos;
- Apresentar uma boa reprodutibilidade e repetitividade.

O ensaio de toque pode ser empregado em um vasto número de análises, variando a maneira com que são executados. Esta variação depende do propósito do teste e de como se apresenta o analito. Elas são:

- Reunindo-se o analito e o reagente dentro de tubos de ensaio utilizados nos kits de piscinas para a quantificação de cloro e pH;
- Uso de uma solução contendo o reagente diretamente sobre o analito. Como é usado para a identificação de entorpecentes;

- O reagente pode ser impregnado em algum meio como, por exemplo, papel filtro. Normalmente encontrado no mercado para a identificação de diversos metais;
- O analito, em fase gasosa, em contato com o reagente. Usado na identificação de mercúrio em amostras de peixe (Allegra,1997).

Os objetivos propostos pelo Ink Cor visam permitir a utilização do teste em uma grande variedade de originais, por diversas instituições. Desta maneira uma micro-análise como o ensaio de toque atenderia suas necessidades de simplicidade e abrangência. Este tipo de análise pode ser tanto qualitativo quanto semi-quantitativo, e não depende de instrumentos ópticos para ser executada. Outra qualidade desse tipo de ensaio se refere à forma de executar a análise. A maior parte do trabalho no preparo do ensaio é realizada antes da identificação do analito. Fazendo com que sua operação em campo, normalmente muito simples, possa ser realizada por um leigo em química. Dessa forma todo o processo de análise pode ser otimizado para obter um resultado sensível e seletivo.

O ensaio desenvolvido para resolver o problema de identificação do ferro utiliza um reagente indicador impregnado em papel filtro. Todavia, a identificação do complexo formador da cor, o galotanato ferroso, que seria uma solução, não é possível, visto que poderia destruir o complexo e mudaria a característica estética do documento. Mantendo o compromisso com a simplicidade do teste, uma alternativa foi a identificação do ferro,  $Fe^{+2}$ , em excesso na receita. Este íon é relevante pois é bastante ativo na oxidação da celulose (Neevel,2005). Dessa maneira, desenvolveu-se um teste específico de  $Fe^{+2}$ , que pode ser utilizado em originais, para identificar a presença desse componente da tinta ferrogálica usando como indicador a batofenantrolina (Neevel,2005).

## 1.2 Tintas a base de carbono

As tintas a base de carbono foram as primeiras tintas usadas na Grécia. Esse tipo de tinta era produzido pela mistura de um pigmento negro, fonte de carbono, com um ligante mais um solvente. Nesta receita, o ligante tinha uma dupla função. A primeira era a fixação do pigmento no suporte e a segunda garantir que a viscosidade da tinta permitisse uma escrita fácil e com maior fluidez. Para isso, podiam ser usados diferentes ligantes: polissacarídeos, tais

como goma arábica ou mel, com base protéica, como gelatina, ou também gordura.

A receita típica para essa tinta era; Fuligem + Ligante + Solvente (água)

A fabricação dessa tinta começava pela obtenção do carbono, que podia ser feita por duas maneiras: pela queima de uma resina vegetal e sementes em forno hermeticamente fechado. (Zerdoun Bat-Yehouda,1983), ou por meio da combustão de óleos vegetais ou animais. Entretanto a combustão incompleta desses óleos dificultava a mistura com água (James, 2000).

A fuligem obtida era misturada com o ligante e água. O produto de coloração negra intensa se fixava no suporte por meio do ligante no ato da escrita. Todavia, a fixação ocorria na superfície, por adesão, sem que a tinta penetrasse no suporte, acarretando duas desvantagens. Possibilitava que o texto escrito fosse facilmente apagado e permitia o aparecimento de manchas e borrões através do contato com a água ou na presença de umidade elevada.

Estas características permitiam a adulteração dos documentos. Por isso a solução encontrada para eliminar a adulteração foi a modificação da tinta tornando-a permanente.

### **1.3 Tintas metaloácidas**

Especula-se que as tintas metaloácidas surgiram com a adição de tanino à receita da tinta a base de carbono. Contudo, o carbono foi deixado de lado pela formação de um composto de coloração negra entre o tanino e alguns metais, principalmente o ferro que já era conhecido e muito utilizado para tingir couros. Podemos encontrar referência a essa solução, conhecida como água de copperas, empregada por sapateiros e outros artesãos (Dorning, 2000).

Os componentes básicos das tintas metaloácidas são:

Ligante + Tanino + Sal metálico + Solvente

A nomenclatura utilizada no estudo das tintas metaloácidas não é uniforme. Alguns autores utilizam o termo metaloácidas para a mistura acima apresentada. Contudo, outros autores utilizam o termo metalogálicas. A nomenclatura mais comumente usada é a de ferrogálica para a tinta composta por sais de ferro e a de cuprogálica para a tinta composta de sais de cobre.

### 1.3.1 Tinta ferrogálica

Poucas certezas existem sobre as tintas usadas na Europa antes do século XII. Presume-se que a tinta ferrogálica era utilizada em bibliotecas e em monastérios por copistas. Apesar das numerosas receitas da tinta e das análises em documentos da época indicarem sua presença, poucos são os relatos de seu uso (James,2000). Durante a Idade Média, esta tinta também passou a ser usada em obras de arte, desenhos e documentos oficiais tais como títulos de nobreza e ordens reais. A razão para tal é sua permanência na escrita. A tinta não pode ser apagada nem raspada sem deixar algum vestígio de adulteração.

No decorrer dos séculos, o uso da tinta pode ser acompanhado pelas obras de artistas como Leonardo da Vinci, compositores como Johann Sebastian Bach e escritores como Victor Hugo. Em documentos históricos mais recentes, tais como a declaração de independência dos Estados Unidos e escritos de Thomas Jefferson, a tinta também pode ser identificada (Kolar, 2006).

No Brasil, a tinta ferrogálica era importada de Portugal no período colonial e foi amplamente utilizada (Gessonnia,1999). Seu emprego pode ser confirmado devido ao grande número de documentos desse período em diversos acervos do país. A tinta continuou a ser usada após a independência e durante o período da república.

A receita típica da tinta ferrogálica é

Sulfato ferroso + Noz de Galha + Goma Arábica + Aditivo + Solvente

## 1.4 Componentes da tinta ferrogálica

### 1.4.1 Goma Arábica

A goma arábica adicionada à tinta é usada para melhorar a fluidez na escrita (Daniel,2000) é um complexo polissacarídeo neutro ou levemente ácido com excelentes características emulsificantes. Dentre as gomas naturais a goma arábica é a mais conhecida e também usada há mais tempo (Verbeken,2003). Foi comercializada pelos egípcios para a fabricação de tinta. Durante a Idade Média, a goma era vendida pelo Império Turco, recebendo o nome de Goma Turca.

Essa substância é extraída das árvores do gênero *Acácia*. As espécies utilizadas para extração da goma são: *Acácia senegal*, *Acácia seyal* e *Acácia polyacantha*, sendo as duas primeiras as principais. A goma é uma secreção

natural das plantas, usada como mecanismo de defesa pelas árvores, nas regiões semi-áridas. Uma vez que a planta é ferida, ela secreta a goma para evitar infecções e perda de água. Em contato com o ar e luz solar, a goma endurece, formando uma membrana protetora.

A composição da goma pode variar de acordo com a geografia de origem da planta, da idade do vegetal e ainda pelas variações climáticas locais. (Verbeken,2003).

Os polipeptídios formadores de sua estrutura principal absorvem fortemente a água e o óleo enquanto os carboidratos podem estabilizar a emulsão. (Verbeken,2003).

### 1.4.2 Tanino

Os taninos são polifenóis provenientes do metabolismo secundário da planta, até agora encontrado somente em vegetais superiores. Devido à sua grande variedade estrutural, os taninos podem ser classificados tanto por suas propriedades químicas quanto por sua estrutura.

Por suas propriedades químicas, os taninos podem ser divididos em dois grandes grupos:

- Hidrolisáveis: são taninos que podem ser separados em seus componentes básicos quando tratados em água quente.
- Não hidrolisáveis: que não podem ser separados dessa maneira.

Por suas características estruturais podem ser separados quatro grandes grupos (Khanbababee, 2001):

- Elagitaninos
- Galotaninos
- Taninos Condensados
- Taninos Complexos

A espécie química, derivado do tanino, de interesse para o estudo da tinta ferrogálica, é o ácido galotânico, que é proveniente da hidrólise do ácido tânico. O ácido tânico é o nome comercial de uma mistura de galotaninos, que podem ter várias origens, tais como a noz da *Rhus semalilata*, conhecida como noz de Galha chinesa, noz de galha vinda da *Quercus infectioria* conhecida como noz de Galha da Turquia. A figura 1, apresenta formula estrutural dos galotaninos.

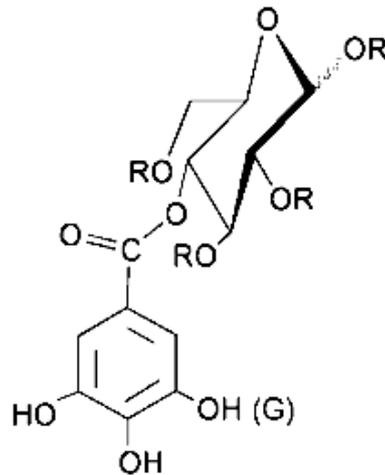


Figura 1: Fórmula Estrutura dos Galotânicos

No caso do ácido galotânico todos os radicais são iguais ao radical G. As espécies fontes de ácido galotânico usadas na fabricação da tinta, são as *Quercus rodus* e a oliveira *Quercus infectioria*, que se destacam por terem uma elevada concentração de tanino. A tabela abaixo mostra a quantidades de ácido tânico nessas duas espécies.

Tabela 1: Concentração de ácido tânico nas diferentes espécie de nozes de galha.

Espécie	Concentração de tanino
<i>Quercus rodus</i>	20%
<i>Quercus infectioria</i>	60 a 70 %

Da mesma forma que a Goma Arábica, o tanino provém do mecanismo de defesa dessas espécies. Contudo, no caso do tanino é necessário que vespas, como as da espécie *Cynipidae*, depositem suas larvas na casca da árvore onde podem se desenvolver alimentando-se do vegetal. Como defesa, a planta forma uma vesícula denominada *Aleppo*, que algumas vezes envolve além da larva também o inseto, matando o parasita. Essa vesícula contém uma elevada concentração do ácido tânico e era coletada para a fabricação da tinta (Daniel, 2000 e Remazeilles, 2001).

A figura 2 mostra uma imagem da planta e da vesícula resultante da perfuração feita pela larva da vespa e o inseto.

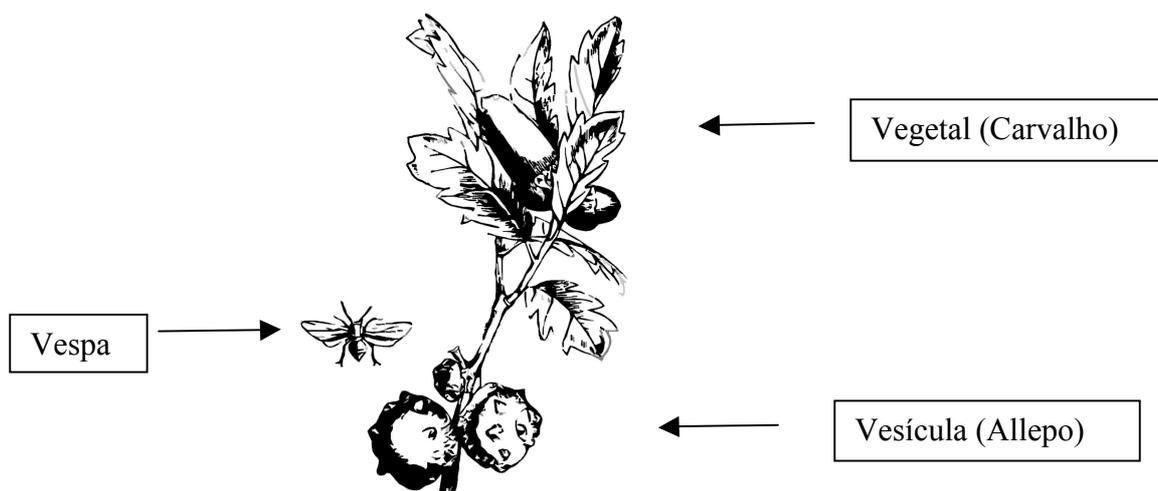


Figura 2: Representação do vegetal e da vespa.

### 1.4.3 Sulfato ferroso

A fonte de ferro usada no preparo da tinta ferrogálica é o sulfato ferroso. Esse sulfato é conhecido desde a antiguidade e recebeu diferentes nomes em diversas culturas. Para os gregos, era conhecido como *chacantum*, para os romanos era *atramentum* e foi conhecido na idade média como vitroló verde ou copperas (Zerdoun Bat-Yehouda, 1983). Seus cristais possuem uma coloração verde clara, mas podem ser oxidados, transformam-se em sulfato férrico na presença de umidade (Remazeilles, 2001), resultando assim em cristais com uma coloração alaranjada. A denominação copperas pode conter a presença de  $(\text{CuSO}_4)$  como principal impureza do  $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$  (Daniel, 2000). Dessa maneira, a coloração dos cristais resultante dessa mistura de sulfatos poderia ser confundida com o  $(\text{FeSO}_4)$  mais puro. Isto porque os cristais de cobre possuem uma cor azul claro, que quando misturados com o sulfato de ferro (III), cristais alaranjados, podem formar um cristal com tonalidades de verde. Por isso, em algumas receitas, existe a recomendação para o uso dos cristais verde claros  $(\text{FeSO}_4)$  ao invés dos da cor ocre  $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$  que podem causar sedimentos na tinta. O sulfato de ferro (II) pode ser encontrado em minerais como a melanterita  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ . Também pode ser obtido pela oxidação da pirita  $(\text{FeS}_2)$  ou da calcopirita  $(\text{CuFeS}_2)$  na presença de água. (Remazeilles, 2001 e Zerdoun Bat-Yehouda, 1983). Outra forma de se obter o sulfato ferroso era o aquecimento de uma solução aquosa de sulfato de ferro (II) com ácido sulfúrico junto com pedaços de ferro metálico, para aumentar a concentração de sulfato na solução. Entretanto, esse processo tem como efeito colateral um aumento na acidez da tinta que contribuía para acelerar o processo de corrosão da celulose.

#### 1.4.4 Aditivos

Boa parte dos aditivos usados na tinta ferrogálica eram corantes com a finalidade de reduzir o tempo de preparo, uma vez que várias receitas aconselhavam um período de espera para que a cor final se desenvolvesse. A formação do pigmento negro da tinta não acontece de maneira imediata. Pois há necessidade da presença do oxigênio para que a reação de formação do pigmento se complete e a tinta se torne mais escura até que sua tonalidade final seja atingida em alguns minutos. Após um período de estocagem, a tinta pode adquirir tonalidade mais escura e apresentar precipitação do pigmento. Entretanto, a tonalidade final depende da receita usada, variando devido alguns fatores como a razão sulfato ferroso / ácido tânico e uso de aditivos. Desta forma, não era incomum o uso de corantes para se obter um resultado mais rápido e homogêneo na fabricação da tinta. Os corantes mais comumente estão apresentados no tabela 2, a seguir.

Tabela 2: Principais corantes usados na fabricação de tinta ferrogálica.

Corante	Origem	Coloração
Brasilina	<i>Caesalpinia sappan</i>	Vermelho
Índigo	Genro <i>Indigofera</i>	Azul
Hemateína	<i>Haemaoxlon campechiamon</i>	Laranja

Ocasionalmente, ocorria a adição de outras substâncias como o ácido acético, que causava uma coloração mais escura na tinta. Contudo, o mesmo efeito podia ser atingido com o vinho branco, sem o odor característico do vinagre, que permanecia na tinta, com a vantagem de tornar a mistura menos corrosiva.

Outros aditivos usados eram o negro de fumo, empregado para intensificar a cor e a mica para criar um aspecto mais brilhante. Certas receitas indicavam a adição de mel e outras fontes de tanino, tais como folha e casca de árvores.

Algumas substâncias encontradas na superfície da tinta em manuscrito, tais como areia e pedaços de vidro, não podem ser considerados aditivos. Uma vez que foram incorporados a tinta depois de escrita para acelerar a secagem e evitar borrões.

### 1.4.5 Solventes

Tradicionalmente, o solvente utilizado era a água da chuva, entretanto o vinho e a cerveja também eram empregados. Solventes menos comuns são encontrados na literatura como, por exemplo, a clara de ovo que era usada nas receitas de tinta para viajantes. Nela eram misturados os componentes básicos (tanino, sulfato e goma), formando uma massa que era protegida por sacos de pergaminhos até o momento do uso (James, 2000). Em certas receitas usa-se o termo veículo como uma referencia ao solvente (Carvalho, 1904).

### 1.5 Técnica de preparo da tinta

Durante os séculos de uso, milhares de receitas foram criadas para o preparo da tinta ferrogálica. A fabricação da tinta sempre requer três ingredientes básicos. A noz de galha, como fonte de ácido galotânico, o sulfato ferroso como fonte de ferro, e a goma arábica, como ligante. Independente da receita, todas elas passam por uma primeira etapa de liberação do ácido tânico da noz e sua hidrolise à ácido galotânico. Numa segunda etapa acontece a reação com o ferro, e formação do complexo entre o ácido galotânico e o  $Fe^{+2}$ , responsável pela cor propriamente dita.

Para o melhor entendimento, as receitas podem ser divididas em 3 tipos básicos:

- Tipo I

Receitas que usam a noz de galha triturada, que é em seguida misturadas com sulfato ferroso, goma arábica e um solvente, geralmente água ou vinho branco.

- Tipo II

Receitas em que as nozes são fervidas, inteiras ou trituradas, em algum solvente (água, vinho ou cerveja) para a melhor extração do ácido tânico e mistura-se com o demais ingredientes.

- Tipo III

Receitas onde as nozes são propositadamente deixadas para fermentar sob a ação de diversos tipos de fungos, A fermentação podia durar de dias a semanas, dependendo da receita usada. Os fungos interagem com a glucose das moléculas do ácido tânico, hidrolisando-as, e permitindo

extrair assim o máximo de ácido galotânico contido nas nozes (Carvalho,1904).

Partindo desse três tipos gerais, diversas de alterações podem ser feitas:

- adição de corante;
- adição de ácido acético;
- adição de outros sais metálicos;
- adição de açúcares e mel;
- uso de mais fontes de tanino;
- adição de outros minerais como a mica;
- adição de absinto e outras formas de álcool.

Existem também referências na literatura a formulações da tinta ferrogálica com a mistura de carbono, tornando a tinta ferrogálica mais negra (James,2000).

A forma de preparo da tinta influencia de maneira significativa sua composição final. Se na receita, a etapa de extração do ácido galotânico for à quente, uma maior quantidade tanto de ácido tânico quanto de sulfato ferroso é solubilizada. Mudando, dessa forma, a razão entre sulfato ferroso e ácido tânico quando comparamos a mesma receita com solvente frio nessa etapa. Essa característica do preparo da tinta pode ser percebido na tabela 3 quando comparamos a solubilidade desses componentes nas duas situações.

Tabela 3: Solubilidade dos componentes da tinta em diferentes temperaturas.

Componente	Solubilidade	
	Água fria	Água quente
Sulfato ferroso	15,65g/100ml	48,6g /100ml
Ácido galotânico	1,15g / 100ml	3,45g/100ml

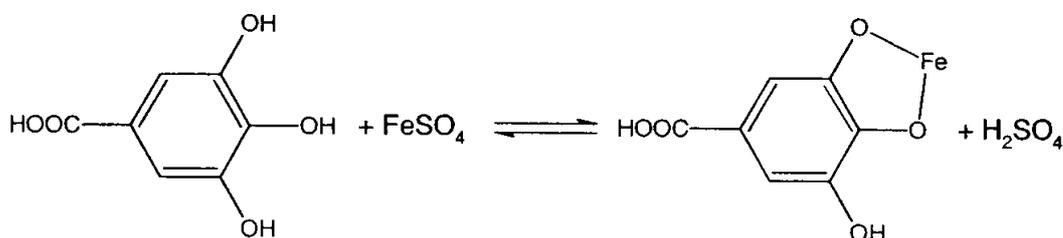
Entretanto, se na mesma etapa ocorrer a adição de álcool, tal como absinto ou vinho, a solubilidade do ácido galotânico passaria para 16,67g/100ml em água fria (Sistach, 1999).

Dessa maneira fica claro que não somente as quantidade e concentrações de cada componente é importante no preparo da receita, mas também as etapas usadas na receita em si.

### 1.6 Reação de formação da tinta.

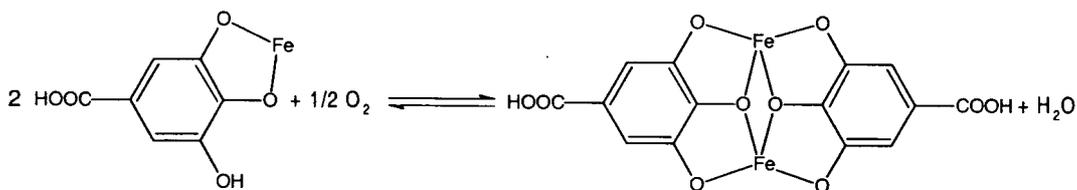
Devido a gama de possíveis receitas, o estudo de caracterização da tinta se foca nas substâncias que formam o complexo da cor: sulfato ferroso e ácido galotânico. Esta decisão baseada-se no sistema reacional formado entre a tinta e a celulose, onde o excesso de ferro e o pH resultante formação, reações de 1 a 3, da tinta são fatores chave.

Segundo (Krekel, 1999), quando colocados juntos, em solução, o ácido galotânico e sulfato ferroso, forma-se um complexo solúvel e sem cor entre o ácido galotânico e o  $\text{Fe}^{+2}$ . Ocorre também uma recombinação com os íons sulfato, formando ácido sulfúrico (Neevel, 1999).



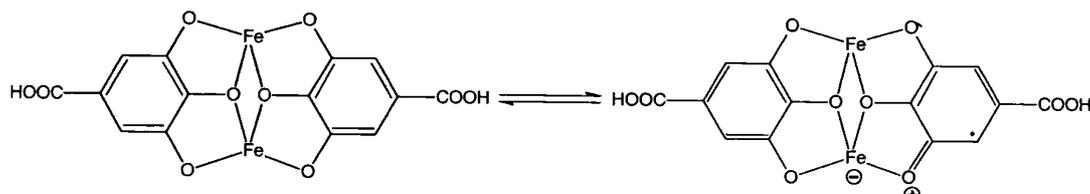
Reação 1: Formação do galotanato ferroso solúvel em água.

Na etapa seguinte o complexo formado é oxidado pelo oxigênio para um outro complexo entre o ácido galotânico e o  $\text{Fe}^{+3}$ . Este produto é solúvel e de coloração negra, porém não muito intensa.



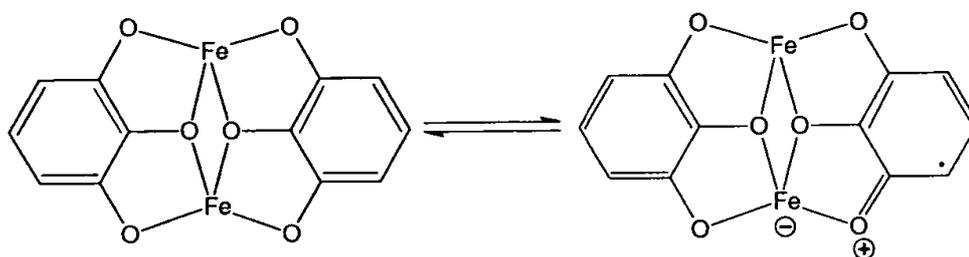
Reação 2: Formação da molécula de galotanato férrico.

A coloração negra característica da tinta ferrogálica acontece no momento da escrita. Essa transformação é explicada por uma transferência de carga reversível entre o anel aromático do complexo e o íons de ferro. A estrutura formada faz com que o composto absorva na região do UV e fortemente no visível intensificando assim cor.



Reação 3: Transferência de carga na molécula de galotanato férrico.

Estudos realizados com o complexo entre ferro e pirogalol apresentam a mesma característica (Remazeilles, 2001). Fortalecendo assim o conceito da cor formada pela transferência de carga.



Reação 4: Transferência de carga na molécula de pirogalol.

## 1.7 Características da tinta ferrogálica

### 1.7.1 Razão entre sulfato ferroso e ácido galotânico

A razão molar entre a fonte de ferro (sulfato ferroso) e o seu complexante (ácido galotânico) é um parâmetro importante para o entendimento do comportamento químico da tinta, uma vez que o principal processo de degradação da celulose, encontrado em documentos com tinta ferrogálica depende da concentração de ferro livre presente no sistema reacional.

A razão sulfato ferroso / ácido tânico pode variar por diferentes razões:

- diferentes métodos de extração do ácido tânico das nozes utilizado na receita;
- sazonalidade climática na região onde as nozes foram coletadas
- fonte do sulfato ferroso utilizado.

Esta razão foi investigada por (Neevel, 1995) com importantes resultados, e foi constatado um excesso de ferro nas receitas. Inicialmente, acreditava-se que a razão molar entre sulfato ferroso e ácido tânico era 3,7 para 1. Contudo depois de uma análise de 104 receitas antigas de tinta, Neevel estimou que a razão era, aproximadamente, 5,5 para 1. Ainda, segundo o mesmo autor, esse

número pode ser maior devido à presença de substâncias redutoras como o ácido oxálico. Este ácido pode reduzir o ferro e mantê-lo ativo na degradação da celulose através de um sistema reacional tipo Fenton.

Na segunda metade do século XIX já se sabia que as tintas com uma razão 3 partes de noz de galha para cada parte de sulfato ferroso eram mais duradouras e não se tornavam marrons tão facilmente. Segundo (Carvalho,1904), o governo Britânico sugeria essa proporção em suas tintas oficiais.

Um outro estudo realizado por (Rouchon e Remazeilles, 2004) mostrou a capacidade de redução do ferro pelo ácido galotânico em tintas ferrogálicas incompletas, mostrando que o ácido é parte importante no processo de oxidação da tinta em baixas razões sulfato ferroso / ácido tânico.

Um terceiro estudo realizado por (Kerkel,1999) indica que uma elevada razão pode leva à oxidação do ácido galotânico causando a formação de produtos oxidados do ácido, de coloração marrom, alterando dessa maneira a cor final da tinta.

### **1.7.2 pH da tinta**

O pH da tinta é uma importante característica desse sistema de degradação, uma vez que a reação resultante da formação do complexo libera ácido sulfúrico. O principal processo de degradação da celulose é causado pela tinta através da oxidação catalisada pelo ferro. A atividade catalítica deste metal na celulose caracteriza o sistema de Fenton, que é fortemente dependente do pH para se estabelecer. Quanto mais ácida for a tinta, mais corrosivo será seu efeito sobre a celulose. O valor do pH pode variar de 1,0 a 3,1 segundo estudos realizados por (Kerkel,1999).

### **1.8 Degradação da celulose causada pela tinta ferrogálica**

A celulose é o principal componente das plantas. Ela é um polissacarídeo formado por unidades menores, monossacarídeos, da  $\beta$ -D-glucose ligadas entre si pelo carbono 1 e 4. Essa ligação denominada ligação glicosídica, é feita através de uma reação enzimática específica, com a perda de uma molécula de água, e formando um polímero linear. A extensão do polímero linear, constituído pelo encadeamento das  $\beta$ -D-glucose, pode ser medida pelo grau de polimerização que varia entre as espécies de plantas. A tabela 4

apresenta diferentes graus de polimerização encontrado em diferentes fonte de celulose. Na figura 3 pode-se observar a formação da estrutura primária do polímero da celulose a partir da perda de uma molécula de H<sub>2</sub>O da β-D-glucose.

Tabela 4: Grau de polimerização

Origem	Grau de polimerização	Meio de solução
Algodão da Califórnia ( <i>Gossypium</i> )	15300	Nitrato
Linho ( <i>Linum usitatissimum</i> )	8800	Nitrato
Pasta sulfato de conífera branqueada	965	Cadoxene
Pasta sulfato de conífera nao branqueada	975	Cadoxene

Fonte. Celulose e Papel Tecnologia de fabricação da pasta celulósica Volume 1.

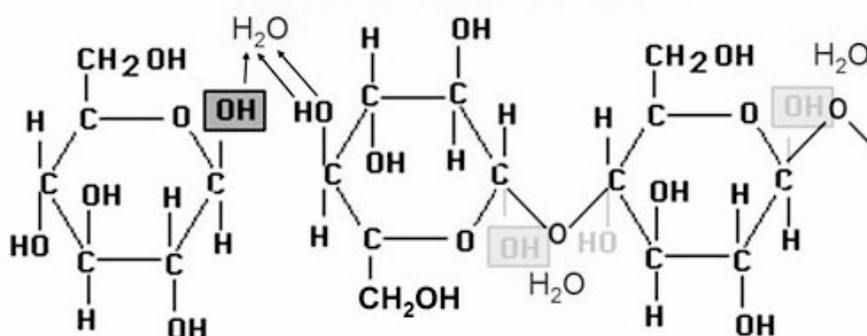


Figura 3 :Formação do polímero da celulose.

Os grupos funcionais responsáveis pelas características químicas da molécula de celulose são as hidroxilas ligadas aos carbonos 2,3 e 6 assim como o grupo funcional aldeído no carbono 1 quando o anel está aberto. Devido a natureza desses grupos funcionais, a molécula de celulose tem facilidade de formar ligações de hidrogênio entre cadeias. Estas ligações chamadas ligações secundárias ou cruzadas, são responsáveis pela formação da fibra vegetal. A formação da fibra se dá pela união de diversas cadeias lineares em estruturas chamadas macrofibras. Como mostra a figura 4 abaixo.

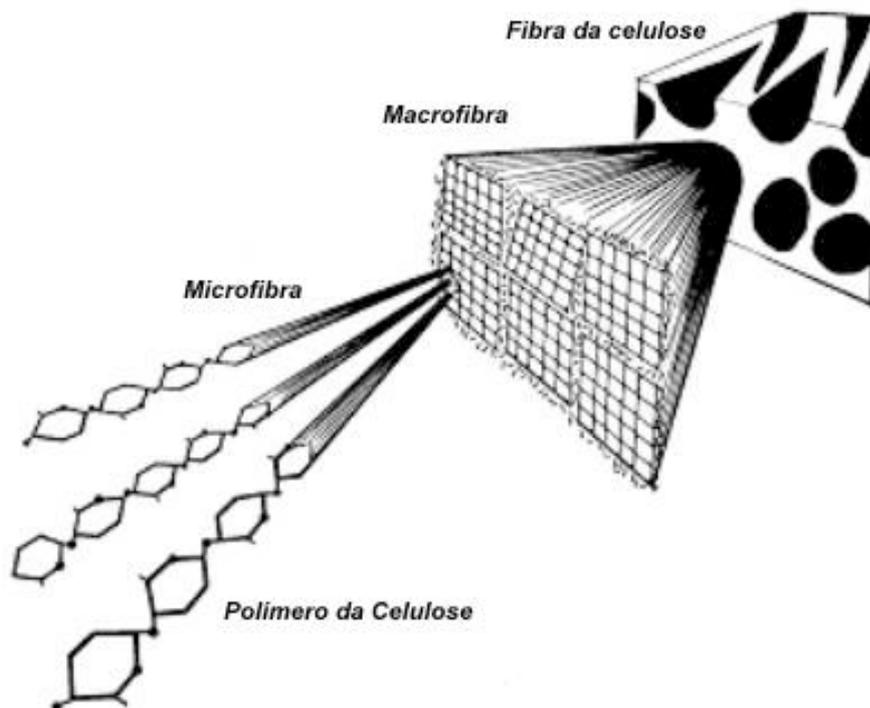


Figura 4: Estrutura da fibra da celulose.

Uma vez formada a fibra vegetal, a celulose apresenta duas regiões distintas. Uma região cristalina, com moléculas bem orientadas, com um maior resistência à solvatação, sendo esta região responsável pela rigidez do polímero. A segunda região encontra-se nas pontas da fibra, chamada de região amorfa, é por onde começa degradação da celulose. Isto se deve pela maior penetração da água e outras substâncias tais como íons de ferro e ácido sulfúrico que são transportados para o interior da fibra.

Entretanto, a ruptura da cadeia de celulose não ocorre somente através da água. Esta quebra também pode ocorrer por meio do rompimento da ligação entre carbonos 1 e 4, reduzindo assim a resistência mecânica da celulose. Para tentar reduzir este processo são realizados tratamentos para prolongar a durabilidade da estrutura da fibra de celulose. No contexto da tinta ferrogálica, as principais formas de degradação da celulose são:

- Hidrólise ácida

Ocorre devido a ruptura da ligação glicosídica entre os carbonos 1 e 4 da celulose devido a ação do meio ácido proveniente da tinta ferrogálica.

- Oxidação catalisada por íons metálicos

Hoje são aceitos vários mecanismos para este tipo de reação: via radical livre promovendo a cisão entre os carbonos 1 e 4 (Sistach,1999) e via oxidação

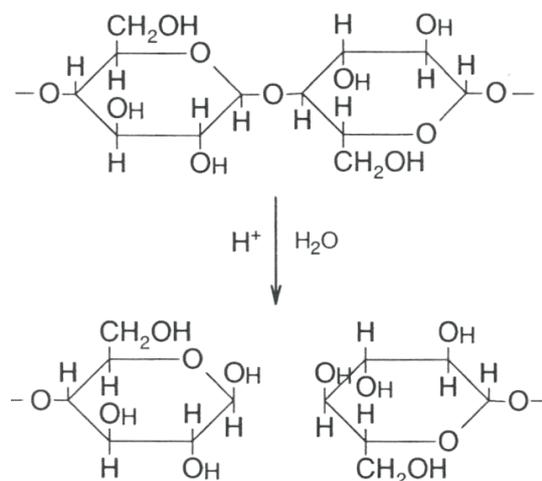
catalisada por íons metálicos. Esse segundo caso é apontado na literatura como o principal fator de corrosão pela tinta (Sistach, 1999).

### 1.8.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida é a quebra do polímero da celulose em meio ácido, na sua ligação glicosídica, separando as moléculas de  $\beta$ -D-glucose e reduzindo assim o grau de polimerização. Essa redução causa um enfraquecimento nas propriedades mecânicas do material. O grau da hidrólise vai depender da concentração do ácido envolvido e da temperatura em que a reação se processa.

A acidez do meio pode ter origem tanto interna quanto externa em relação a celulose usada na formação da folha de papel. A acidez interna tem sua principal fonte na colagem interna usada na produção do papel. Inicialmente nessas colagens eram empregados o sulfato de alumínio e o sulfato de potássio. Tais sulfatos se combinam com a umidade formando o ácido sulfúrico que, é particularmente nocivo para o papel.

A acidez externa ocorre sempre que a fibra de celulose é exposta a um meio ácido, como a tinta ferrogálica. No caso da hidrólise causada pela tinta pode ser tanto pela sua composição, que possui ácidos orgânicos, quanto na complexação do ferro com o ácido galotânico onde ocorre a formação do ácido sulfúrico. A reação 5 apresenta a rompimento da ligação glicosídica entre as duas moléculas de  $\beta$ -D-glucose pela elevada concentração de  $H_3O^+$ .



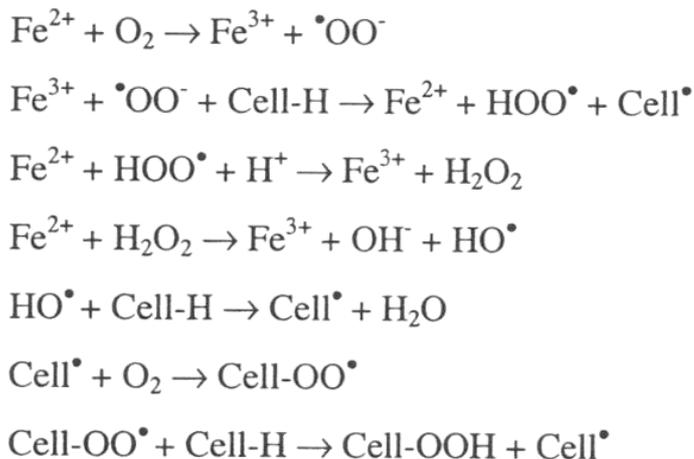
Reação 5: Hidrólise ácida da celulose.

### 1.8.2 Oxidação catalisada por íons metálicos.

O processo da oxidação catalisada por metais predomina na corrosão causada pela tinta. Diferentes fatores tais como temperatura, umidade e pH influenciam nesse processo químico tornando-o mais complexo que a hidrólise ácida.

Devido à estrutura da molécula da  $\beta$ -D-glucose os grupos ligados aos carbonos 2,3 e 6 são facilmente oxidados. Tais grupos são importantes por permitirem a ligação entres as cadeias de celulose. Sua oxidação fragiliza o polímero e reduz a região cristalina, facilitando a inserção de poluentes (Remazeilles,2001). A quebra da cadeia linear da celulose ocorre quando a ligação entre os carbonos 1 e 4 é rompida.

O  $\text{Fe}^{+2}$  livre catalisa a formação de peróxido de hidrogênio reagindo com o oxigênio. Dessa forma, o peróxido reage com o  $\text{Fe}^{+3}$  produzindo o radical  $\text{OH}\cdot$  que ataca a celulose. A reação 6 apresenta o sistema reacional de Fenton que ocorre entre a celulose e os íons de ferro livres na tinta ferrogálca (Neevel,1995).



Reação 6: Sistema de Fenton

### 1.9 Tratamentos para conservação da tinta ferrogálca

Durante vários anos os tratamentos usados para a conservação de documentos atacados pela corrosão se mostraram ineficientes. Tratamentos como a utilização nitrato de celulose apresentavam efeitos colaterais muito danosos, tendo como efeito adverso o amarelamento de originais e a inflamabilidade dos documentos tratados. Atualmente, os tratamentos usados na

conservação seguem uma outra abordagem, visando ser o menos impactante possível no documento. Os tratamentos disponíveis na literatura são:

- tratamentos por desacidificação e
- tratamento por complexação com ácido fítico.

### 1.9.1 Tratamentos por desacidificação

O tratamento por desacidificação é usado para estabilizar a hidrólise ácida da celulose. Ele consiste em um banho do documento em uma solução alcalina ou por aspersão em uma autoclave. O tratamento tem como base o aumento do pH da celulose evitando o esse processo sua degradação (Neevel,1995). Entretanto, a tinta ferrogálica constitui um ambiente ácido para a celulose que está ao seu redor (Neevel,1999), fazendo com que o tratamento de desacidificação não seja suficiente para neutralizar o ambiente. Um outro problema encontrado nesse tratamento são os banhos com valores de pH superiores a 10,0 que podem alterar a cor da tinta.

As substâncias mais comumente encontradas na literatura (Reissland,1999) para esse tratamento em via aquosa são :

- Hidróxido de cálcio;
- Bicarbonato de cálcio;
- Carbonato de cálcio;
- Bicarbonato de Magnésio.

Para tratamentos não aquoso os principais agentes são (Andrada 1999):

- Hidróxido de bário em etanol;
- Carbonato de Magnésio em solvente orgânico;
- Óxido de Magnésio em solventes orgânico e
- Etil carbonato de Magnésio conhecido comercialmente como Wei T'O.

Também pode ser usada como tratamento de desacidificação a imersão do documento em água destilada ou não, a uma temperatura que pode variar de 50°C a 90°C.

O tratamento não aquoso tem como efeitos colaterais alguns aspectos muito danosos para a restauração, tais como a alteração da cor da tinta e do papel e a mudança na cor de corantes orgânicos que possam ter sido usados no preparo da tinta.

### 1.9.2 Tratamentos de complexação com ácido fítico

O tratamento de complexação visa inibir a oxidação da celulose pela ação catalítica do ferro, complexando o metal em uma nova espécie química inerte no sistema de Fenton. O tratamento também reduz a atividade do sistema reacional aumentando o pH do meio. Contudo, o aumento é temporário, visto que a acidez intrínseca do processo produtivo do papel e do ambiente ácido criado pela tinta não é neutralizada por completo.

O uso de complexantes, como o EDTA, não foi bem sucedido, pois testes de envelhecimento acelerado mostraram que o EDTA não era capaz de interromper o processo de corrosão pelo sistema de Fenton, porque não impede a formação do radical OH (Neevel,1995 ).

Na tentativa de solucionar o problema, (Neevel,1995) propôs um tratamento para a corrosão pela tinta que atuasse em duas frentes :na primeira etapa é realizada um tratamento de desacidificação tradicional com bicarbonato de cálcio e na segunda etapa é feito o tratamento de complexação por fitato de cálcio. A figura 5 apresenta a estrutura molecular do ácido fítico.

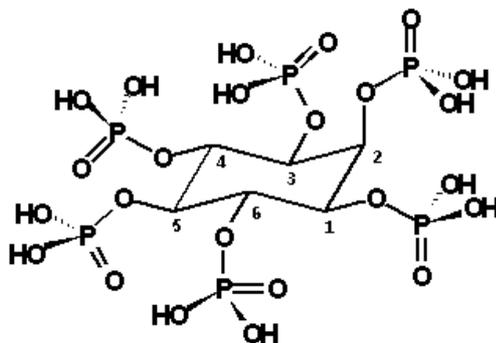


Figura 5: Estrutura química do ácido fítico.

A estrutura do ácido fítico com seis fostatos no plano equatorial da molécula é capaz de bloquear todas as posições do ferro impedindo que ele catalize o sistema de Fenton e a formação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Outro aspecto positivo do complexo do ferro com o fitato é sua constante de complexação menor que a do ferro com o ácido galotânico, evitando assim a destruição do pigmento (Neevel,1995).O fitato de cálcio foi escolhido dentre outros por obter o melhor efeito em longo prazo, com menores efeitos colaterais.

Os produtos formados através da complexação pelo fitato com  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  tem a coloração branca reduzindo o impacto do tratamento no documento (Reissland, 1999).

#### **1.9.2.1 Limitações do tratamento de fitato.**

Mesmo tendo um bom desempenho na complexação do ferro, o tratamento não consegue impedir que o sistema de Fenton seja catalisado com outros metais de transição como o cobre. Dessa maneira, um teste que quantifique a presença do ferro como principal catalisador do sistema auxilia muito na decisão do uso desse tratamento.

O tratamento por fitato se mostra como um caminho promissor para a conservação da tinta ferrogálica. Contudo, testes a longo prazo ainda estão sendo realizados para verificar seus efeitos colaterais em documentos originais, devido à grande variedade de papéis e receitas de tinta.