

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Belas Artes

Curso de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis

Sofia Nascimento Teixeira

Nanopartículas de hidróxido de cálcio para estabilização da tinta ferrogálica em documentos gráficos sobre papel: uma estratégia viável para o tratamento do "Discurso Histórico e Político" pertencente ao Arquivo Público Mineiro?

Belo Horizonte – MG

2025

Sofia Nascimento Teixeira

Nanopartículas de hidróxido de cálcio para estabilização da tinta ferrogálica em documentos gráficos sobre papel: uma estratégia viável para o tratamento do "Discurso Histórico e Político" pertencente ao Arquivo Público Mineiro?

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Conservação-Restauração de Bens Culturais Móveis, do Curso de Conservação-Restauração de Bens Culturais Móveis da Escola de Belas Artes da Universidade Federal de Minas Gerais.

Orientadora: Profa. Dra. Camilla Henriques Maia de Camargos

Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Almada

Belo Horizonte – MG

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE BELAS ARTES

COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO DE
BENS CULTURAIS MÓVEIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

"Nanopartículas de hidróxido de cálcio para estabilização da tinta ferrogálica em documentos gráficos sobre papel: uma estratégia viável para o tratamento do "Discurso Histórico e Político" pertencente ao Arquivo Público Mineiro?"

Sofia Nascimento Teixeira
Discente

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Graduação de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis, como requisito para obtenção de título de bacharel em Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis, aprovado em 04/02/2025 pela banca constituída pelos membros:

Profa. **CAMILLA HENRIQUES MAIA DE CAMARGOS**
Orientadora

Profa. **MÁRCIA ALMADA**
Coorientadora

Prof. **JOÃO CURA D'ARS DE FIGUEIREDO JUNIOR**
Examinador

Belo Horizonte, 04 de fevereiro de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Marcia Almada, Professora do Magistério Superior**, em 05/02/2025, às 13:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Camilla Henriques Maia de Camargos**,
Professora do Magistério Superior, em 05/02/2025, às 13:55, conforme horário oficial de
Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Cura D Ars de Figueiredo Junior**,
Professor do Magistério Superior, em 05/02/2025, às 16:16, conforme horário oficial de
Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
[https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?
acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador
3943663 e o código CRC **958A51E7**.

Este trabalho é dedicado ao Sr. Manoel Lima do Nascimento...

Obrigada, Vô!

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo o apoio, dedicação e incentivo, absolutamente nada seria possível sem vocês quatro;

Às amigas que estão comigo desde sempre, obrigada pelas seções de reclamação, foram sempre um bom descarrego;

À minha orientadora, Professora Doutora Camilla Camargos, que fez muito mais que orientar, obrigada pelos ensinamentos, carinho, atenção, disposição e presteza em auxiliar tanto quanto foi possível;

À Professora Doutora Márcia Almada, que além de coorientadora, foi quem originou este trabalho confiando-o, posteriormente, a nós. Agradeço também pela orientação de monitoria e por me ensinar o quanto nossas práticas devem ser pautadas pelo respeito e valorização do patrimônio;

À Professora Doutora Ana Utsch, de quem fui monitora e com quem aprendi que sobre todo o preciosismo dos objetos com os quais trabalhamos há um objeto funcional;

Ao Professor Doutor Alexandre Leão, pelo suporte com as imagens produzidas para este trabalho;

Aos técnicos Cláudio Nadalin e Selma Otilia, pelo auxílio nos exames de imagem e FTIR;

Ao Professor Doutor João Cura, pela disponibilidade em fazer parte da banca de avaliação;

Às professoras (es) do curso de Conservação-Restauração, por todo conhecimento compartilhado e pela dedicação em ensinar;

À Diane e Priscila, por todos os ensinamentos, liberdade de atuação no estágio e carinho, vocês foram as melhores chefes que poderia ter tido;

Ao Ygor, que foi professor em muitos momentos e foi um ponto de apoio durante o estágio;

Ao Olavo, que foi minha maior constância no Arquivo, obrigada pela parceria;

Às companheiras de curso e estágio, Letícia, Paula, Natália e Débora, que foram parceiras e apoio pessoal e profissional, obrigada por tudo;

Às companheiras de TCC, Késia V.; Gabriela O. e Cristina M., cujo bom humor e surtos de loucura - conjunta - foram o tempero de todo esse processo.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

O “Discurso histórico e político sobre a sublevação que nas Minas houve no ano de 1720”, códice manuscrito pertencente ao Arquivo Público Mineiro, está intrinsecamente comprometido pela constante degradação das diferentes tintas ferrogálicas com que seu conteúdo foi redigido. Desse modo, tem-se cogitado a possibilidade de implementar um tratamento não-aquoso para a concomitante estabilização do suporte e inibição da degradação da tinta ferrogálica, utilizando nanopartículas de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 . Para verificar sistematicamente os prós e contras do uso potencial de nanopartículas de Ca(OH)_2 em procedimento de conservação-restauração de documentos gráficos sobre papel contendo tinta ferrogálica, a presente pesquisa teve como objetivo central realizar uma avaliação teórica e experimental dessa estratégia. Além de estudos pautados em resultados reportados na literatura especializada e discussões críticas sobre o assunto, foram realizados experimentos utilizando protótipos elaborados com substratos de papel (papel de trapo e papel de filtro) e tintas ferrogálicas com diferentes proporções de ácido gálico e sulfato de ferro (II). Essas amostras foram envelhecidas aceleradamente em condições severas de temperatura e umidade relativa, submetidas à desacidificação e estabilização com nanopartículas de Ca(OH)_2 (dispersas em isopropanol ou etanol) ou Bookkeeper® (partículas micro e submicrométricas de óxido de magnésio suspensas em um éter fluorado) e, então, novamente sofreram o envelhecimento acelerado. Dessa forma, foi possível avaliar alterações macroscópicas (mudanças visuais e colorimétricas) e químicas (alterações nos valores de pH superficial e no perfil dos grupos funcionais presentes nas amostras). Por fim, embasou-se uma possível tomada de decisão quanto à viabilidade ou não de se aplicar esses nanomateriais para o tratamento futuro do documento mencionado, o qual tem grande relevância histórica e cultural para o estado de Minas Gerais. Os resultados obtidos a partir das análises evidenciam a possibilidade de aplicação dos tratamentos abordados apontando os pontos positivos e negativos de cada um e permitem, a partir da análise da condição do próprio códice, uma futura decisão junto à instituição de guarda, Arquivo Público Mineiro.

Palavras-chave: Desacidificação. Estabilização de tinta ferrogálica. Degradação do papel. Nanopartículas de hidróxido de cálcio. Bookkeeper. Dispersão não-aquosa.

ABSTRACT

The “Discurso histórico e político sobre a sublevação que nas Minas houve no ano de 1720”, a manuscript codex belonging to the Public Archive of Minas Gerais, is intrinsically affected by the constant degradation of the various iron-gall inks with which its content was written. Thus, the possibility of implementing a non-aqueous treatment for the simultaneous stabilization of the support and inhibition of the degradation of the iron-gall ink has been considered, using calcium hydroxide, Ca(OH)_2 , nanoparticles. To systematically assess the pros and cons of the potential use of Ca(OH)_2 nanoparticles in conservation-restoration procedures for graphic documents on paper containing iron-gall ink, the present research aimed to conduct both theoretical and experimental evaluations of this strategy. In addition to studies based on results reported in specialized literature and critical discussions on the subject, experiments were carried out using prototypes made with paper substrates (rag paper and filter paper) and iron-gall inks with varying proportions of gallic acid and ferrous sulfate. These samples were artificially aged under severe temperature and relative humidity conditions, subjected to deacidification and stabilization with Ca(OH)_2 nanoparticles (dispersed in isopropanol or ethanol) or Bookkeeper® (micro and submicrometric magnesium oxide particles suspended in a perfluoroalkane), and then subjected to accelerated aging again. In this way, it was possible to evaluate macroscopic changes (visual and colorimetric changes) and chemical changes (alterations in surface pH values and the functional group profiles present in the samples). Finally, a possible decision was based on the feasibility or not of applying these nanomaterials for the future treatment of the mentioned document, which holds great historical and cultural significance for the state of Minas Gerais. The results obtained from the analyses highlight the possibility of applying the discussed treatments, pointing out the positive and negative aspects of each, and allow, based on the analysis of the condition of the codex itself, a future decision to be made with the custodial institution, the Public Archive of Minas Gerais.

Keywords: Deacidification. Iron-gall ink stabilization. Paper degradation. Calcium hydroxide nanoparticles. Bookkeeper. Non-aqueous dispersion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação entre as manifestações patológicas da degradação da tinta ferrogálica em diferentes papéis	16
Figura 2 - Ruptura do papel por tinta ferrogálica	17
Figura 3 – Obra em papel antes e depois do tratamento com Bookkeeper®	20
Figura 4 - Tratamento de consolidação de uma pintura mural utilizando nanopartículas de hidróxido de cálcio	23
Figura 5 – Microscopia eletrônica mostrando a morfologia de agentes de desacidificação micro e nanométricos	25
Figura 6 – Imagens de MEV-EDS mostrando a distribuição de partículas Bookkeeper® na seção transversal de amostras de papel	27
Figura 7 – Imagens de MEV-EDS mostrando a distribuição de nanopartículas de hidróxido de cálcio (Nanorestore Paper®) na seção transversal de amostras de papel	27
Figura 8 – Testes de alcalinidade com fenolftaleína após a aplicação de Nanorestore Paper® em amostra de linho	33
Figura 9 – Tintas ferrogálicas produzidas para os ensaios experimentais	35
Figura 10 - Protótipos preparados em papel de trapo e de filtro contendo tinta ferrogálica	36
Figura 11 - Protótipos posicionados no frasco de vidro aberto após o envelhecimento acelerado a 80 °C de temperatura e 75% de umidade relativa por 72 horas	38
Figura 12 – Protótipos envelhecidos por 72 h não tratados e tratados com Bookkeeper®	40
Figura 13 – Diferença de cor (ΔE) para o suporte após sucessivos envelhecimentos, com tratamento ou não com BK	42
Figura 14 – Diferença de cor (ΔE) para a tinta ferrogálica após sucessivos envelhecimentos, com tratamento ou não com BK	43
Figura 15 – Espectros de ATR-FTIR para protótipos envelhecidos tratados ou não com BK	45
Figura 16 – Protótipos envelhecidos por 72 h não tratados e tratados com Nanorestore Paper®	47
Figura 17 – Diferença de cor (ΔE) para o suporte após sucessivos envelhecimentos, com	

tratamento ou não com NP	48
Figura 18 – Diferença de cor (ΔE) para a tinta ferrogálica após sucessivos envelhecimentos, com tratamento ou não com NP	48
Figura 19 – Espectros de ATR-FTIR para protótipos envelhecidos tratados ou não com NP	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conjuntos de protótipos produzidos, indicando a quantidade de amostras e nomenclatura	41
Tabela 2 – Valores de pH superficial dos protótipos de referência (não tratados) antes e depois do envelhecimento acelerado por 72 e 144 horas	42
Tabela 3 – Valores de variação dos parâmetros colorimétricos para amostras tratadas envelhecidas tratadas ou não com Bookkeeper®	45
Tabela 4 – Valores de pH superficial dos protótipos envelhecidos tratados com Bookkeeper®	47
Tabela 5 – Valores de variação dos parâmetros colorimétricos para amostras envelhecidas tratadas ou não com Nanorestore Paper®	51
Tabela 6 – Valores de pH superficial dos protótipos envelhecidos tratados com Nanorestore Paper®	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ORIGINAL - Papel com inscrições em tinta ferrogálica, original do século XVIII

FP - Papel de filtro

RP - Papel de trapo do século XVIII

IGI - Tinta ferrogálica

IGI 1:3 - Tinta ferrogálica concentração 1:3

IGI 1:1 - Tinta ferrogálica concentração 1:1

IGI 3:1 - Tinta ferrogálica concentração 3:1

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
INTRODUÇÃO	9
1. A TINTA FERROGÁLICA EM DOCUMENTOS GRÁFICOS: DEGRADAÇÃO E TRATAMENTOS DE ESTABILIZAÇÃO	14
1.1 Degradação da tinta ferrogálica	15
1.2 Tratamento da tinta ferrogálica com fitato de cálcio	17
1.3 Desacidificação com hidróxido de cálcio e bicarbonato de magnésio	18
1.4 Desacidificação com Bookkeeper®	20
2. NANOTECNOLOGIAS NO CAMPO DA CONSERVAÇÃO-RESTAURAÇÃO	22
2.1 Nanopartículas inorgânicas para a consolidação de pinturas murais	22
2.2 Nanopartículas inorgânicas para a desacidificação e estabilização de suportes celulósicos	24
2.3 Vantagens potenciais do uso das nanopartículas de hidróxido de cálcio para o tratamento de documentos contendo tinta ferrogálica	29
2.4 Questionamentos quanto à segurança, vantagens e desvantagens do uso de nanopartículas de hidróxido de cálcio para a desacidificação de suportes celulósicos	29
3. EXPERIMENTOS PARA VERIFICAR A VIABILIDADE TÉCNICA DE SE ESTABILIZAR TINTA FERROGÁLICA COM NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	34
3.1 Produção de tinta ferrogálica	34
3.2 Confecção de protótipos contendo tinta ferrogálica	35
3.3 Ensaio de envelhecimento acelerado dos protótipos contendo tinta ferrogálica	37
3.4 Tratamento dos protótipos com Bookkeeper®	39
3.5 Tratamento dos protótipos com Nanorestore Paper®	45
3.6 Nanorestore Paper® ou Bookkeeper®: qual escolher?	51
CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS	55

INTRODUÇÃO

O "Discurso histórico e político sobre a sublevação que nas Minas houve no ano de 1720"¹, pertencente ao acervo do Arquivo Público Mineiro, possui grande importância no cenário histórico e político, não só do estado de Minas Gerais, como também em âmbito nacional. Esse documento, que apresenta as justificativas para os atos decretados por D. Pedro Miguel de Almeida Portugal (Governador da Capitania de São Paulo e das Minas de Ouro) no intuito de conter a rebelião de Vila Rica em 1720, já foi objeto de estudo por diversos historiadores, como Almada & Monteiro (2019). A partir de elementos textuais e materiais, esses pesquisadores conseguiram sugerir a autoria do códice e comprovar fatos de natureza única e determinante para eventos históricos subsequentes. Ademais, puderam associar diretamente aspectos da materialidade com a intenção de conferir precisão e clareza ao discurso, demonstrando um cuidado metódico na construção do texto que reflete uma revisão crítica e deliberada.

O estudo desses manuscritos ultrapassa o âmbito político ao perscrutar técnicas retóricas, gêneros antigos e modernos, papéis, letras, cadernos e tintas, fazendo com que também eles passem a "falar". Por meio de hipóteses fundamentadas, vislumbram-se indícios de suas distintas circulações, contribuindo para elucidar perguntas há muito esboçadas. Percebe-se, assim, a relevância de exames textuais e materiais detalhados, bem como da comparação entre exemplares, para evitar o risco de generalizações ante um documento mais conhecido apenas por versões parciais e impressas, no caso do *Discurso* (ALMADA; MONTEIRO, 2019, p. 22).

A importância do "Discurso histórico e político" e a degradação apresentada levaram à realização de uma restauração, em 2017, cujo principal objetivo foi o restauro da encadernação, também contando com a estabilização física do suporte em áreas de perda por ataque de insetos xilófagos, ação justificada pelo diagnóstico feito pela restauradora responsável:

Através dos exames organolépticos, foram avaliados os 240 fólios do manuscrito que apresentavam sujidades, dejetos de insetos, cantos dobrados e gastos, ondulações, amarelecimento e manchas provavelmente causadas pela ação de microorganismos (LAVALL, 2017, p. 32).

¹ Arquivo Público Mineiro (APM). Discurso Histórico e Político sobre a Sublevação que nas Minas houve no ano de 1720. Coleção Avulsos da Capitania. Código de referência: BR-MGAPM-AVC-017.

Apesar da delicada condição do objeto e da continuidade da degradação da tinta ferrogálica utilizada e, por consequência, do suporte, a relevância do documento enquanto fonte primária de pesquisa impede que seu acesso seja completamente restringido.

Os métodos construtivos do códice – assim como de diversos outros manuscritos produzidos entre o século XII e meados do século XX – possuem elementos que culminam em sua própria degradação. A tinta ferrogálica é preparada com polifenóis, especialmente ácidos gálico e tânico, os quais são obtidos a partir da hidrólise de taninos hidrolisáveis extraídos da noz de galha (HIDALGO et al., 2018). Nesses compostos fenólicos, unidades aromáticas catecol (com dois grupos hidroxila) ou galato (com três grupos hidroxila) funcionam como quelantes, fornecendo sítios de ligação para cátions metálicos, que são complexados. Os complexos formados pelos ligantes (catecolato e galato) com Fe^{2+} (oriundo do sulfato de ferro (II)), oxidam rapidamente na presença de oxigênio, formando complexos polifenólicos de Fe^{3+} . Um exemplo é o galato de ferro (III), de cor preta: o pigmento da tinta, ao qual se adiciona goma arábica (aglutinante).

Muitos cientistas da conservação da área de papel atribuem a instabilidade da tinta ferrogálica exclusivamente à presença de ácido sulfúrico que, supostamente, seria um produto da degradação de componentes da tinta e atuaria como um agente catalisador do processo de hidrólise da celulose (MELO; OTERO; NABAIS, 2022)^{2,3}. No entanto, a premissa mais aceita contemporaneamente é a de que a principal causa do efeito danoso da tinta ferrogálica sobre o papel deve ser atribuída à presença de excesso de íons de ferro (II) livres, não complexados, que catalisam a oxidação da celulose (MELO et al., 2022).

As degradações causadas pela tinta ferrogálica têm sido objeto de estudo já há algum tempo. Diferentes soluções e métodos são explorados para o tratamento de papéis contendo esse tipo de tinta. Um tratamento largamente utilizado para a estabilização da tinta é o banho em solução de fitato de cálcio, introduzido em 1995 pelo químico holandês Johann Neevel e

² The introduction by Ferrer and Sistach mentions that the hydrolysis of cellulose in paper can result “from sulfuric acid, which is produced during the formation of the iron-gall ink complex”. Given the lack of experimental evidence of the presence of H_2SO_4 in the ink formulation and that iron-gall inks have pH values above 1, it is not expected to find this very strong acid in solution but rather sulfate ions [9]. Nevertheless, this assumption that sulfuric acid is considered a product has been generally accepted in the field of cultural heritage [17, 26]. A possible explanation for the very acidic pH can be found by looking at Fe^{3+} . Part of the Fe^{2+} added to the solution can be converted to Fe^{3+} , which is a strong Lewis acid with $\text{pK}_{a1} = 2.2$ and $\text{pK}_{a2} = 3.5$ [27]. These pK_a s are a consequence of the hydrolysis of Fe^{3+} in water, which results in the formation of oxo-hydroxo species [27]. The first pK_a could explain the pH of approximately 2 measured in reproductions of medieval paints [5]. (MELO; OTERO; NABAIS, 2022, p.4, tradução nossa).

³ Todas as citações de textos estrangeiros foram traduzidos livremente pela autora.

realizado em meio aquoso. Entretanto, por ser um tratamento aquoso e com várias etapas, pode causar deformações e quebras no papel em decorrência do inchamento de suas fibras celulósicas, que são muito higroscópicas – especialmente no caso de objetos que possuam como suporte o papel de trapo. Outro ponto importante para o presente estudo é a participação da água como elemento reagente no processo de corrosão da tinta ferrogálica, por meio da hidrólise do ferro, formando óxidos e hidróxidos de ferro (que são solúveis).

De forma a solucionar o problema do tempo demandado pelo tratamento de Neevel e, principalmente, a impossibilidade de utilização deste em documentos gráficos encadernados e/ou sensíveis à água (por fragilidade do suporte ou presença de elementos solúveis), foi introduzida, na década de 2000 pela Biblioteca do Congresso (*Library of Congress*), a possibilidade de se implementar um tratamento para documentos com tinta ferrogálica utilizando-se o spray comercial de dispersão de óxido de magnésio, MgO, em éter fluorado com um surfactante, Bookkeeper® (ALBRO et al., 2008). No entanto, além de apresentar alto custo, sua eficiência pode ser reduzida em papéis de baixa porosidade, em decorrência de sua ação mais superficial e a formação de resíduos esbranquiçados finos e pulverulentos na tinta e no papel.

Assim, em 2010, passou-se a considerar, também, a possibilidade de uso de nanopartículas de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, em dispersão alcóolica para o tratamento de documentos contendo tinta ferrogálica. Tal tratamento seria uma forma de solucionar tanto a degradação pela imersão em água, quanto a baixa penetrabilidade do tratamento por aspersão com Bookkeeper®. Segundo os pesquisadores responsáveis por esta proposta,

As vantagens do uso de nanossuspensões para a desacidificação de papel são várias: quanto menores as partículas, maior é a sua reatividade. Portanto, os processos de neutralização e carbonatação, decisivos para uma preservação a longo prazo, ocorrem mais rapidamente. Além disso, o tratamento oferece uma melhor penetração no papel, cuja porosidade é muitas vezes diminuída pela presença de tinta ou colagem, e é possível obter uma distribuição homogênea de partículas dentro do papel⁴ (POGGI; BAGLIONI; GIORGI, 2011, p. 265).

⁴ The advantages of the use of nanosuspensions for the deacidification of paper are several: the smaller the particles, higher is their reactivity. Therefore, the neutralization and carbonation processes that are decisive for a long-term preservation proceed faster. Moreover, the treatment offers a better penetration into the paper, the porosity of which is often diminished by the presence of ink or sizing, and a homogeneous distribution of particles within the paper is achievable. (POGGI; BAGLIONI; GIORGI, 2011, p. 265)

O grupo de pesquisa do Professor Piero Baglioni, do Departamento de Química da Universidade de Florença, através do CSGI (*Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase, Research Center for Colloid and Surface Science*), é o principal responsável pela produção e comercialização, em nível mundial, de dispersões alcoólicas (etanol ou isopropanol) de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, assim como de outras estratégias de conservação baseadas no uso de nanotecnologia.

Apesar dos resultados positivos reportados até aqui, a utilização sistemática deste método ainda é muito recente, principalmente no que diz respeito ao uso para tratamento da tinta ferrogálica, introduzido há apenas cerca de uma década. Isso impede a observação e avaliação dos resultados por meio do envelhecimento natural dos objetos tratados. Desse modo, trabalhos experimentais utilizando amostras e envelhecimento acelerado são, atualmente, os referenciais teóricos e metodológicos para tratamentos e foram utilizados na abordagem experimental deste trabalho de conclusão de curso.

O estudo proposto tem como principal objetivo a análise de um processo de tratamento considerado, no campo da conservação, inovador. Especialmente no que diz respeito ao uso para desacidificação e estabilização de documentos gráficos escritos com tinta ferrogálica, onde ainda há um número incipiente de trabalhos, com uma grande necessidade de que o assunto seja sistematizado e melhor explorado, estabelecendo também parâmetros para os procedimentos de testes e análise. A pesquisa em artigos e publicações que avaliem os resultados posteriores ao tratamento, além de eventuais danos causados ao objeto, é parte de um processo de análise e tomada de decisão para proposição e realização de uma possível futura intervenção de conservação-restauração. Assim, partindo das análises experimentais e metodológicas que foram realizadas, será delineada uma proposta de intervenção para a restauração segura e efetiva do livro “Discurso histórico e político sobre a sublevação que nas Minas houve no ano de 1720”.

Este trabalho será composto por três capítulos, sendo o primeiro uma apresentação dos tratamentos utilizados para desacidificação já amplamente estudados, compreendendo os tratamentos com fitato de cálcio, hidróxido de cálcio e magnésio e com Bookkeeper®. O segundo capítulo apresentará as nanopartículas inorgânicas, sua aplicação para a desacidificação de suportes celulósicos e as vantagens e preocupações apresentadas por alguns pesquisadores a respeito de seu uso. Por fim, no último capítulo, será apresentado o estudo principal deste trabalho, por meio da aplicação e avaliação do tratamento com a

dispersão Nanorestore Paper® Ethanol 3 e com Bookkeeper®, para comparação, em amostras de papel de filtro e papel de trapo contendo tinta ferrogálica.

1. A TINTA FERROGÁLICA EM DOCUMENTOS GRÁFICOS: DEGRADAÇÃO E TRATAMENTOS DE ESTABILIZAÇÃO

A tinta ferrogálica apresenta registros de uso desde o século IV a.E.C., tendo se popularizado entre os séculos XII e XIV e sendo uma das tintas mais utilizadas no mundo até meados do século XX (ODOR, 2013). Os principais componentes desta tinta são:

- Vitriolo, isto é, sulfato de ferro (II), um sal de ferro solúvel em água;
- Taninos, que são compostos fenólicos obtidos, principalmente, através da noz de galha, sendo constituídos de ácido galotânico - pela presença dos ácidos gálico e tânico na noz de galha;
- Goma arábica, que é um polissacarídeo retirado da árvore Acácia, que atuava como aglutinante e para a saturação da cor, além de agir como estabilizante na tinta armazenada;
- Como solvente, era utilizada a água (aparecendo muitas vezes como água de chuva, pela maior acidez), também havendo indicações do uso de vinho e cerveja (o álcool tinha função fungicida e auxiliava na penetrabilidade da tinta no papel).
- Outros aditivos também podiam ser adicionados, normalmente, como corantes, incluindo pau-de-campeche (vermelho), anilina (azul e violeta) e carbono (preto).

Uma das principais razões para a utilização da tinta ferrogálica é a não solubilidade desta após preparada. Sua grande capacidade de penetração nas fibras do papel e sua cor escura também foram elementos determinantes para sua grande disseminação e permanência na cultura escrita. Segundo Eusman,

A permanência, que, como foi mencionado, foi a característica principal da tinta ferrogálica e a que fez com que ela substituísse a tinta de carvão, deve-se ao fato de que ela tinha um alto nível de penetração no suporte quando aplicada recém-preparada (solúvel), e ao fato de que o complexo ferrogálico (insolúvel) se formava no interior das fibras do papel, tornando a tinta praticamente impossível de remover (EUSMAN, 1998).⁵

⁵ La permanencia, que como se ha mencionado, fue la característica principal de la tinta ferrogálica y la que logró que desplazara a la tinta de carbón, se debe a que tenía un alto nivel de penetración en el soporte si se aplicaba recién preparada (soluble), y a que el complejo ferrogálico (insoluble) se formaba al interior de las fibras del papel, haciendo a la tinta prácticamente imposible de remover (EUSMAN, 1998).

1.1 Degradação da tinta ferrogálica

A composição da tinta pode variar dependendo da receita seguida. De modo geral há uma compreensão de que a melhor receita é aquela na qual é observada estabilidade na tinta final - após cozimento e tempo de descanso, um conhecimento já estabelecido entre os escrivães dos séculos XVIII e XIX:

A experiência me tem mostrado que a tinta acima mencionada é muito sujeita à corrupção do tempo, devido à grande quantidade de caparrosa a qual faz-se necessária adição para que as outras matérias que a compõem se dissolvam melhor, o que, por essa razão, faz com que, com o passar do tempo, ela se torne amarela e até chegue a romper o papel. Querendo, portanto, ser útil à Nação, da qual tenho a honra de ser Nacional, em tudo o que minhas forças puderem contribuir para o seu benefício, pensei em outro modo de fazer tinta preta para escrever, que fosse permanente e não estivesse sujeita à corrupção do tempo, como a outra. Fazendo diversas experiências a esse respeito, consegui criar uma tinta para escrever que jamais mudará de cor e não queimará o papel (SILVA, 1819, p. 49-50).⁶

A degradação da tinta e, conseqüentemente, a corrosão e deterioração do suporte têm início na sua fabricação, pois grandes quantidades de sulfato de ferro (II) ou grandes quantidades de ácidos serão fatores que contribuirão para uma degradação mais rápida. O excesso de íons de ferro (II) (Fe^{2+}) catalisa a oxidação da celulose do papel. Já a presença de ácidos ou álcoois em maiores níveis aumentam a ação corrosiva e a penetrabilidade da tinta no suporte (ODOR, 2013, p. 29). Outro fator importante na relação de degradação do suporte e da tinta é a tipologia do papel do suporte, como mostrado na Figura 1. Papéis de trapo (até o século XIX) apresentam a adição de cargas alcalinas, como carbonato de cálcio, também oriundas da água empregada no processo produtivo (BARROW, 1974), que tornavam o papel mais homogêneo e opaco, melhorando o deslizar da pena e a penetrabilidade da tinta. Desse modo, possuem depósitos de compostos alcalinos que reagem com espécies ácidas, sendo

⁶A experiencia me tem mostrado ser a tinta acima declarada muito sujeita á corrupção do tempo, pelo motivo da muita caparrosa, que se lhe faz preciso ajuntar para melhor se dissolverem as outras materias, de que he composta, vindo por esta cauza a fazer-se pelo decurso do tempo amarella, e ate a romper o papel. Querendo pois ser util á Nação, donde tenho a dita de ser Nacional, em tudo quanto a seu beneficio as minhas forças chegarem, discorri outro modo de fazer tinta preta para escrever, a qual fosse permanente, e não estivesse sujeita á corrupção do tempo, como a outra. Fazendo pois diferentes experiencias a este respeito, tenho conseguido fazer huma tinta para escrever, que jamais mudará da sua côr natural, nem queimará o papel; [...] (SILVA, 1819, p. 49-50)

consumidos nos processos de degradação do suporte antes das fibras celulósicas que constituem o papel, mitigando a hidrólise ácida. Em contrapartida, papéis de polpa de madeira (a partir de meados do século XIX), especialmente produzidos por processamentos químico-mecânicos, apresentam aditivos branqueadores em seu processo de fabricação, que aumentam naturalmente a sua acidez.

Figura 1 - Comparação entre as manifestações patológicas da degradação da tinta ferrogálica em diferentes papéis

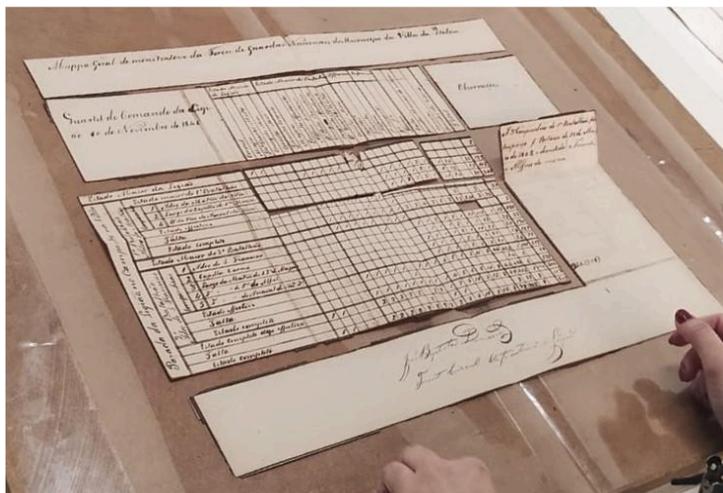


Fonte: Imagem reproduzida de ODOR, 2013.

(A) Formação de halos e manchas de migração da tinta em papel de trapo. (B) Acidificação e ruptura do suporte em papel de polpa de madeira.

A degradação visual da tinta é observada em diferentes níveis a depender não só do tempo de produção do documento, como também do suporte e das condições de armazenamento deste. Neevel & Reibland (1997) dividem tais degradações em quatro estágios. O primeiro, no qual são observados halos ao redor da escrita (há fluorescência no visível a partir da irradiação com radiação ultravioleta); o segundo, quando há leve migração da tinta para o verso do suporte; o terceiro, quando há migração intensa para o verso; e o quarto, quando tem início a ruptura do suporte pela corrosão da tinta (Figura 2).

Figura 2 - Ruptura do papel por tinta ferrogálica



Fonte: Imagem de Sofia Nascimento, 2023. Reprodução documento SP-PP-1-16, pertencente ao Arquivo Público Mineiro

1.2 Tratamento da tinta ferrogálica com fitato de cálcio

O tratamento com fitato de cálcio foi desenvolvido por Johan G. Neevel e publicado pela primeira vez, em 1995, pelo *Netherlands Institute for Cultural Heritage*. Enquanto agente quelante, os sais de mio-inositol hexafosfato (fitatos) atuam como antioxidantes naturais que inativam os íons Fe^{2+} responsáveis pela oxidação da celulose (MELO et al., 2022). O ácido fítico forma complexos estáveis com cátions bivalentes e trivalentes, como Fe^{2+} e Fe^{3+} , bloqueando os sítios ativos do ferro e reduzindo a oxidação (MELO et al., 2022). O objetivo do procedimento introduzido por Neevel, assim seria acelerar o processo de oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , formando complexos de fitato de ferro que permitiriam a sua solubilização em água e remoção da tinta (NEEVEL, 1995). De fato, os fitatos ainda oferecem proteção adicional ao papel, diminuindo os processos oxidativos (MELO et al., 2022).

O procedimento completo de estabilização da tinta ferrogálica compreende algumas fases, sendo elas: (1) banho de imersão em fitato de cálcio (para estabilização da tinta), (2) banho em água deionizada (para remover os íons remanescentes de fitato de ferro e fitato de cálcio, que poderiam formar cristais na superfície), (3) banho em bicarbonato de cálcio (para a desacidificação do suporte), (4) secagem e (5) reencolagem (pois, os contínuos banhos removem as camadas de encolagem superficial e podem também lixiviar a encolagem interna do papel).

Apesar do aparente bom resultado do fitato de cálcio como estabilizante para a tinta ferrogálica, a necessidade de múltiplos banhos para a estabilização completa (tinta e suporte) pode acarretar problemas secundários, como rupturas ou perdas de suporte, alteração cromática do suporte e de tintas/pigmentos, além de alterações na superfície do suporte (mudança na textura, aspereza, porosidade, etc.).

Quanto mais água era envolvida nos tratamentos, mais descoloração era removida dos papéis, mas ocasionalmente as tintas sangravam ou apareciam ligeiramente opacas após os tratamentos (ORLANDINI, 2009, p. 144).⁷

1.3 Desacidificação com hidróxido de cálcio e bicarbonato de magnésio

Inicialmente, é preciso apontar algumas discussões conceituais. O Grupo de Livros e Papel (*Book and Paper Group*) do Instituto Americano para a Conservação (*American Institute for Conservation*)⁸ define neutralização, alcalinização e desacidificação da seguinte forma:

- Neutralização: Aplicação de um agente alcalino que reage com os ácidos do papel formando um sal;
- Alcalinização: Aplicação de um agente alcalino que reage com os ácidos do papel e deixa no papel uma reserva alcalina capaz de reagir com ácidos no futuro.
- Desacidificação: termo menos preciso, inclui os conceitos de neutralização, alcalinização e, às vezes, a remoção de compostos ácidos solúveis por lavagem. Ainda que menos específico, é o termo mais comumente utilizado no âmbito da conservação-restauração de papel.

Os tratamentos de desacidificação são registrados desde 1890, no *British Museum*, quando era utilizado o hidróxido de bário, $Ba(OH)_2$, um composto altamente tóxico e nocivo à saúde humana e ao meio ambiente. Na década de 1940, com os estudos de W. J. Barrow, novas metodologias e compostos químicos foram introduzidos nas práticas de restauração. O tratamento aquoso com hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$, pode ser considerado, contemporaneamente, o padrão-ouro para a desacidificação de papel. De fato, o uso desse composto apresenta vantagens importantes, pois ele é uma base capaz de neutralizar as

⁷ The more water that was involved with the treatments, the more discoloration was removed from the papers, but occasionally the inks bled or appeared slightly dull after treatments. (ORLANDINI, 2009, p. 144)

⁸ Conferir: 20. Neutralization and Alkalization, Disponível em: https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/pcc/20_neutralization.pdf

espécies ácidas presentes no papel deteriorado, mas não reage com a celulose após isso, sendo, ainda, capaz de neutralizar novos ácidos que surjam no papel, a longo prazo, sem hidrolisar o papel em si (FIGUEIREDO JUNIOR, 2012).

A desacidificação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é realizada por meio de banho na solução alcalina. Uma solução saturada (pH 12) é preparada e diluída com água deionizada até atingir pH 8-10. Um alto índice de alcalinidade da solução (pH muito elevado) pode causar danos ao suporte (especialmente papéis de polpa de madeira), como alteração de cor, textura, aumento da rigidez e até mesmo rupturas devido à solubilização da lignina residual e fragilização das fibras de celulose. Além de mudanças no suporte, pode causar alterações cromáticas e na composição de tintas e pigmentos sensíveis à alta alcalinidade, como é o caso da tinta ferrogálica. Os valores de pH mais seguros após completado o período de carbonatação (cerca de 10 a 14 dias) seriam entre 8-9 (CLAVAÍN, 2009).

O tratamento aquoso com bicarbonato de magnésio, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, por sua vez, baseia-se no uso de hidróxido de magnésio ou carbonato de magnésio (pouco solúveis em água, formam suspensões). Esses compostos, ao serem misturados em água carbonatada (borbulhada com dióxido de carbono, CO_2), resultam em uma solução de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. William K. Wilson e colaboradores (1978), em uma nota técnica publicada na revista *The American Archivist*, reportam valores de pH entre 6,40 e 6,98, respectivamente para de soluções de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ com concentrações de 0,025 e 0,15 mol/L, após saturação com CO_2 . Esses valores são, de modo geral, muito inferiores às condições de pH de soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Entretanto, após o período de carbonatação, o pH final tende a estabilizar em 10. O alto valor do pH final faz com que o banho com $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ não seja indicado para papéis que possuam tintas ou pigmentos sensíveis à alta alcalinidade, em especial não recomendado na presença de tinta ferrogálica por causar alterações em sua coloração (BARROW, 1978). De fato, Barrow inicialmente estabeleceu um tratamento alcalino antes da laminação como procedimento regular, especificamente para tratar documentos com corrosão da tinta ferrogálica. Devido ao alto pH dos documentos tratados e às mudanças na cor da tinta observadas em meados da década de 1960, Barrow sugeriu o uso de um único banho de bicarbonato de magnésio saturado, conhecido como "*Barrow One-Step*" (MELO et al., 2022).

1.4 Desacidificação com Bookkeeper®

O produto comercial Bookkeeper® foi introduzido no mercado na década de 1990, inicialmente apresentado à *Library of Congress* como um método de desacidificação não aquoso para tratamento em grande escala (em massa, ou *mass treatment*)⁹. O produto é uma suspensão de partículas micro e submicrométricas de óxido de magnésio, MgO, em um veículo orgânico (C₅H₃OF₉, um éter fluorado). Atualmente, o produto também é comercializado na forma de spray, para utilização na desacidificação de documentos gráficos em menor escala e em obras de arte. Após a aplicação do Bookkeeper®, a interação entre o óxido de magnésio, MgO, e a água presente no ar e na própria umidade interna, intrínseca ao papel, resulta na formação de hidróxido de magnésio, Mg(OH)₂, o qual reage com as espécies ácidas presentes no papel (STAUDERMAN et al., 1996). Esta reação, entretanto, pode levar à formação de uma camada esbranquiçada na superfície do suporte, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Obra em papel antes e depois do tratamento com Bookkeeper®



Fonte: Imagem reproduzida de STAUDERMAN et al., 1996.
(Esquerda) Detalhe antes do tratamento. (Direita) Detalhe esbranquiçamento após o tratamento.

Em 2010, um estudo foi realizado pelo Departamento de Preservação da *Northwestern University Library* para avaliar os efeitos do Bookkeeper® no acervo (RUSSICK & AZMAN, 2010). Em diferentes tipos de papéis, foram realizados testes de alteração de cor, que mostraram que as amostras escureceram consideravelmente após 24 h; teste de absorção de

⁹ Disponível em: <https://ptlp.com/en/bookkeeper/overview/about-us/>

água, que demonstrou que as amostras tratadas apresentaram maior absorção em menor tempo; e teste de capilaridade, que indicou que as amostras tratadas apresentavam maiores níveis e formação de manchas d'água bastante aparentes. Para além destes testes, foi realizado um estudo comparativo para avaliar uma possível capacidade antifúngica do produto (RUSSICK & AZMAN, 2010). Amostras de diferentes papéis foram tratadas com Bookkeeper® e colocadas em sacos plásticos úmidos. Destas, uma parcela apresentou menor proliferação fúngica, apesar de não ter conseguido impedir completamente a contaminação.

Em ambos os estudos é possível perceber que, apesar dos bons resultados obtidos no aumento do pH e na formação de reserva alcalina em diferentes tipos de papéis, também foram observadas alterações cromáticas em pigmentos, escurecimento do suporte após envelhecimento e aumento da capacidade higroscópica dos materiais tratados. Apesar das vantagens do produto, especialmente por se tratar de um tratamento não-aquoso, tais fatores precisam ser considerados quando são feitas ponderações sobre o seu uso ou não.

2. NANOTECNOLOGIAS NO CAMPO DA CONSERVAÇÃO-RESTAURAÇÃO

A nanotecnologia tem sido constante tema de pesquisas e discussões nas mais variadas áreas científicas. Tendo como objetivo e diferencial o uso de estruturas em escala nanométrica (1-100 nm)¹⁰, que podem ser produzidas a partir dos mais diversos materiais. Os processos de obtenção de nanopartículas podem variar entre *top-down* ou *bottom-up*. As abordagens de “cima para baixo” se referem à redução de materiais maiores ou agregados em componentes menores por meio de processos mecânicos ou físicos. A fragmentação de estruturas macroscópicas ou microscópicas à escala nanométrica, utiliza técnicas como homogeneização e ultrassonicação, transformando materiais em formas menores e mais refinadas, mas mantendo e até mesmo potencializando certas propriedades do material original, como reatividade ou ação antioxidante (CAMARGOS & REZENDE, 2021). As metodologias “debaixo para cima”, por sua vez, são caracterizadas pela construção de nanoestruturas a partir da organização espontânea ou controlada de unidades menores, como átomos ou moléculas, em escalas maiores/estruturas mais complexas (na nanoescala). Nesse processo, interações intermoleculares (ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações π - π) permitem que os componentes se auto-organizem de maneira controlada. No caso das nanopartículas inorgânicas, os processos *bottom-up* podem ocorrer por meio de reações químicas controladas, como nanoprecipitação, redução química ou decomposição térmica, em que fatores como concentração de precursores, condições de temperatura e pH são cuidadosamente ajustados para promover o crescimento das nanopartículas (CAMARGOS & REZENDE, 2021).

Pela grande eficiência que apresentam, mesmo em uma pequena quantidade de material, as nanopartículas (NP) têm sido utilizadas pela indústria de cosméticos, saúde, biossegurança e química. No campo da Conservação-Restauração, diferentes tipos de nanoestruturas têm sido utilizados para a produção de géis e sistemas de limpeza, consolidantes e dispersões não-aquosas para a desacidificação de substratos celulósicos.

2.1 Nanopartículas inorgânicas para a consolidação de pinturas murais

Em 2000, o grupo de pesquisa do professor Piero Baglioni publicou na *Studies in Conservation* um estudo sobre o uso da dispersão de nanopartículas de Ca(OH)_2 em

¹⁰ Um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro, ou seja, 1 nm = 0,000000001 m.

1-propanol para consolidar uma pintura mural na Igreja de Santa Maria Novella, em Florença, Itália. A proposta de utilização da dispersão se fundamentou na necessidade de fornecer novos materiais consolidantes em vista da pouca compatibilidade (química e física) ou baixa efetividade dos consolidantes até então existentes no mercado, além das degradações causadas por vários destes a longo prazo (GIORGI; DEI; BAGLIONI, 2000).

Foram realizados estudos em laboratório, incluindo testes para atestar a estabilidade da dispersão, visto que esta poderia causar a deposição de cal na superfície e, com isso, uma camada esbranquiçada pouco reversível poderia se formar. Posteriormente, foram executadas aplicações da dispersão de NP em pinturas murais na própria igreja. Em sua maioria, os afrescos apresentavam pulverulência da camada de tinta em decorrência da perda de coesão entre o pigmento e o aglutinante (*intonaco*, baseado na própria cal hidratada). O procedimento mais comum de restauração, neste caso, seria a aplicação de cal e caseína. Essa última, uma proteína é, portanto, um composto orgânico que além de possibilitar a proliferação de microrganismos, é incompatível com os materiais construtivos da pintura mural – cal, CaO, Ca(OH)₂ e água. Todavia, a técnica inovadora introduzida por Giorgi, Dei e Baglioni (2000), com o uso de dispersão alcoólica de NP, obteve resultados semelhantes ao então procedimento tradicional, ainda reduzindo a porosidade do local de aplicação (pelo tamanho nanométrico das partículas), como pode ser observado na Figura 4, e causando aumento na capilaridade (pelo aumento da coesão entre a pintura e o suporte mural).

Figura 4 - Tratamento de consolidação de uma pintura mural utilizando nanopartículas de hidróxido de cálcio



Fonte: Imagem reproduzida de GIORGI et al., 2000.

(Esquerda) Faixa apresentando pulverulência. (Direita) Faixa tratada com a dispersão de nanopartículas.

2.2 Nanopartículas inorgânicas para a desacidificação e estabilização de suportes celulósicos

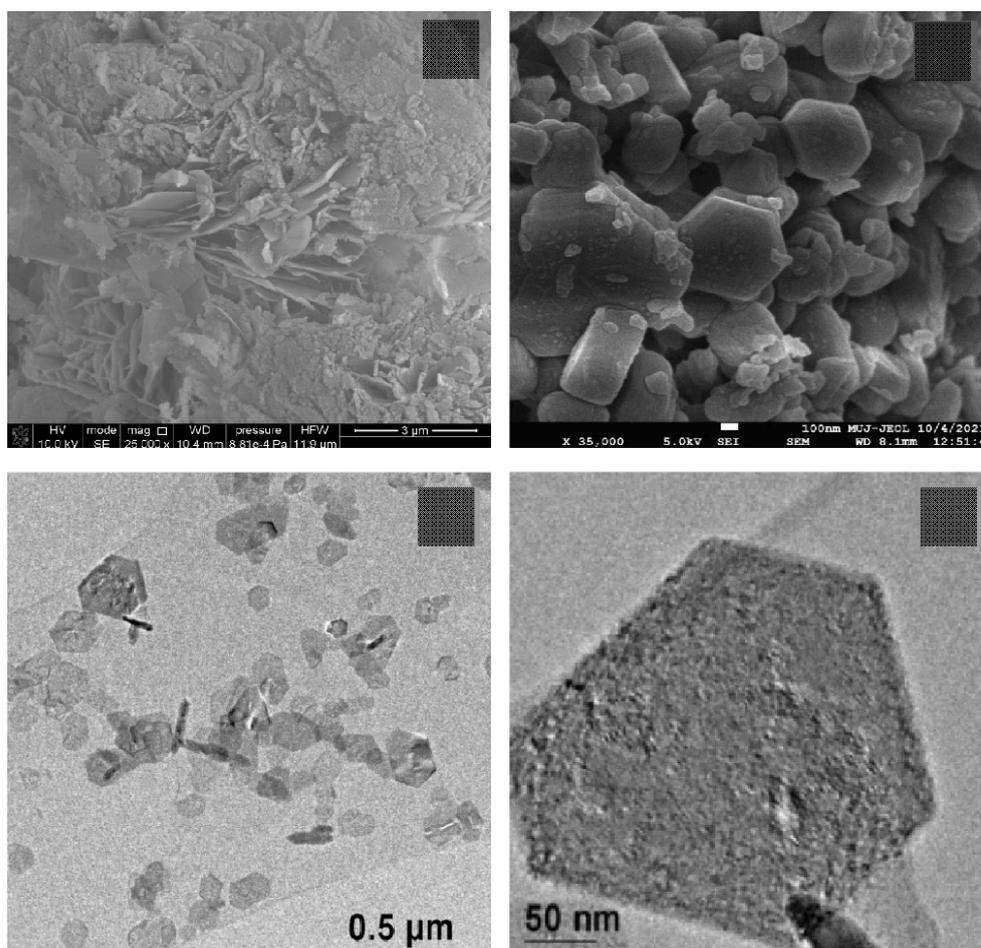
A utilização de nanopartículas no campo da conservação-restauração teve início ainda na década de 1990, entretanto, sua disseminação aconteceu a partir dos anos 2000, com a proposição de um tratamento de desacidificação de suportes celulósicos, incluindo papel, tela e madeira, o qual atuava na estabilização da hidrólise ácida (GIORGI et al., 2002). Foram desenvolvidas estratégias em meios não-aquosos, em vista dos problemas causados pela presença de água nos procedimentos mais convencionais, incluindo banhos de imersão em soluções alcalinas, que causam o intumescimento/inchamento elevado das fibras, acarretando potenciais deformações e perdas no suporte, solubilização de tintas e excesso de umidade, levando a eventual proliferação de microrganismos. Essas mesmas premissas fundamentaram, anteriormente, o desenvolvimento do Bookkeeper®, como discutido no capítulo 1 deste trabalho de conclusão de curso.

Um exemplo dos trabalhos subsequentes é o artigo publicado em 2005, na revista *Langmuir*, por Rodorico Giorgi (químico e professor na Universidade de Florença), sobre o uso de nanopartículas de hidróxido de cálcio para a desacidificação do navio sueco, *Vasa* (GIORGI; CHELAZZI; BAGLIONI, 2005). O navio, que já havia passado por um longo processo de restauração nas décadas de 1960-1970, utilizando polietilenoglicol (PEG) como consolidante, apresentou um aumento da acidez da madeira pela degradação do ferro de sua estrutura, além da presença de ácido sulfúrico originado pela metabolização de uma bactéria presente na água do píer de Estocolmo. A dispersão, em propan-2-ol foi testada em amostras de madeira de pinho, que se assemelhavam à madeira original, e em amostras retiradas do próprio navio. Os testes comprovaram a capacidade de redução da acidez e do alto índice de penetração da dispersão. Observou-se também um fortalecimento da estrutura das redes de celulose, conferindo maior estabilidade física à madeira.

Em 2010 e 2011, foi apresentada uma proposta de utilização da dispersão de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não apenas no tratamento para interrupção dos processos de hidrólise ácida, como também na estabilização para a atenuação da degradação da tinta ferrogálica, principalmente porque a atividade catalítica de íons Fe^{2+} diminui drasticamente quando o pH do meio está neutro (POGGI et al., 2010; POGGI et al., 2011). Assim, ambos os mecanismos de degradação (hidrólise e oxidação catalisada por íons Fe^{2+}) podem ser

potencialmente mitigados e controlados. No estudo é também investigado o uso de nanopartículas de hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, comparando seu resultado com o produto comercial Bookkeeper®, também testado. Por fim, além de comprovar a eficácia da dispersão alcalina na desacidificação e estabilização da tinta (além da criação de reserva alcalina no suporte), o estudo demonstrou que a dispersão de $Mg(OH)_2$ obteve resultado superior ao Bookkeeper®, por não apresentar deposição do produto na superfície (ausência de ilhas esbranquiçadas na superfície do papel). Para comparação, na Figura 5 são apresentadas a morfologia e escala de tamanho de aglomerados convencionais de MgO , como os encontrados no Bookkeeper® (Figura 5A), e de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ produzidas por nanoprecipitação (Figura 5B) ou por processos solvotérmicos utilizando reatores de alta pressão (Figura 5C-D). Esse último é o método utilizado pelo grupo do Professor Baglioni para produzir as nanopartículas que são comercializadas.

Figura 5 – Microscopia eletrônica mostrando a morfologia de agentes de desacidificação micro e nanométricos



Fonte: Adaptado de KWIATKOWSKA et al., 2014; HARISH et al., 2022; POGGI et al., 2016.

(A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de aglomerados convencionais de MgO, com os encontrados no Bookkeeper®. (B) Imagem de MEV de nanopartículas de hidróxido de cálcio preparadas por precipitação química. (C-D) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de hidróxido de cálcio produzidas por processo solvotérmico. Barras de escala: 3 µm em (A), 100 nm em (B), 0,5 µm em (C) e 50 nm em (D)

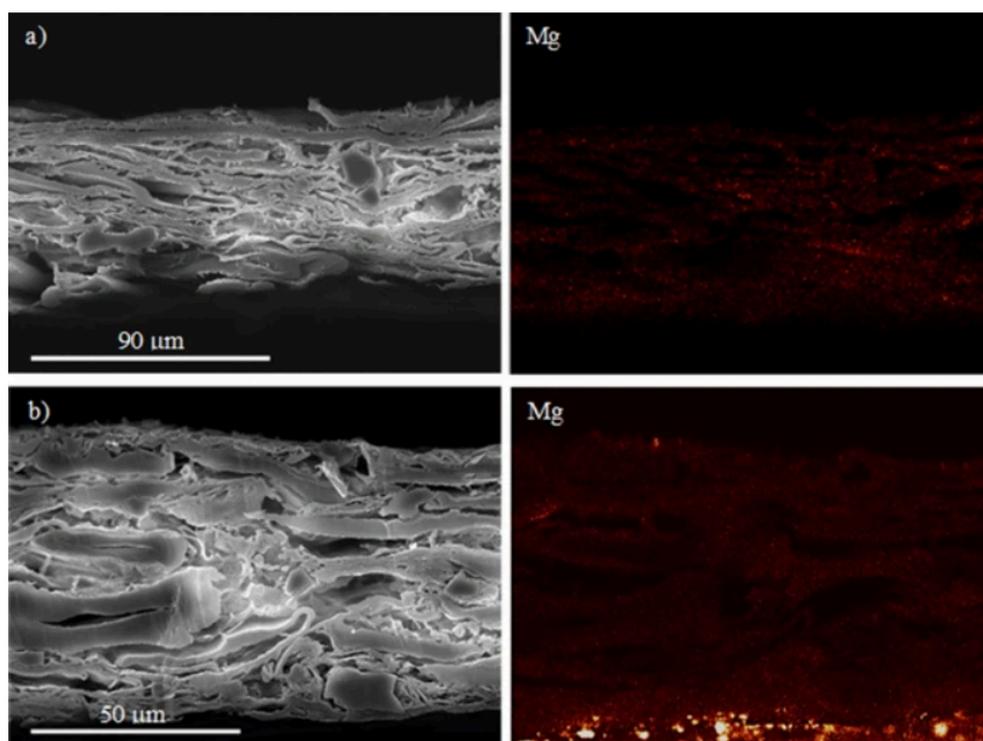
Ainda em 2010, os pesquisadores gregos Stefanis & Panayiotou reportaram uma extensiva investigação quanto ao uso de dispersões de nanopartículas de Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2 em propan-2-ol para a desacidificação de documentos contendo tinta ferrogálica. A desacidificação utilizando NP mostrou-se um método vantajoso para a estabilização de documentos escritos com tinta ferrogálica. A aplicação do método não só protegeu as áreas com tinta, como também aumentou a permanência e durabilidade geral do papel (STEFANIS & PANAYIOTOU, 2010).

Além das publicações mencionadas, especialmente as mais recorrentes ligadas à Universidade de Florença, em 2013, foi realizado um estudo sobre a aplicação de dispersões de NP para o tratamento de documentos e obras de arte em papel por pesquisadores da Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil (ANDRADE, 2013). Neste estudo foram testadas nanopartículas de Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2 (produzidas para a pesquisa) em etanol e em água, para comparação. Os resultados obtidos foram analisados por meio de medidas de pH, tendo esta evidenciado o melhor resultado a partir do uso da dispersão em meio alcoólico, por aspersão. Um ponto interessante apresentado no trabalho é a indicação (por meio de imagens de MEV) de que, pela forma como as fibras do suporte são organizadas, a penetrabilidade das partículas tem início a partir de 300 nm.

Mais recentemente, um grupo de pesquisa de Ljubljana, na Eslovênia, também investigou a penetrabilidade de tratamentos de desacidificação. Ao estudar o uso do Bookkeeper®, os pesquisadores verificaram uma eficácia limitada (MALEŠIČ et al., 2022). Esse resultado foi justificado com o auxílio da técnica de EDS (espectroscopia de dispersão de energia) acoplada ao MEV para a análise da seção transversal de amostras de papel tratado. A análise evidenciou que as partículas ricas em magnésio permaneceram apenas na superfície do papel após o tratamento (Figura 6). Por sua vez, ao investigar o uso de nanopartículas de Ca(OH)_2 dispersas em etanol ou propanol (Nanorestore Paper®), o mesmo grupo de pesquisa verificou que a quantidade de cálcio foi maior na superfície do papel, mas este elemento também foi detectado em várias áreas da seção transversal, comprovando a penetração das

nanopartículas no interior do papel (Figura 7) (MALEŠIČ et al., 2019). Ademais, quando o etanol foi usado como meio dispersante, observou-se uma maior quantidade de cálcio em camadas mais profundas do papel (Figura 7B), em comparação com o uso da dispersão em propan-2-ol (Figura 7C).

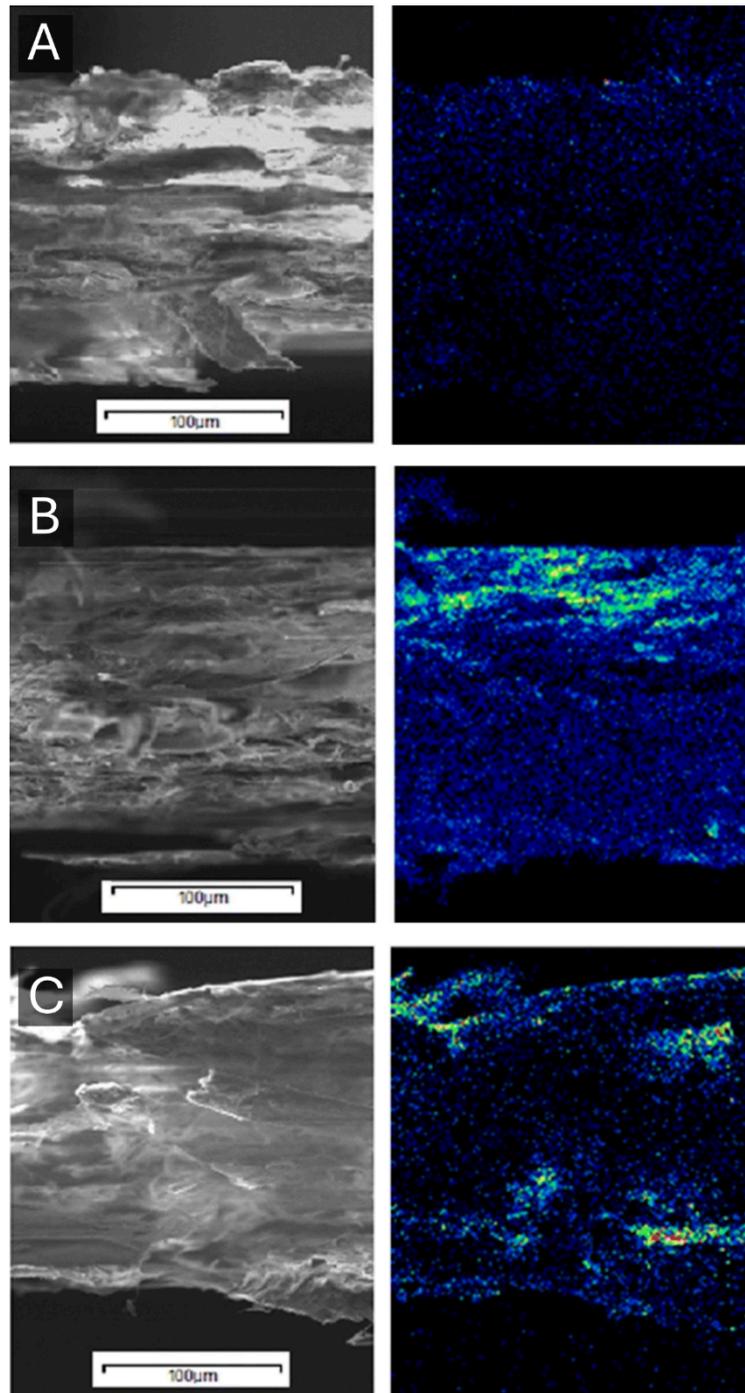
Figura 6 – Imagens de MEV-EDS mostrando a distribuição de partículas Bookkeeper® na seção transversal de amostras de papel



Fonte: Adaptado de MALEŠIČ et al., 2022.

Imagens de MEV e MEV-EDS mostrando a distribuição de magnésio em papel (A) sem tratamento e (B) tratado com Bookkeeper®.

Figura 7 – Imagens de MEV-EDS mostrando a distribuição de nanopartículas de hidróxido de cálcio (Nanorestore Paper®) na seção transversal de amostras de papel



Fonte: Adaptado de MALEŠIČ et al., 2019.

Imagens de MEV e MEV-EDS mostrando a distribuição de cálcio na seção transversal de papel (A) sem tratamento, (B) tratado com Nanorestore Paper® em etanol e (C) tratado com Nanorestore Paper® em isopropanol.

2.3 Vantagens potenciais do uso das nanopartículas de hidróxido de cálcio para o tratamento de documentos contendo tinta ferrogálica

Duas das principais vantagens do uso da dispersão de NP de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são: (1) a utilização de agentes em escala nanométrica, o que permite maior penetrabilidade no objeto, e desse modo, maior eficiência do tratamento e (2) a possibilidade de utilização de solventes diferentes da água, em sistemas não-aquosos, reduzindo a possibilidade de deformações e perdas do suporte celulósico pelo inchamento de suas fibras. Além disso, os tratamentos podem ser realizados em uma única etapa, reduzindo o tempo de manuseio e exposição do objeto a meios úmidos, como necessário no caso do tratamento convencional utilizando fitato de cálcio.

Desse modo, o tratamento de estabilização da tinta ferrogálica com NP apresenta bons resultados quanto ao seu objetivo de impedir a continuidade do processo de deterioração da tinta (POGGI et al., 2010; 2016), bem como vantagens sobre outros tratamentos mais comumente utilizados, como a alta capacidade de penetrabilidade do produto mesmo nas regiões contendo a tinta (devido a sua escala nanométrica) e a possibilidade de tratamento com solventes alcoólicos (que permite sua aplicação em objetos com algum tipo de sensibilidade à água, como é o caso da tinta ferrogálica, cuja corrosão se intensifica na presença de umidade).

2.4 Questionamentos quanto à segurança, vantagens e desvantagens do uso de nanopartículas de hidróxido de cálcio para a desacidificação de suportes celulósicos

Apesar dos resultados aparentemente positivos, o pouco tempo de utilização deste tratamento leva os profissionais da conservação e de áreas relacionadas a recear a aplicação desse método por não possuir muitos estudos quanto à sua segurança a longo prazo. Algumas das preocupações são a possibilidade de alteração cromática, especialmente de tintas, alterações nas características de rugosidade do suporte e mudanças no processo de envelhecimento do objeto celulósico, incluindo o aumento das taxas de degradação ou da fragilização estrutural. Desse modo, têm sido realizados estudos experimentais acerca das consequências físicas, químicas e visuais da utilização de tratamentos de desacidificação com NP, conforme relatado por ODOR:

Especialmente na Itália, como resultado de pesquisas sobre a utilização de nanopartículas de diversos materiais para a conservação de bens culturais, também surgiram propostas de tratamentos com esta tecnologia para documentos com tinta ferrogálica. [...] Em suas pesquisas concluem que ao ajustar o pH do documento por meio da desacidificação não aquosa com nanopartículas de cálcio ou magnésio, a corrosão da tinta é inibida. Este tratamento não envolve a utilização de antioxidantes para estabilizar os íons metálicos da tinta e ainda está sob investigação, embora na Itália já tenha sido aplicado em documentos originais, sua eficácia a longo prazo ainda é desconhecida¹¹ (ODOR, 2013, p. 3).

Um dos primeiros trabalhos externos ao CSGI (*Center for Colloid and Surface Science*) encontrado durante o levantamento bibliográfico consiste em um artigo publicado em 2006, por um grupo de pesquisadores da Universidade Nova de Lisboa. O trabalho tem como objetivo a avaliação da eficiência das nanopartículas. Apesar de a dispersão alcóolica pronta já ser comercializada, os químicos responsáveis optaram pela fabricação desta, utilizando como solvente o isopropanol. As NP foram produzidas com uma concentração final de 4,3 g/L. Para as amostras foram utilizados papel de polpa de madeira (século XX), papel filtro e papel filtro com tinta ferrogálica, sendo essa última “preparada conforme uma receita do século XVIII, utilizando 9 g de noz de galha, 6 g de sulfato ferroso, FeSO_4 , 6 g de alúmen, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 400 mL de água destilada, 10 g de goma arábica e 15 mL de ácido acético, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ”¹² (SEQUEIRA et al, 2006, p. 266, tradução nossa).

Após o tratamento, foram realizadas análises colorimétricas, de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), fluorescência de raios X e medições de pH. Por fim, observou-se que, após realizado novo envelhecimento das amostras tratadas, aquelas que possuíam pH quase neutro (em papel filtro) apresentaram variações de pH muito semelhantes (no tratamento aquoso comum e no tratamento com dispersão alcóolica de NP). Já as

¹¹ Especialmente en Italia, a raíz de la investigación sobre el uso de nanopartículas de diversos materiales para la conservación de bienes culturales, también han surgido propuestas de tratamientos con esta tecnología para documentos con tintas ferrogálicas. [...] En su investigación concluyen que al ajustar el pH del documento mediante la desacidificación no acuosa con nanopartículas de calcio o magnesio se inhibe la corrosión de la tinta. Este tratamiento no implica el uso de antioxidantes para estabilizar los iones metálicos de la tinta y aún está en investigación, aunque en Italia ya se ha aplicado sobre documentos originales, pero aún se desconoce su efectividad a largo plazo. (ODOR, 2013, p. 3)

¹² The iron gall ink was prepared according to an 18th century recipe [16], using 9 g of gall nuts, 6 g of iron sulfate (FeSO_4), 6 g of alumen ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 400 ml of distilled water, 10 g of Arabic gum and 15 ml of acetic acid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). (SEQUEIRA et al, 2006, p. 266)

amostras ácidas (papel de madeira e papel filtro com tinta ferrogálica) apresentaram maior redução do pH quando tratadas com a dispersão de NP. Os autores apresentam a hipótese de que a ação das nanopartículas seria potencializada a longo prazo, enquanto a ação do tratamento aquoso ocorreria, principalmente, durante o processo de imersão, sendo mais imediata (SEQUEIRA et al, 2006).

O estudo reportado, apesar de apresentar de forma bastante clara as proporções e receitas dos produtos utilizados, a metodologia de produção e as análises das amostras antes e depois dos tratamentos, não apresenta indicação de tempo de carbonatação considerado para o hidróxido de cálcio em nenhuma das amostras (SEQUEIRA et al, 2006). Desse modo, supõe-se que os resultados obtidos com as amostras ácidas poderiam ter sido causados pelo seu envelhecimento precoce.

Outro estudo mais recente, que apresenta uma metodologia de análise de amostras tratadas com a dispersão alcoólica (Nanorestore Paper® Propanol-3) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, é o do cientista da conservação e conservador-restaurador de pinturas, Paolo Cremonesi (2023). Em seu artigo, Cremonesi reporta a utilização da dispersão em tecidos celulósicos (linho) naturalmente envelhecidos e mantidos em condições consideradas naturais de temperatura e umidade relativa. Em seguida, o autor realizou testes de pH para comparação. A principal crítica apresentada refere-se à possibilidade de degradação causada pelo excesso de alcalinidade (hidrólise alcalina), motivo pelo qual o artigo é intitulado “Uma nota de precaução sobre o uso de dispersões de nanopartículas de cálcio como agentes desacidificantes” (*A Note of Caution on the Use of Calcium Nanoparticle Dispersions as Deacidifying Agents*). Todavia, deve-se considerar que a presença de umidade na dispersão, decorrente da forma como ela foi previamente armazenada, pode ser a causa para o problema relatado.

Assim, o pH neutro dos solventes alcoólicos polares, mas não ionizáveis, utilizados como meio dispersante não seria modificado. Em contrapartida, na presença de água absorvida pela própria dispersão alcoólica ou pelo suporte celulósico, a dissociação das moléculas de hidróxido de cálcio resultaria em um pH altamente alcalino, potencialmente perigoso para a integridade estrutural da obra de arte¹³ (CREMONESI, 2023, p. 134).

¹³ Thus, the neutral pH of the polar but non-ionizable alcohol solvents employed as dispersing media would not be modified. By contrast, in the presence of water absorbed by the alcohol dispersion itself or by the cellulose-based support, dissociation of the calcium hydroxide molecules would result in a highly alkaline pH, potentially dangerous to the structural integrity of the artwork. (CREMONESI, 2023, p. 134)

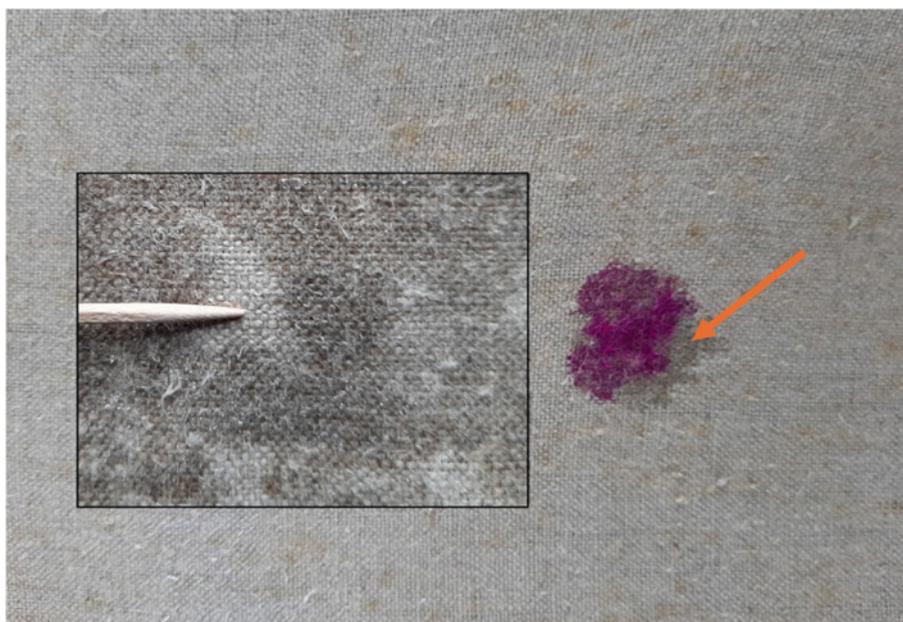
Considerando que a utilização do nanomaterial em dispersão alcóolica justifica-se pela impossibilidade de tratar o objeto com soluções aquosas comuns, especialmente devido à condição física do bem cultural, a presença de umidade na dispersão deveria ser reduzida ao máximo, tornando a quantificação do pH da dispersão um dado consideravelmente inconsistente. Como a medição convencional do pH só faz sentido em sistemas aquosos, as dispersões alcóolicas teriam impacto na alteração do pH das fibras do suporte apenas após a aplicação. No entanto, nesse ponto deve ocorrer a carbonatação devido ao contato entre NP e a umidade presente na atmosfera e nas próprias fibras celulósicas. Espera-se, assim, que os valores de pH seriam reduzidos após a carbonatação completa (7 a 14 dias), como apontado no artigo de resposta de autoria de Piero Baglioni e colaboradores (2024), que apresentam dados experimentais para suportar a contestação às alegações científicas de Cremonesi (2023).

Enquanto a nota técnica de Cremonesi (2023) levanta preocupações e discussões válidas sobre a metodologia discutida, destacando que a carbonatação das partículas pode ser lenta e o Ca(OH)_2 residual poderia causar danos estruturais à celulose devido à alta alcalinidade, Baglioni et al. (2024) destacam que a nota não descreve com precisão o método de aplicação empregado e que mesmo um pH em torno de 9 resultante da desacidificação proporcionaria efeitos benéficos em artefatos de papel que superam quaisquer possíveis danos químicos causados pela alcalinidade. Ademais, são reportadas evidências experimentais de que a aplicação do Nanorestore Paper® resulta na carbonatação das nanopartículas de Ca(OH)_2 e em um pH próximo da neutralidade em até duas semanas, à temperatura ambiente e com umidade relativa de 50% ou 75% (BAGLIONI et al., 2024).

Outro ponto a ser discutido é o suporte escolhido para a realização dos testes por Cremonesi (2023). Ao utilizar um tecido de linho, apesar de ser este um tecido celulósico assim como o papel, suas características de densidade, porosidade e hidrofobicidade serão fatores que influenciarão nos resultados obtidos. Uma hipótese possível seria que, ao apresentar maior gramatura que o papel e, por suas características de fabricação, com a trama da confecção do têxtil e sua maior porosidade, poderia ser possibilitada maior retenção do produto e, conseqüentemente, maior deposição da carga alcalina, acarretando potencialmente um maior pH final.

Como último ponto, é necessário colocar algumas observações com relação aos procedimentos de tratamento e análise em si. Como já mencionado, Cremonesi faz pouca alusão ao método de aplicação (especialmente quanto à concentração de produto utilizada e ao número de aplicações) e às técnicas utilizadas para avaliar os resultados apresentados. Neste segundo ponto, apesar de indicar o uso de fitas medidoras de pH e de fenolftaleína para observação dos resultados, a medição a partir da fenolftaleína é pouco confiável visto que indica a presença de alcalinidade, mas não apresenta valores específicos, compreendendo-se que, portanto, o pH da área onde a dispersão foi aplicada poderia estar entre 10 e 12, ainda que uma área do teste pontual com fenolftaleína tenha ficado transparente, indicando a presença de pH inferior a 8,2¹⁴ (Figura 8).

Figura 8 – Testes de alcalinidade com fenolftaleína após a aplicação de Nanorestore Paper® em amostra de linho



Fonte: Imagem reproduzida de CREMONESI, 2023.

Os testes de alcalinidade com fenolftaleína realizados na tela desacidificada com a dispersão Nanorestore Paper® em propan-2-ol, após dez meses de armazenamento em condições ambientes, mostraram uma mancha púrpura (a seta alaranjada indica uma lateral da mancha que está incolor). No entanto, na tela desacidificada após duas semanas de umedecimento diário (detalhe), não foi observada nenhuma mancha colorida.

¹⁴ A fenolftaleína é um indicador ácido-base amplamente utilizado para detectar mudanças de pH, correspondendo às seguintes faixas:

pH < 8,2: A solução permanece incolor (meio ácido, neutro ou levemente alcalino).

pH entre 8,2 e 10,0: A solução se torna rosa claro (meio básico).

pH > 10,0: A solução apresenta uma coloração rosa forte (meio fortemente básico).

3. EXPERIMENTOS PARA VERIFICAR A VIABILIDADE TÉCNICA DE SE ESTABILIZAR TINTA FERROGÁLICA COM NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Para a realização do teste de aplicabilidade das nanopartículas de hidróxido de cálcio em dispersão alcoólica, foram confeccionados protótipos utilizando papel de trapo - referência - do século XVIII (para se assemelhar ao suporte do “Discurso Histórico...”), papel de filtro (para a análise da tinta ferrogálica propriamente dita), papel de trapo (século XVIII) com inscrições em tinta ferrogálica (documento original) e, adicionalmente, produziu-se tinta ferrogálica.

Os produtos desacidificantes e estabilizantes utilizados foram o Bookkeeper® (partículas micro e submicrométricas de MgO em solvente/veículo éter fluorado, sem concentração indicada) e a dispersão Nanorestore Paper® Ethanol 3 (nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em etanol, com concentração de 3 g/L). Ambos os produtos foram aplicados em todas as tipologias de amostras para comparação dos resultados e do custo-benefício, isto é, a viabilidade econômica dos tratamentos considerados.

3.1 Produção de tinta ferrogálica

Para a produção da tinta, foram analisadas diferentes receitas encontradas em manuais e cadernos de compras dos séculos XVI-XVIII. Além dos referenciais teóricos, foram analisadas características da tinta, avaliadas por meio de exames organolépticos (visuais e hápticos). A noz de galha apresenta em sua composição tanto o ácido tânico, quanto o ácido gálico, sendo o segundo obtido a partir da hidrólise do primeiro. A coloração da tinta após o tempo de maturação (10 a 15 dias) é mais preta com o ácido tânico e mais azulada com o ácido gálico, conforme resultados prévios de Iniciação Científica conduzida no âmbito do projeto¹⁵ “Valoração econômica e desenvolvimento tecnológico em Arquivos Públicos” (AGUIAR; CAMARGOS; ALMADA, 2024). Esta característica foi a razão para a escolha do ácido tânico para a produção das tintas utilizadas neste estudo. Ainda, no processo de decisão sobre as receitas utilizadas, optou-se pela adição da goma arábica, já que esta atua como aglutinante, estabilizante e espessante da tinta ferrogálica (VERBEKEN, 2003). Já que as

¹⁵ FAPEMIG - Valoração econômica e desenvolvimento tecnológico em arquivos públicos.

receitas de tintas estudadas na bibliografia possuem goma arábica, optamos por sua adição pois o objetivo era obter uma formulação próxima da realidade do objeto que se pretende tratar em uma futura ocasião.

As tintas foram produzidas com um volume de 10 mL, nas proporções em massa de 1:1, 1:3 e 3:1 de ácido tânico para sulfato de ferro (II). Goma arábica ($\frac{1}{4}$ do volume do ácido utilizado) foi adicionada a todas as formulações. As duas primeiras receitas (*iron gall ink*, IGI 1:1 e IGI 1:3) foram produzidas com variação de concentração de sulfato de ferro (II) para que fosse possível uma análise mais abrangente dos efeitos dos tratamentos sobre tintas ferrogálicas com diferentes quantidades de Fe^{2+} . Conforme discussão apresentada no Capítulo 1 deste trabalho de conclusão de curso, espera-se que uma tinta com maior concentração de sulfato de ferro (II) apresente maior grau de degradação (da própria tinta e do suporte) em menor tempo, devido à sua menor estabilidade química. A terceira receita (IGI 3:1) foi escolhida pois, para uma tinta cuja degradação se dá por esmaecimento e que possui maiores chances de solubilização, fator que deve ser analisado para determinação do tratamento, seria necessária a presença de uma maior quantidade de ácido tânico do que de sulfato de ferro (II). Todas as tintas foram produzidas em duplicata (Figura 9).

Figura 9 – Tintas ferrogálicas produzidas para os ensaios experimentais



Fonte: Sofia Nascimento, 2024.

(A) Diferentes tintas ferrogálicas (1:3, 1:1 e 3:1) produzidas em duplicata. (B) Tinta ferrogálica 1:3 após a produção em duplicata, mostrando a coloração escura do produto.

3.2 Confeção de protótipos contendo tinta ferrogálica

Os suportes escolhidos foram papel original do século XVIII (como referência para o papel de trapo, suporte do “Discurso Histórico...”), papel de filtro (baseado em polpa de

celulose purificada e sem aditivos, para privilegiar a análise da tinta) e, novamente, papel do século XVIII (contendo inscrições originais em tinta ferrogálica). Após a confecção dos protótipos (Figura 10), elaborados em conjuntos contendo duplicatas para as referências (sem desacidificação) e para cada tipo de aplicação de agente de desacidificação (Tabela 1), foi realizada a medição de pH superficial das amostras (suportes e tintas), para posterior comparação com os protótipos submetidos ao envelhecimento acelerado e, então, aos tratamentos com Nanorestore Paper®/nanopartículas de hidróxido de cálcio (NP) e com Bookkeeper® (BK).

Figura 10 - Protótipos preparados em papel de trapo e de filtro contendo tinta ferrogálica



Fonte: Sofia Nascimento/iLab, 2025.

Protótipos confeccionados em: papel de (A) filtro ou (D) trapo contendo tinta ferrogálica na proporção de 3:1 ácido tânico/sulfato de ferro (II); papel de (B) filtro ou (E) trapo contendo tinta ferrogálica na proporção de 1:1; papel de (C) filtro ou (F) trapo contendo tinta ferrogálica na proporção de 1:3.

Tabela 1 - Conjuntos de protótipos produzidos, indicando a quantidade de amostras e nomenclatura

PAPEL	CONJUNTO			
	Controle	Controle envelhecido	Nanorestore Paper® (NP)	Bookkeeper® (BK)
Trapo (RP)	3	3	3	3
Filtro (FP)	3	3	3	3
Original	1	-	2	2

Fonte: Sofia Nascimento, 2025.

3.3 Ensaio de envelhecimento acelerado dos protótipos contendo tinta ferrogálica

Os protótipos foram identificados e submetidos a ensaios de envelhecimento acelerado em estufa com circulação de ar, a uma temperatura de 80 ± 2 °C por 72 horas. Previamente, as amostras foram posicionadas no interior de um frasco de vidro com fechamento hermético (Figura 11). De acordo com procedimento reportado por Camargos et al. (2022), incluiu-se um béquer contendo solução aquosa de glicerol 58% (m/m), que corresponde a uma umidade relativa de equilíbrio de 75% dentro do sistema vedado. O tempo de envelhecimento por 72 horas foi definido após observação dos protótipos a cada 24 horas de envelhecimento. Tempos superiores a 168 horas resultaram em amostras (suportes) exacerbadamente escurecidas e com cheiro de material carbonizado, mesmo que não tenham de fato se queimado. Após os tratamentos de desacidificação e carbonatação (descritos nas próximas seções), os protótipos (tratados e não tratados/referências) foram novamente envelhecidos por 72 horas, totalizando 144 horas sob condições severas de temperatura e umidade relativa.

Figura 11 - Protótipos posicionados no frasco de vidro aberto após o envelhecimento acelerado a 80 °C de temperatura e 75% de umidade relativa por 72 horas



Fonte: Camilla Camargos, 2025.

Como mostrado na Tabela 2, o envelhecimento acelerado por 72 horas (env. I), nos controles, acarretou uma diminuição sutil no pH superficial dos suportes, que decresceu de 7 para 6 no caso das amostras de papel de filtro (FP, *filter paper*) e de 6 para 5 no caso do papel de trapo (RP, *rag paper*). Para as tintas ferrogálicas (IGI, *iron gall ink*), independentemente da proporção entre os componentes, o pH se manteve em 5 ou 4, mesmo após o envelhecimento acelerado por 72 horas. Quando submetidos ao envelhecimento por outras 72 horas (env. II), totalizando 144 horas a 80 °C e 75% de umidade relativa, o pH dos suportes (FP e RP) diminuiu mais uma unidade, chegando a cerca de 5. Comportamento semelhante foi observado para os protótipos contendo tinta ferrogálica, com o pH mantendo-se estável em aproximadamente 4-5 para a maioria das amostras, exceto para a tinta com mais ácido tânico (3:1), cujo pH reduziu de 4 para 3. As medidas de pH foram realizadas por contato, utilizando fitas indicadoras de pH da marca Merck e água com o pH ajustado para 7 (solução muito diluída de hidróxido de cálcio).

Tabela 2 – Valores de pH superficial dos protótipos de referência (não tratados) antes e depois do envelhecimento acelerado por 72 e 144 horas

Amostra	pH	pH	pH
	(não envelhecido)	(envelhecido por 72 h)	(envelhecido por 144 h)
Original	6	-	-
FP	7	6	5
FP IGI 1:3	5	5	4-5
FP IGI 1:1	5	5	4
FP IGI 3:1	5	5	5
RP	6	5	4-5
RP IGI 1:3	4	4	4
RP IGI 1:1	4	4	4
RP IGI 3:1	4	4	3

Fonte: Sofia Nascimento, 2024.

3.4 Tratamento dos protótipos com Bookkeeper®

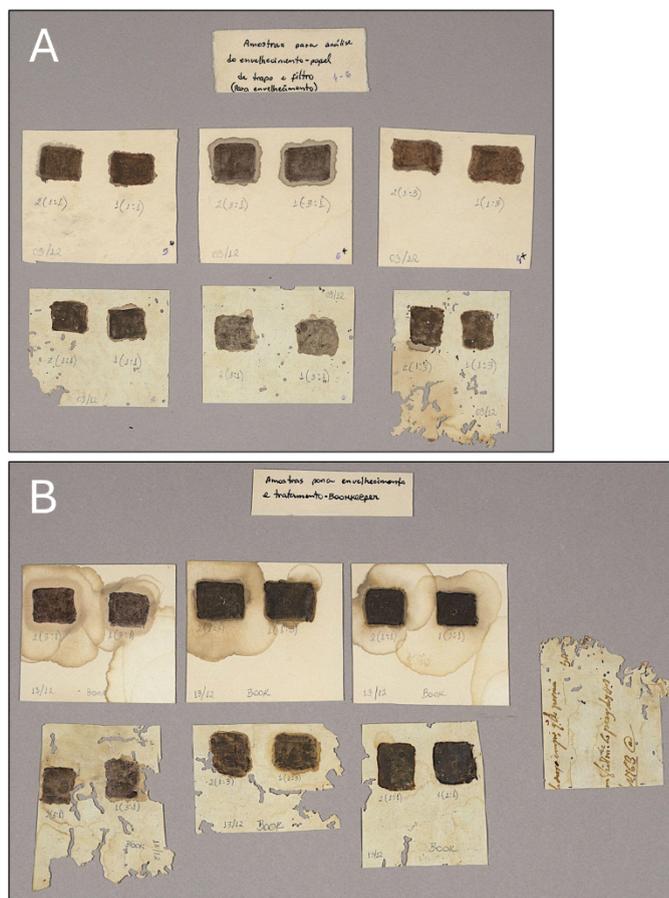
Um conjunto de amostras envelhecidas, contendo tinta ferrogálica, foi tratado com Bookkeeper® por aspersão. Para tanto, utilizou-se um borrifador de jato contínuo (cada jato contém uma densidade média de 1,078 mg/mL, como mensurado gravimetricamente). Considerando as diferentes áreas das amostras, foram aplicadas duas borrifadas por lado no caso dos protótipos em papel de trapo (RP) e quatro borrifadas por lado em cada protótipo em papel de filtro (FP)¹⁶. Assim, empregou-se volume suficiente para que as amostras ficassem encharcadas com o produto, como é orientado pelo fabricante (Preservation Technologies, L.P.). Após a aplicação do produto, os protótipos permaneceram sobre uma entretela e papel mata-borrão, em contato direto com a atmosfera (ar) para secagem e carbonatação. Para tanto, foram mantidos a temperatura ambiente (cerca de 25 ± 5 °C) e umidade relativa média de $60 \pm 10\%$ por 7 dias (cerca de 168 horas). Depois desse período, os protótipos tratados foram envelhecidos por mais 72 horas, nas mesmas condições relatadas anteriormente.

De modo imediato, alguns resultados visuais foram perceptíveis já uma hora após a aplicação e secagem do produto. Nas amostras tratadas com Bookkeeper®, foi observada a formação de uma camada esbranquiçada na superfície do suporte e, principalmente, das tintas

¹⁶ A diferença com relação à quantidade de borrifadas, deu-se pela diferença de gramatura e higroscopicidade dos suportes

- camada esta que apresentou redução considerável após o tempo de reação do produto (7 dias, 168 horas), como mostrado na Figura 12. O suporte demonstrou maior rigidez após novo envelhecimento e as tintas apresentaram uma redução dos halos formados. Apesar dos pontos positivos, ao realizar testes de pH, foram criadas manchas com linhas de maré (manchas d'água) bastante perceptíveis - como mencionado em alguns artigos citados no Capítulo 1. Outros pontos observados foram o aumento da capilaridade quando em contato com líquidos e certa sensibilização da tinta.

Figura 12 – Protótipos envelhecidos por 72 h não tratados e tratados com Bookkeeper®



Fonte: Sofia Nascimento, 2025.

(A) Protótipos de referências/controles envelhecidos e sem qualquer tratamento. (B) Protótipos envelhecidos de papel de filtro, papel de trapo e original contendo tinta ferrogálica após tratamento com Bookkeeper®. As amostras sem e com tratamento são amostras diferentes de um mesmo grupo.

Para análise dos resultados, considerou-se que apenas exames organolépticos seriam insuficientes para demonstrar a real capacidade de estabilização e os eventuais problemas apresentados pelos tratamentos. Desse modo, além das medições de pH dos suportes e das tintas realizadas ao longo do processo (visto que é uma metodologia prática para a identificação da presença de alcalinidade ou acidez em suportes celulósicos), foram realizadas medidas de parâmetros colorimétricos no espaço de cor CIELab, utilizando um colorímetro portátil (ColorMeter). A diferença imediata de coloração da tinta pode ser sutil e esta foi uma forma de estabelecer, por meio de valores, possíveis alterações cromáticas.

As medidas de parâmetros colorimétricos foram aferidas com o colorímetro digital e as diferenças de cor, expressas pelo ΔE , foram calculadas para as coordenadas L^* (luminosidade, de 0, escuro, a 100, claro), a^* (-verde/ +vermelho) e b^* (-azul/+amarelo) (SHARMA et al., 2005). A margem de erro do aparelho é em torno de 0.5 para mais ou para menos, sendo os valores de ΔE avaliados considerando os seguintes limites de tolerância (MOKRZYCKI; TATOL, 2011):

$\Delta E \geq 5$ indica que duas cores são percebidas como totalmente diferentes;

$5 \geq \Delta E \geq 3,5$ indica que há uma diferença de cor moderadamente perceptível;

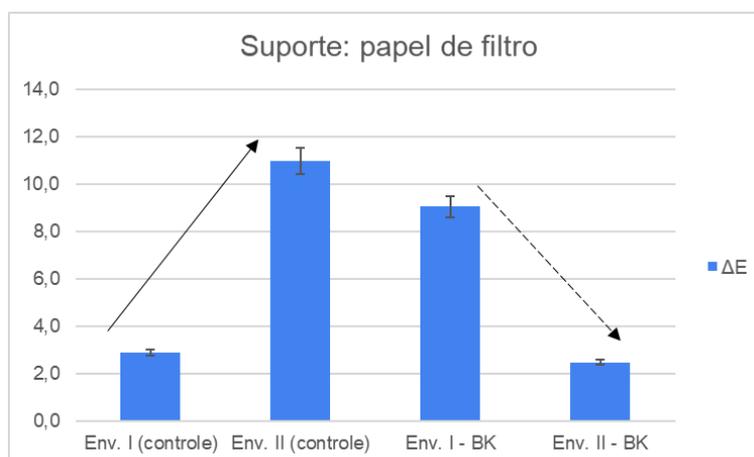
$\Delta E \leq 2$ indica que não há diferença de cor perceptível.

O envelhecimento por 72 h (env. I) e 144 h (env. II) causou mudanças de cor significativas nos suportes (papel de filtro e trapo), com variações negativas na luminosidade (L^*) que indicam que as amostras se tornaram mais escuras (Tabela 3). Quando o tratamento com BK foi aplicado no suporte envelhecido por 72 h, este também causou uma mudança de cor significativa ($\Delta E = 9$), mas a diferença de cor (ΔE) durante a segunda etapa do envelhecimento foi bem mais marcante para o suporte sem tratamento ($\Delta E = 11$) do que o suporte tratado com o BK ($\Delta E = 2,5$), como mostrado na Figura 13.

Tabela 3 – Valores de variação dos parâmetros colorimétricos para amostras tratadas envelhecidas tratadas ou não com Bookkeeper®

FP	Parâmetros colorimétricos			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Não env. (controle)	0,0	0,0	0,0	0,0
Env. I (controle)	-1,8	0,8	2,1	2,8
Env. II (controle)	-8,8	2,6	7,3	11,8
Env. I - BK	6,9	1,9	5,5	9,0

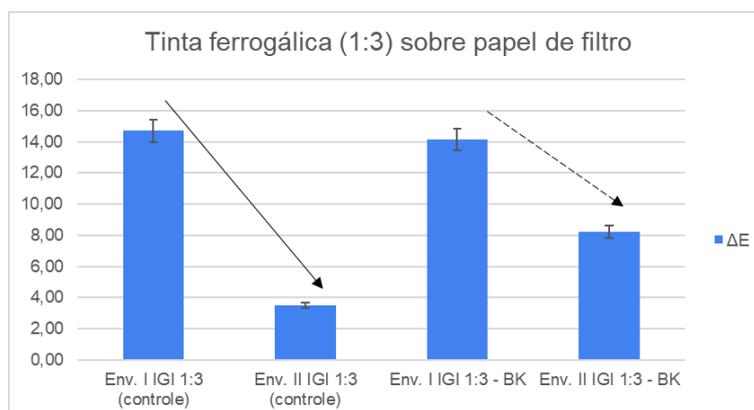
Figura 13 – Diferença de cor (ΔE) para o suporte após sucessivos envelhecimentos, com tratamento ou não com BK



A seta contínua indica que ΔE aumentou para o controle, enquanto a seta tracejada indica que o ΔE diminuiu para as amostras envelhecidas e tratadas com BK. Barras de erro são o desvio padrão gerado pelo Excel.

As tintas ferrogálicas, por sua vez, se caracterizam por ter uma tonalidade escura, que vai se tornando cada vez mais escura à medida em que “matura” (Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+}). Como mostrado na Figura 14, a tinta, na proporção de 1:3 de ácido tânico/ FeSO_4 , mudou mais de cor (ΔE) depois da segunda etapa do envelhecimento quando foi tratada com BK do que quando não recebeu qualquer tratamento. Não se sabe se isso pode significar que o BK colaborou para a transformação de íons de ferro, principalmente porque com os tratamentos e o envelhecimento, as amostras de tinta apresentaram manchas e migração.

Figura 14 – Diferença de cor (ΔE) para a tinta ferrogálica após sucessivos envelhecimentos, com tratamento ou não com BK



As setas contínua e tracejada indicam que ΔE diminuiu para o controle e para as amostras envelhecidas e tratadas com BK. Barras de erro são o desvio padrão gerado pelo Excel.

As amostras envelhecidas (env. I) e então tratadas com Bookkeeper® apresentaram, após 72 h da aplicação, um incremento significativo no pH (de 6-7 para 8-9 nos suportes e de 4-5 para 6-7 nas tintas ferrogálicas), como evidenciado na Tabela 4. Após 168 h da aplicação, as amostras tratadas com BK permaneceram neutras ou moderadamente alcalinas (pH até 9). Com o envelhecimento, contudo, o pH dos protótipos diminuiu, especialmente das tintas ferrogálicas, podendo chegar até 5. Qualitativamente, essa variação na alcalinidade das amostras tratadas também pode ser verificada através de análises por ATR-FTIR (Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier em modo de Refletância Total Atenuada).

Tabela 4 – Valores de pH superficial dos protótipos envelhecidos tratados com Bookkeeper®

Amostra	pH	pH	pH
	(env. I + tratamento com BK, após 72 h)*	(env. I + tratamento com BK, após 168 h)**	(env. II + tratamento com BK, após 240 h)***
Original	8-9	9	7-8
FP	9	9	8
FP IGI 1:3	7	6	5
FP IGI 1:1	7	7	5
FP IGI 3:1	7	6-7	7
RP	8-9	9	7-8

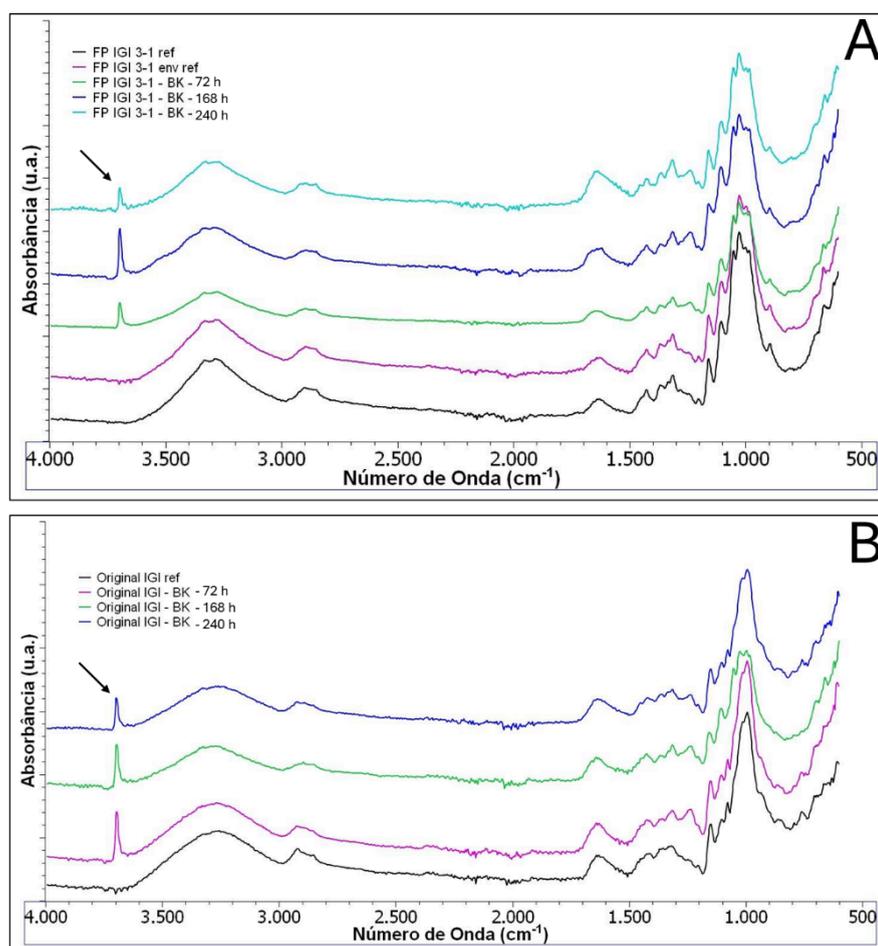
RP IGI 1:3	6-7	6	6
RP IGI 1:1	7	7	6
RP IGI 3:1	7	6	7

Fonte: Sofia Nascimento, 2025.

*A medida de pH foi realizada após 72 h da aplicação do BK. **A medida de pH foi realizada após 168 h da aplicação do BK. ***A medida de pH foi realizada após 168 h da aplicação do BK (nesse caso, as amostras haviam sido envelhecidas duas vezes).

O ATR-FTIR foi realizado com o aparelho Alpha II – Bruker, utilizando 24 scans por espectro, na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com uma resolução espacial de 4 cm^{-1} . As medições em absorvância foram realizadas para análise específica das alterações obtidas na banda intensa e estreita em cerca de 3700 cm^{-1} , atribuída à coordenação das vibrações de alongamento dos grupos O-H coordenados com íons Mg^{2+} (POLOVKA et al., 2006). Como mostrado na Figura 14, através da análise dos espectros de FTIR foi observado que a intensidade relativa dessa banda de absorção, inexistente nos protótipos de referência (controles envelhecidos e não envelhecidos de papel filtro contendo tinta ferrogálica; originais em papel de trapo contendo tinta ferrogálica), apareceu depois do tratamento com Bookkeeper® e aumentou decorridas 168 horas, devido à formação de reserva alcalina, isto é, a transformação de MgO em $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (POLOVKA et al., 2006). Depois do segundo envelhecimento (após 240 horas do tratamento), por sua vez, a intensidade relativa da banda em 3700 cm^{-1} diminuiu, o que pode indicar que parte do hidróxido de magnésio formado foi consumido para neutralizar espécies ácidas presentes no meio.

Figura 15 – Espectros de ATR-FTIR para protótipos envelhecidos tratados ou não com BK



Fonte: Sofia Nascimento, 2025.

(A) Espectros de absorção no infravermelho para tinta ferrogálica em papel de filtro. (B) Espectros de absorção no infravermelho para tinta ferrogálica em documento original. As setas indicam a banda em cerca de 3700 cm^{-1} .

3.5 Tratamento dos protótipos com Nanorestore Paper®

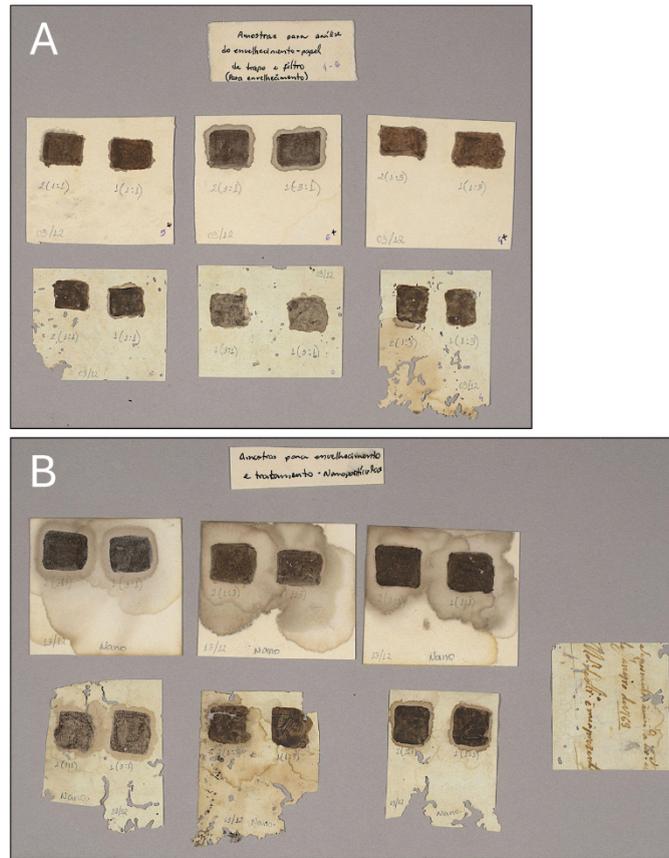
Outro conjunto de amostras foi tratado com Nanorestore Paper® Ethanol 3, por aspersão com borrifador de jato contínuo, sendo aplicadas duas borrifadas por lado (RP) e quatro borrifadas (FP) de cada amostra. Mantendo a concentração de produto indicada pelo próprio fabricante e observada em publicações de análise da eficiência do produto (POGGI et al., 2010; 2016), foi utilizada uma concentração inicial de 3 g/L. Nessa concentração, Baglioni et al. (2024) reportam uma razão de volume do produto para área do documento de 0,004 mL por cm^2 . Volume apropriado da dispersão (19 mL) para manter a mesma razão foi utilizado, mas este foi diluído em igual volume de etanol absoluto para permitir a utilização

do aspersor de jato contínuo (o volume total foi calculado para amostras de 46 cm² e 56 cm², frente e verso). Após a aplicação do produto, os protótipos permaneceram sobre entretela e papel mata-borrão em contato com a atmosfera (ar), para secagem e carbonatação. Para tanto, foram mantidos à temperatura ambiente (cerca de 25 ± 5 °C) e umidade relativa média de 60 ± 10% por 7 dias (cerca de 168 horas). Depois desse período, os protótipos tratados com NP, assim como BK, foram envelhecidos por mais 72 horas, nas mesmas condições relatadas anteriormente.

Os protótipos tratados com a dispersão de NP apresentaram algumas rupturas no suporte - especialmente no papel de trapo, já bastante envelhecido - e leve esbranquiçamento nas tintas em papel filtro, que permaneceu mesmo após o tempo de carbonatação (7 dias), como mostrado na Figura 15. Após novo envelhecimento (Env. II, total 144 h), foi observada, de forma mais evidente, a redução dos halos causados pela degradação da tinta. Um efeito inesperado, entretanto, foi a alta sensibilização da tinta, observada já na primeira medição de pH (72 h após a secagem completa). Esperava-se que, posteriormente à segunda etapa do envelhecimento tal efeito fosse reduzido, com a carbonatação das nanopartículas, o que não ocorreu.

Como mencionado anteriormente, o envelhecimento por 72 h (env. I) e 144 h (env. II) causou mudanças de cor em ambos os tipos de suporte analisados (papel de filtro e trapo), mas com efeitos menos pronunciados no caso do papel de trapo. Variações negativas na luminosidade (L^*) que indicam que as amostras se tornaram mais escuras, mas em uma escala menor do que no caso do papel de filtro (Tabela 5). Com a aplicação de NP, a variação nos parâmetros colorimétricos foi mais sutil. Quando o tratamento com NP foi aplicado no suporte envelhecido por 72 h, este causou uma mudança de cor quase imperceptível no papel de trapo ($\Delta E = 2,1$), e ΔE durante a segunda etapa do envelhecimento foi ainda menor para o suporte com tratamento de NP ($\Delta E = 1,4$) do que para o suporte não tratado ($\Delta E = 4,1$), como mostrado na Figura 16. Isso pode indicar que, para o papel de trapo, o tratamento com NP ajudou a mitigar as mudanças de cor, como escurecimento e amarelecimento.

Figura 16 – Protótipos envelhecidos por 72 h não tratados e tratados com Nanorestore Paper®



Fonte: Sofia Nascimento, 2025.

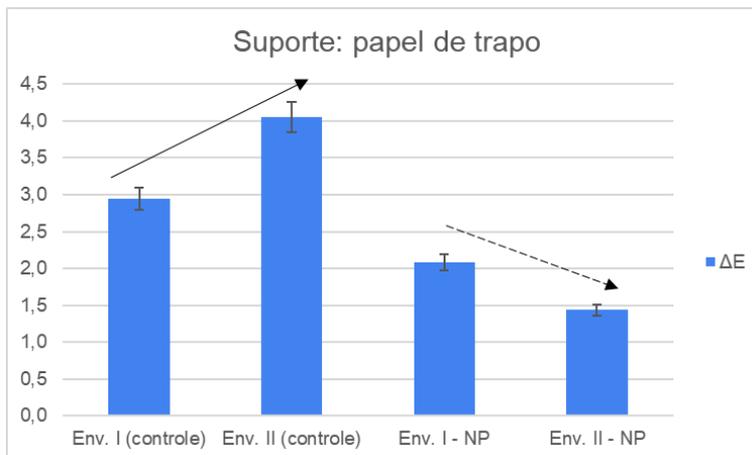
(A) Protótipos de referências/controles envelhecidos e sem qualquer tratamento. (B) Protótipos envelhecidos de papel de filtro, papel de trapo e original contendo tinta ferrogálica após tratamento com Nanorestore Paper®. As amostras sem e com tratamento são amostras diferentes de um mesmo grupo.

Tabela 5 – Valores de variação dos parâmetros colorimétricos para amostras envelhecidas tratadas ou não com Nanorestore Paper®

RP	Parâmetros colorimétricos			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Não env. (controle)	0,0	0,0	0,0	0,0
Env. I (controle)	-1,6	0,9	2,3	2,9
Env. II (controle)	-3,3	1,4	1,9	4,1
Env. I - NP	-0,5	-0,3	-2	2,1
Env. II - NP	0,6	0,7	1,1	1,5

Fonte: Camilla Camargos, 2025.

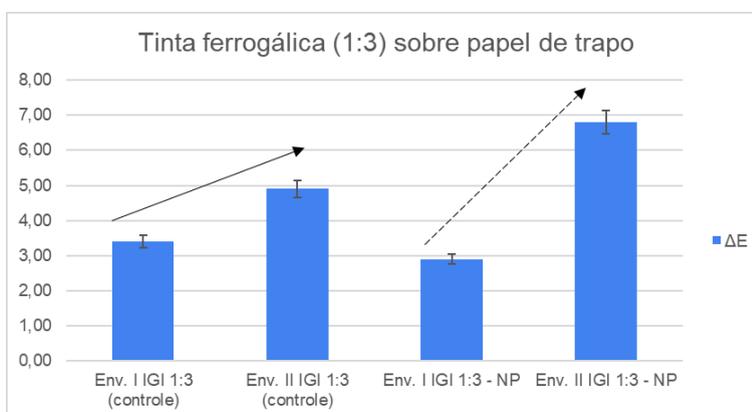
Figura 17 – Diferença de cor (ΔE) para o suporte após sucessivos envelhecimentos, com tratamento ou não com NP



A seta contínua indica que ΔE aumentou para o controle, enquanto a seta tracejada indica que o ΔE diminuiu para as amostras envelhecidas e tratadas com NP. Barras de erro são o desvio padrão gerado pelo Excel.

Como mostrado na Figura 18, a tinta ferrogálica, na proporção de 1:3 de ácido tânico/ FeSO_4 , mudou mais de cor (ΔE) depois com a segunda etapa do envelhecimento quando foi tratada com NP do que quando não recebeu qualquer tratamento. De todo modo, em ambos os casos ocorreu aumento na diferença de cor, possivelmente porque houve sensibilização da tinta ferrogálica nessas amostras.

Figura 18 – Diferença de cor (ΔE) para a tinta ferrogálica após sucessivos envelhecimentos, com tratamento ou não com NP



As setas contínua e tracejada indicam que ΔE aumentou para o controle e para as amostras envelhecidas e tratadas com NP. Barras de erro são o desvio padrão gerado pelo Excel.

Outro ponto importante de destacar são os valores obtidos nas medições de pH posteriores ao tratamento com NP (Tabela 6). Para os suportes, o pH subiu de 5-6 para 9-10, diminuindo progressivamente após a carbonatação por 1 semana (chegando a 7-8) e, então, alcançando a neutralidade após a segunda etapa do envelhecimento acelerado (env. II) (6-7). No caso das tintas ferrogálicas, por sua vez, a variação do pH foi mais diversa, ficando entre muito ácido (3) a levemente ácido (4-6) após 72 horas da aplicação e, ao final de todo o envelhecimento, estabilizando-se em levemente ácido (pH 4-6). Isto pode ser um indício de que o efeito de estabilização ocorreria de forma mais gradual, a longo prazo, pela ação contínua das nanopartículas depositadas no interior das fibras do suporte.

Tabela 6 – Valores de pH superficial dos protótipos envelhecidos tratados com Nanorestore Paper®

Amostra	pH (env. I + tratamento com NP, após 72 h)*	pH (env. I + tratamento com NP, após 168 h)**	pH (env. II + tratamento com NP, após 240 h)***
Original	9	8	6-7
FP	9	7	7
FP IGI 1:3	3	5-6	4
FP IGI 1:1	3	6-7	4
FP IGI 3:1	6	6	6
RP	9-10	8	6
RP IGI 1:3	3	4	4
RP IGI 1:1	4	4	4
RP IGI 3:1	6	5-6	5

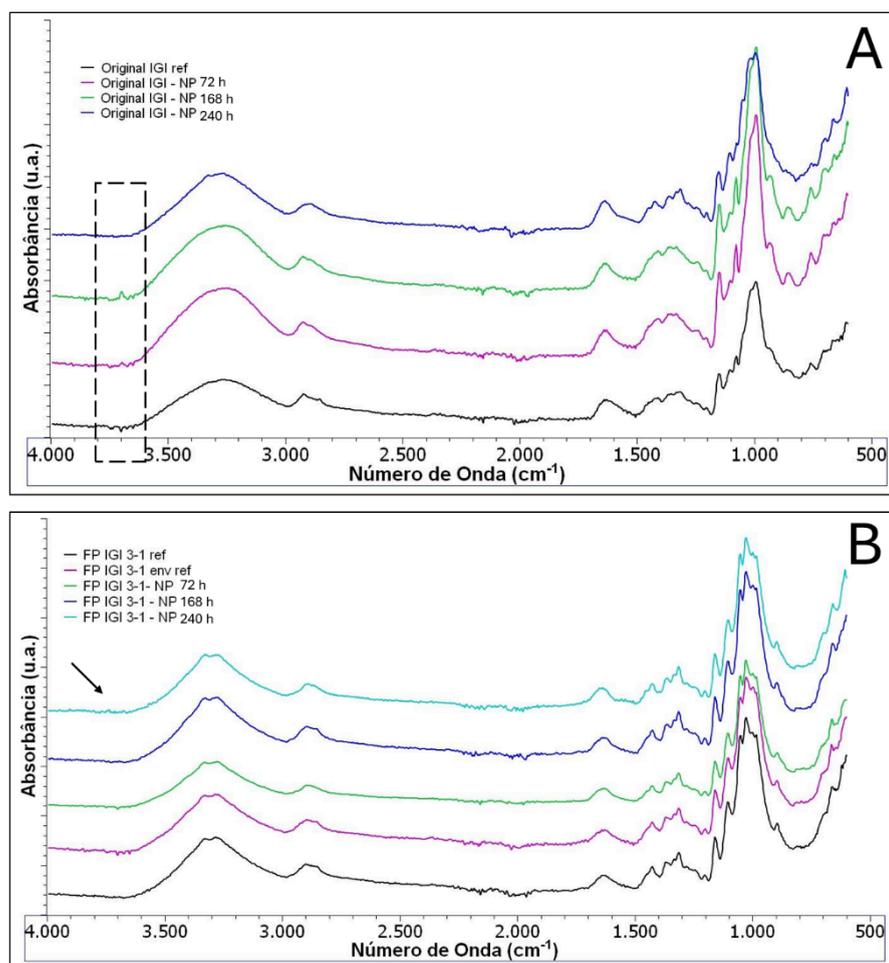
Fonte: Sofia Nascimento, 2025.

*A medida de pH foi realizada após 72 h da aplicação do BK. **A medida de pH foi realizada após 168 h da aplicação do BK. ***A medida de pH foi realizada após 168 h da aplicação do BK (nesse caso, as amostras haviam sido envelhecidas duas vezes).

Assim como feito para o Bookkeeper®, a análise por ATR-FTIR corroborou com os resultados medidos para o pH. A existência de uma banda muito sutil em cerca de 3650-3700

cm^{-1} , atribuída ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (banda de estiramento O-H) (BAGLIONI et al., 2024), visualizável na Figura 18A, mas não na Figura 18B, não é mais identificada após o envelhecimento acelerado completo. Isso indica que o hidróxido de cálcio foi totalmente convertido em carbonato de cálcio, CaCO_3 , devido à reação com dióxido de carbono, CO_2 , presente no ambiente.

Figura 19 – Espectros de ATR-FTIR para protótipos envelhecidos tratados ou não com NP



Fonte: Sofia Nascimento, 2025.

(A) Espectros de absorção no infravermelho para tinta ferrogálica em documento original (em papel de trapo). (B) Espectros de absorção no infravermelho para tinta ferrogálica em papel de trapo. O retângulo e a seta indicam a banda sutil em cerca de 3700 cm^{-1} .

3.6 Nanorestore Paper® ou Bookkeeper®: qual escolher?

Ao decidir entre os produtos Nanorestore Paper® (NP) e Bookkeeper® (BK) para a estabilização de documentos gráficos contendo tinta ferrogálica, como é o caso do código “O Discurso Histórico...”, é fundamental considerar as especificidades dos materiais tratados e os objetivos do tratamento que se pretende realizar. Ambos os produtos têm características e limitações distintas, como demonstrado no estudo de aplicação apresentado neste trabalho de conclusão de curso, utilizando protótipos envelhecidos aceleradamente.

Sobre a aplicabilidade, ambos os tratamentos podem ser feitos por aspersão, de maneira consideravelmente fácil. O tratamento com BK foi realizado com densidade de 1,078 mg/mL (a concentração do produto não é informada no frasco), suficiente para encharcar as amostras, que secam rapidamente. É importante garantir que o suporte não esteja úmido, pois isso compromete a aplicação e gera manchas. O NP foi aplicado por aspersão utilizando uma dispersão de 3 g/L (concentração indicada pelo fabricante), a qual pode ser facilmente diluída em etanol absoluto. O NP poderia ser aplicado com pincel, mas o BK dificilmente poderia ser aplicado desta forma, pois o veículo de perfluorocarbono é extremamente volátil. Ambos os procedimentos são viáveis em laboratórios com recursos suficientes, mas a fácil diluição do NP em etanol pode ser mais uma alternativa viável para tratar tintas e suportes mais sensíveis à umidade e em menores concentrações.

O tratamento com BK gerou uma camada esbranquiçada na superfície do suporte e das tintas, reduzida após 7 dias de carbonatação. Observou-se maior rigidez nos suportes tratados, mas também manchas de água devido à capilaridade aumentada e à sensibilização das tintas. Amostras tratadas com NP também apresentaram esbranquiçamento residual nas tintas e rupturas em papéis mais fragilizados (como papel de trapo). A redução dos halos nas tintas foi mais pronunciada, mas houve alta sensibilização das tintas, que permaneceu mesmo após novo envelhecimento e carbonatação. Coerentemente, após o tratamento com Bookkeeper®, o suporte apresentou um aumento significativo na diferença de cor (ΔE), especialmente após a primeira etapa do envelhecimento. Contudo, o envelhecimento subsequente resultou em menor alteração para amostras tratadas em comparação aos controles. As alterações cromáticas foram mais sutis no papel de trapo tratado com NP. Após o tratamento, a diferença de cor foi quase imperceptível e permaneceu não significativa mesmo após a segunda etapa do envelhecimento.

Quanto ao pH, um ponto de preocupação levantado por Cremonesi (2023), o BK promoveu aumento significativo do pH nos suportes e tintas testados, com valores de pH iniciais ácidos passando para neutros ou moderadamente alcalinos. Contudo, o pH reduziu após novo envelhecimento, especialmente nas tintas ferrogálicas, atingindo pH 5. O NP também elevou o pH inicial, mas com alterações menos drásticas e maior estabilidade ao longo do envelhecimento.

Outro aspecto que merece destaque é a viabilidade financeira da execução de cada um dos tratamentos. O “Discurso Histórico...” foi produzido em formato A5 (21x15 cm) contando com 240 fólios e tendo uma gramatura média de 75 g/m². A área total dos fólios do livro, considerando-os frente e verso, é de cerca de 15,12 m². De acordo com Baglioni et al. (2024), 1 L de dispersão de Nanorestore Paper® a 3 g/L pode ser usado para a neutralização de 24 m² de papel com pH inicial de 5 e gramatura de 80 g/m²; ou, ainda, 1 L de dispersão a 3 g/L pode ser usado para a neutralização de 16 m² de papel com pH inicial de 4 e gramatura de 100 g/m². Ainda, os autores indicam que uma área de 80 cm² com uma gramatura de 75 g/m² poderia ser desacidificada com 0,33 mL de NP. Considerando o códice do “Discurso Histórico...”, para o tratamento (frente e verso) com uma concentração de 3 g/L da dispersão de NP seria necessário, aproximadamente 1 L de produto, que é comercializado exatamente na proporção e quantidade necessárias, custando €98 (cerca de R\$608,00). O cálculo do Bookkeeper®, um pouco menos preciso por não serem fornecidas informações sobre a concentração no frasco, indica a necessidade de, aproximadamente, duas embalagens de 900 g do produto. Cada embalagem tem um custo de aproximadamente R\$1.600,00, resultando em um valor total de R\$3.200,00.

CONCLUSÃO

Após a realização dos testes em protótipos e a extensa análise dos resultados, conclui-se que ambos os produtos avaliados – Nanorestore Paper® (NP) e Bookkeeper® (BK) – apresentam efeitos positivos na estabilização química do suporte celulósico e das tintas ferrogálicas, foco central deste estudo. Contudo, cada produto possui limitações e potenciais impactos negativos que podem comprometer a apreciação estética ou a estabilidade material dependendo do objeto tratado. Pensando que a área da conservação-restauração tem um compromisso com o valor material, histórico e mesmo estético das obras, a estabilização química não pode ser considerada, por si só, como resultado determinante para a aplicabilidade de qualquer tratamento. Desse modo, faz-se necessária análise cuidadosa e coletiva das vantagens e desvantagens de cada produto.

É importante enfatizar que os protótipos utilizados nos ensaios de envelhecimento e aplicação não correspondem ao documento original. Apesar de simularem condições semelhantes, os resultados obtidos oferecem apenas indícios do comportamento esperado em um tratamento real, mesmo no caso do original em papel de trapo contendo tinta ferrogálica que também foi avaliado. Isso destaca a necessidade de uma abordagem crítica e criteriosa na transposição dos dados experimentais à realidade prática.

Pensando exclusivamente no “Discurso Histórico...”, objeto que deu origem a toda esta pesquisa, apesar de este documento apresentar contínua degradação da tinta ferrogálica em virtude de sua vulnerabilidade intrínseca, seu estado de conservação atual não justificaria, a princípio, um tratamento imediato. Após intervenção de restauração realizada em 2017, verificou-se pH entre 6-7 (em diferentes áreas dos fôlios) e ausência de corrosão significativa. grandes pontos de corrosão do suporte pela tinta, pouco foi o avanço observado na degradação do objeto. Além disso, os custos estimados para ambos os tratamentos, ainda que mais viáveis para o NP, sugerem a necessidade de uma avaliação conjunta com a instituição de guarda, o Arquivo Público Mineiro, para determinar a viabilidade técnica e econômica de uma intervenção futura.

Caso opte-se por uma intervenção, considerando que o códice, cuja encadernação e costura são íntegras, a alternativa mais viável seria por métodos não-aquosos, como discutido neste trabalho de conclusão de curso. Especificamente, o Bookkeeper® pode ser mais indicado para situações que demandam a geração de uma reserva alcalina maior e imediata,

embora seu uso possa implicar em maior risco de alterações visuais e mecânicas, como manchas, maior esbranquiçamento e aumento de rigidez. O Nanorestore Paper®, por sua vez, seria preferível para materiais mais sensíveis, como é o caso do “Discurso Histórico...”, resultando em alterações cromáticas possivelmente mais sutis e maior estabilidade de pH, apesar dos riscos de sensibilizar tintas e fragilizar papéis muito degradados, o que não seria o caso do documento em questão.

Ambos os métodos analisados, avaliados e discutidos neste trabalho possuem benefícios potenciais, mas exigem que seja feito um exame cuidadoso e criterioso da sua aplicação em casos concretos, antes que tratamentos de conservação-restauração sejam executados.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, Bárbara Sanches; CAMARGOS, Camilla Henriques Maia de; ALMADA, Márcia. Implicações do uso de diferentes concentrações de sulfato de ferro sobre as características colorimétricas da tinta ferrogálica. **Caderno de resumos digital Hub Brasil - Congresso IIC Lima 2024**. Belo Horizonte, MG, p. 46, set. 2024. DOI: 10.5281/zenodo.13733388.

ALMADA, M.; MONTEIRO, R. B. O. Discurso e a notícia: manuscritos sobre a revolta de 1720 atribuídos a Pedro Miguel de Almeida, 3º conde de Assumar. **Revista Tempo**, v. 25, 2019.

ANDRADE, H. F. C. **Relatório prático de projeto de iniciação científica: Restauração e desacidificação de obras de arte e documentos em papel através do uso de nanopartículas de hidróxidos de cálcio e magnésio**. 2013 - UFMG, Belo Horizonte, 2013.

BARROW, W. J. Inks. In: BAKER, J.; SOROKA, M. C. **Library conservation: preservation in perspective**. Stroudsburg: Dowden, Hutchinson & Ross, 1978. p. 25-35.

BARROW, W. J. Research Lab. **Permanence/durability of the book-VII: physical and chemical properties of book papers, 1507-1949**. Richmond, VA: [s.n.], 1974.

BAGLIONI, P.; CHELAZZI, D.; GIORGI, R.; POGGI, G. A reply to ‘A note of caution on the use of calcium nanoparticle dispersions as deacidifying agents’. **Studies in Conservation**, v. 69, n. 7, p. 477–483, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00393630.2023.2260631>. Acesso em: 27 jan. 2025.

CAMARGOS, C. H. M.; POGGI, G.; CHELAZZI, D.; BAGLIONI, P.; REZENDE, C. A. Strategies to mitigate the synergistic effects of moist-heat aging on TEMPO-oxidized nanocellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 200, p. 109943, 2022.

CAMARGOS, C. H. M.; REZENDE, C. A. Antisolvent versus ultrasonication: Bottom-up and top-down approaches to produce lignin nanoparticles (LNPs) with tailored properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 647-660, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.094>. Acesso em: 27 jan. 2025.

CLAVAÍN, J. T. **La restauración en libros y documentos: técnicas de intervención**. 2009. Ollero y Ramos Editores. ISBN: 978-84-7895-257-1.

CREMONESI, P. A note of caution on the use of calcium nanoparticle dispersions as deacidifying agents. **Studies in Conservation**, v. 68, p. 128-135, 2023.

DÍAZ HIDALGO, R. J.; CÓRDOBA, R.; NABAIS, P. et al. New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions. **Heritage Science**, v. 6, p. 63, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0228-8>. Acesso em: 27 jan. 2025.

EUSMAN, E. **Iron gall ink**. 1998. Disponível em: <https://irongallink.org/iron-gall-ink-chemistry.html>. Acesso em: 17 jan. 2025.

FIGUEIREDO JUNIOR, J. C. D'Ars. **Química aplicada à conservação e restauração**. 1. ed. São Paulo: São Jerônimo, 2012.

GIORGI, R.; CHELAZZI, D.; BAGLIONI, P. Nanoparticles of calcium hydroxide for wood conservation. The deacidification of the Vasa warship. **Langmuir**, v. 21, n. 23, p. 10743-10748, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la0506731>. Acesso em: 27 jan. 2025.

GIORGI, R.; DEI, L.; BAGLIONI, P. A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol. **Studies in Conservation**, v. 45, n. 3, p. 154-161, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.3.154> . Acesso em: 27 jan. 2025.

GIORGI, R.; DEI, L.; CECCATO, M.; SCHETTINO, C.; BAGLIONI, P. Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification. **Langmuir**, v. 18, p. 8198-8203, 2002.

HEY, M. The washing and aqueous deacidification of paper. **The Paper Conservator**, v. 4, n. 1, p. 66–80, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03094227.1979.9638520>. Acesso em: 27 jan. 2025.

LAVALL, P. V. M. **Conservação curativa e preservação de vestígios históricos: tratamento do manuscrito - Discurso histórico e político sobre a sublevação que nas Minas houve no ano de 1720**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Conservação e Restauração) – Escola de Belas Artes, UFMG, Belo Horizonte, 2017.

MALEŠIČ, J. et al. Nano calcium carbonate versus nano calcium hydroxide in alcohols as a deacidification medium for lignocellulosic paper. **Heritage Science**, v. 7, p. 50, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0294-6>. Acesso em: 27 jan. 2025.

MALEŠIČ, J.; MARINŠEK, M.; KRALJ CIGIĆ, I. Evaluation of Bookkeeper mass deacidification based on historical book papers. **Cellulose**, v. 29, p. 6889-6905, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04681-9>. Acesso em: 27 jan. 2025.

MELLO, M. J.; OTERO, V.; NABAIS, P. et al. Iron-gall inks: a review of their degradation mechanisms and conservation treatments. **Heritage Science**, v. 10, p. 145, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00779-2>. Acesso em: 27 jan. 2025.

MOKRZYCKI, W. S.; TATOL, M. Colour difference ΔE : a survey. **Machinery Graphics and Vision**, v. 20, p. 383-411, 2011.

NEEVEL, J. G. Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks. **Restaurator**, v. 16, p. 143-160, 1995.

ODOR, A. C. **Las tintas ferrogálicas: su historia, deterioro y estabilización**. 2013. Tese (Licenciatura em Restauração de Bens Móveis) – Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”, Instituto Nacional de Antropología e Historia, Cidade do México.

POGGI, G.; BAGLIONI, P.; GIORGI, R. Alkaline earth hydroxide nanoparticles for the inhibition of metal gall ink corrosion. **Restaurator**, v. 32, p. 247-273, 2011.

POGGI, G.; CHELAZZI, D.; GIORGI, R.; TOCCAFONDI, N.; BAGLIONI, P. Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of iron-gall ink corrosion of paper. **Langmuir**, v. 26, n. 24, p. 19084-19090, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la1030944>. Acesso em: 27 jan. 2025.

POGGI, G.; GIORGI, R.; TOCCAFONDI, N.; KATZUR, N. V.; BAGLIONI, P. Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of iron-gall ink corrosion of paper. **Langmuir**, v. 26, n. 24, p. 19084-19090, 2010.

POGGI, G.; SISTACH, M. C.; MARIN, E.; GARCIA, J. F.; GIORGI, R.; BAGLIONI, P. Calcium hydroxide nanoparticles in hydroalcoholic gelatin solutions (GeolNan) for the

deacidification and strengthening of papers containing iron-gall ink. **Journal of Cultural Heritage**, v. 18, p. 250-257, 2016.

POLOVKA, Martin; POLOVKOVÁ, Júlia; VIZÁROVÁ, Katarína; KIRSCHNEROVÁ, Soňa; BIELIKOVÁ, Lenka; VRŠKA, Milan. The application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process. **Vibrational Spectroscopy**, v. 41, n. 1, p. 112-117, 2006. DOI: 10.1016/j.vibspec.2006.01.010.

RUSSICK, S.; AZMAN, A. Experimentation on alternative uses of Bookkeeper. **The Book and Paper Group Annual**, v. 29, p. 139-142, 2010.

SEQUEIRA, S.; CASANOVA, C.; CABRITA, E. J. Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropanol. **Journal of Cultural Heritage**, v. 7, n. 4, p. 264-272, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.004>. Acesso em: 27 jan. 2025.

SHARMA, G.; WU, W.; DALAL, E. N. The CIEDE2000 color-difference formula: implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 21, n. 8, p. 1425-1435, 2004.

VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWETTINCK, K. Exudate gums: occurrence, production, and applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, n. 1, p. 10-21, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1354-z>. Acesso em: 27 jan. 2025.

WILSON, W. K.; MCKIEL, M. C.; GEAR, J. L.; MACCLAREN, R. H. Preparation of solutions of magnesium bicarbonate for deacidification. **The American Archivist**, v. 41, n. 1, p. 67-70, 1978