



**Valéria Soares e Silva**

*Bacharel em Biblioteconomia*

**Tintas ferrogálicas: contributos para a sua  
caracterização e estabilização no espólio dos  
Dembois - caixa 09**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro  
Especialização em documentos Gráficos

Orientadora: Doutora Maria João Seixas de Melo, Professora  
Associada FCT/UNL  
Co-orientadoras: Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova,  
Professora auxiliar convidada, FCT/UNL  
Mestre Dra. Paula Nabais

Juri:  
Presidente: Professor Doutor Fernando Pina  
Arguente: Doutora Silvia Sequeira  
Vogais: Doutora Maria da Conceição Lopes Casanova



**Janeiro 2017**

# **Tintas ferrogálhicas: contributos para a sua caracterização e estabilização no espólio dos Dembos - caixa 09**

©Valeria Soares e Silva, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## **Agradecimentos**

A UNL - FCT - Departamento de Conservação e Restauro

A UEPB – Coordenadoria de Bibliotecas

Agradeço a minha orientadora Maria João Melo, pela paciência, cuidado, dedicação e disponibilidade com que me orientou durante todo o percurso não só dessa dissertação mas de todo o curso, foi um prazer beber um pouco de tanto conhecimento, para mim um dos maiores privilégios.

A professora Conceição Casanova, pela orientação nos textos e pertinentes observações.

A Dra. Paula Nabais pela ajuda nos momentos em que eu não entendia nada.

A Dra. Laura Moura, pela dedicação, paciência, cuidado, competência, conhecimento e disponibilidade para partilhar.

A prof. Marcia Vilarigues pela ajuda com as análises de EDXRF.

A Doutora Ana Cannas, e a toda equipe do AHU, que me receberam maravilhosamente durante meu estágio.

A Ana Maria Martins, o anjo de todos nós na nossa vida pessoal e acadêmica, ao Doutor Miguel Silva o anjo que nos acompanha no frio laboratório científico, pela enorme ajuda, aos dois obrigado pelo incentivo e alegria.

A minha melhor e mais linda malta, não poderia ter tido melhor, Fernanda pelas longas conversas, Milton pelos longos abraços, Carla pelos longos sorrisos e alegria, Daniel pela calma e disponibilidade principalmente nos momentos finais, Filipe pelo enorme conhecimento, Sarah pela leveza, um prazer ter vocês na minha vida, grata pela força e pelo incentivo da melhor turma de sempre.

Aos amigos de longe, Camile Andrade e Vanessa Lenier por me ajudarem com a difícil logística que representa estar do outro lado do oceano.

A Juliana Buse, incentivo desde sempre muito grata por sua força.

A Amanda Pinto, pela ajuda, incentivo e por me fazer dar as melhores risadas nos piores e melhores momentos.

Aos amigos na vida e na fé, Miguel Fung, e as mulheres Alice Ligeiro, Sandra Silva, e Maria João Matos, onde tudo é força e entendimento ordem no meio do caos.

A Marcela Porfirio por estar comigo, mesmo longe todos os dias, nas melhores e piores horas.

A Gonçalo Marques, Filomena Marques, e Hugo Cunha, por cuidarem de mim, pelas pequenas (e grandes) e diárias delicadezas, por estarem comigo nos últimos e mais complicados momentos, vocês não fazem ideia da força que foram pra mim, muito obrigada.

A Mike Santos, que sempre despertou o melhor em mim, que sempre me inspira, força da natureza, A Betty Teixeira que cuidou de mim e das minhas filhas, minha mais presente amiga, por quem tenho grande respeito, A Sílvia Cavaleiro pela alegria e deliciosa loucura, meus filhos adotados onde tudo é arte, lindeza e leveza.

Aos amigos de uma vida Zé Romulo, com quem eu tenho a mais linda parceria e meu eterno incentivador, A Eloiza minha amiga de uma vida sempre presente, a Ronaldo meu filho e amigo.

Aos meus pais motivo pra eu estar aqui, e meu orgulho.

As minhas filhas, razão de tudo e para quem tudo é.

## Resumo

A documentação do Arquivo dos Dembos é um importante acervo que marca a entrada de uma determinada região de Angola, em África, chamada Dembos no mundo da escrita. Foi escolhida a caixa 09 de sua organização atual, datados de 1720 a 1926, e albergados no Arquivo Histórico Ultramarino – AHU, como objeto de estudo desta dissertação de mestrado. Apresentamos aqui o resultado da caracterização das tintas de escrita de todos os documentos da caixa 09, a intervenção de conservação e restauro de 4 documentos e ainda a proposta de conservação preventiva para o conjunto dos documentos. Inicialmente foi realizado um diagnóstico completo sobre o estado de conservação e em seguida a partir de uma abordagem multi analítica, foi realizada a análise molecular das tintas por microEDXRF, Raman e colorimetria permitindo assim a sua adequada caracterização. Após as análises foi escolhido um método de intervenção baseado na estabilização da tinta ferrogálica, principal fator de deterioração das tintas de escrita nos documentos. A escolha do tratamento de estabilização das tintas que foi realizado, foi feita a partir de uma pesquisa bibliográfica, onde analisamos os prós e os contras dos tratamentos correntes e que serão apresentadas neste trabalho. Um dos objetivos principais das análises foi tentarmos identificar se haviam sido utilizados nas tintas algum material diferente do que encontramos em tintas europeias; não conseguimos, no entanto, identificar nenhum traço específico, mas a pesquisa nos permitiu chegar a conclusões importantes acerca do estado de conservação das tintas e de sua tipologia. Para além disso a pesquisa bibliográfica nos permitiu uma atualização no que diz respeito a estrutura das tintas ferrogálicas bem como dos seus tratamentos.

**Palavras chaves:** Dembos, Tintas ferrogálicas, Tintas ferrogálicas, Estabilização de tinta ferrogálica, Fitato de cálcio.

## **Abstract**

The Dembos Archive, located in a region of the same namesake in Angola, is an important collection marking that area's entrance in the world of writing. The Box 09 of their current organization contains documents dating from 1720 to 1926 and is currently stored in the Arquivo Histórico Ultramarino (AHU), Portugal. These documents were chosen as the object of study for this master's dissertation. This work presents the characterization and results of the writing inks found in all of the Box 09 documents; as well as the conservation and restoration treatments of 4 selected documents and a proposal for a preventive conservation plan for all of Box 09. The project began with a complete diagnosis on the state of conservation of each document, which was then followed by their analytical characterization using various analytical techniques such as: micro-EDXRF, Raman, colorimetry. Once characterized, a method of intervention was chosen based on the stability of the iron gall ink, which shows to be the main deterioration factor of the writing inks present in the documents. The choice of the stabilization treatment of the inks was carried out based on bibliographical research, assessing the pros and cons of the current treatments all of which will be presented in this work. One of the main objectives of the analyses was to try to identify whether some material used were different from those found in European writing; however, no specific features were found. Nonetheless the research done for this project has revealed important conclusions about the state of conservation of the inks and their typology. In addition, the bibliographic research allowed us an update regarding the structure of the iron gall inks as well as their treatments.

**Key words:** Dembos, Iron gall inks, Iron gall ink stabilization, Calcium phytate.

## INDICE

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Contextualização histórica do arquivo dos Dembos. ....	1
1.2 A caixa 09 do Arquivo dos Dembos .....	3
1.4 Caracterização espectroscópica de uma tinta ferrogálica.....	6
1.6 Tratamentos de estabilização das tintas ferrogálicas .....	10
2. CARACTERIZAÇÃO MATERIAL E DIAGNÓSTICO. ....	13
2.1 Diagnóstico do estado de conservação dos documentos .....	13
2.2 Caracterização molecular das tintas de escrita .....	16
2.2.1 Análise por microEDXRF .....	16
3 CONSERVAÇÃO E RESTAURO .....	20
3.1 Proposta de intervenção .....	20
3.2 Estabilização das tintas com Fitato de Cálcio .....	21
3.3 Proposta de preservação.....	26
4. CONCLUSÕES FINAIS .....	27
Referências .....	29
ANEXO I - ESPECTROS DE RAMAN.....	32
ANEXO II – ESPECTROS microEDXRF .....	40
ANEXO III- MATERIAIS E METODOS .....	42
ANEXO IV- REGISTRO FOTOGRAFICO DOS DOCUMENTOS DA CAIXA 09, COM A INDICAÇÃO DE SEUS PONTOS DE ANÁLISE. ....	49
ANEXO V – IMAGENS DOS DOCS RESTAURADOS ANTES E DEPOIS.....	59
ANEXO VI – PRÉ TESTES DOS DOCUMENTOS ESCOLHIDOS PARA ANÁLISE. .....	60
ANEXO VII – TIPOLOGIA DOS DOCUMENTOS .....	61
ANEXO – IX -DADOS DE EDXRF DA RAZÃO PAPEL / TINTA DE TODOS OS ELEMENTOS. ....	64

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1- Mapa antigo da região dos Dembos (1907). [1].....	1
Figura 2- Dembo (autoridade) do Dembo Caculo Cachenda .....	1
Figura 3 - Esquema de obtenção de uma tinta ferrogálica.....	4
Figura 4 – Esquema da família dos polifenóis e estrutura do Galhotanino e de Procianidina Adaptado do esquema da Dra.Natércia Teixeira.....	5
Figura 5 - Estrutura da tinta ferrogálica proposta por Ponce. <i>et al</i> Adaptado de	
Figura 6- Esquema da tinta ferrogálica proposto por Krekel.....	6
Figura 7 – Espectro Raman – ácido galhico a pH 3 em solução aquosa	
Figura 8 - Raman 782 nm - complexo formado com sulfato de Fe e a) ácido tânico b) noz de galha c) ácido gálico. Lee A. S., et al. (2006).....	7
Figura 9- Conversão da intensidade média dos danos presentes num documento avulso ou livro em designações de condição – “muito bom” (MB), “bom” (B), “razoável” (R), “deteriorado” (D), ou “muito deteriorado” (MD) – e níveis de acessibilidade: “geral”, assinalado a verde; “reservado”, a amarelo; e “inacessível”, a vermelho.[4].....	14
Figura 10 -Ferramenta para avaliação de ‘dano’ – separador “Caracterização “ identificando estado de conservação e acessibilidade.[4].....	15
Figura 11-- Gráficos de grau de acessibilidade e grau de deterioração- baseado nos dados da tabela de avaliação de danos. Geral: 195 docs. Inacessível: 8 docs. Reservado: 1 doc. / Bom: 153 docs. Razoável: 45 docs. Deteriorado: 6 docs.....	16
Figura 12 - Espectro A) Doc 022 indicando Cu; B)Doc 094 indicando Cr C) Doc. 064 papel linha preta, tinta linha cinza.....	18
Figura 13 - Figura 13 - Espectro Raman do padrões de tinta ferrogálica A) agFe ; B) ngFe ; C) doc. 22 original ; D) suporte em papel de filtro (cinzento), $\lambda_{exc} = 785$ .....	19
Figura 14- Espectro Raman da referência tinta negro de marfim com bandas em 1343 e 1592 $cm^{-1}$ (esquerda) e da tinta do doc 64 (direita), $\lambda_{exc} = 633$ nm.....	21
Figura 15 - Carimbo verificado em quase a totalidade dos documentos da cx. 09.....	22
Figura 16 - Doc.027 – Cx . 09 – Higienização a seco.....	23
Figura 17- Suporte para manuseamento do documento durante o tratamento.....	23
Figura 18 - a ) umidificação por umidificador ultrasônico b) umidificação por pulverização.....	24
Figura 19 -1 °Banho- com água corrente filtrada.....	24
Figura 20- 2º Banho – A) Fitato de cálcio; B) Monitoramento do pH; C) Verificação de saturação da água.....	25
Figura 21-3º Banho - Bicarbonato de cálcio – .....	25
Figura 22-Aplicação de gelatina.....	25
Figura 23- Consolidação com papel japonês e gelatina.....	26
Figura 24- Planificação e secagem do documento.....	26
Figura 27- Consolidação com Krucel gel.....	27
Fig A.1. Padrão 1 Espectro Raman $\lambda_{exc} = 785$ nm Padrão 2 espectro Raman (direita), $\lambda_{exc} = 785$ nm.....	32
Fig A.2. Padrão tinta negro de marfim Espectro Raman $\lambda_{exc} = 633$ nm papel de filtro espectro Raman (direita), $\lambda_{exc} = 785$ nm.....	32
Fig A.3. Doc 029 Espectro Raman , $\lambda_{exc} = 785$ nm (Esq.) e $\lambda_{exc} = 633$ (direita).....	33

Fig A.4. Doc 057 Espectro Raman , $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ (Esq.) e $\lambda_{exc} = 633$ (direita).....	33
Fig A.5. Doc 070 Espectro Raman , $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ (Esq.) e $\lambda_{exc} = 633$ (direita).....	33
Fig A.6. Doc 114 Espectro Raman , $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ (Esq.) e $\lambda_{exc} = 633$ (direita).....	34
Fig A.7. Doc 163 Espectro Raman , $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ (Esq.) e $\lambda_{exc} = 633$ (direita).....	34
Fig A.8. Doc 002 Espectro Raman (Esq.) Doc. 003 Espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	35
Fig A.9. Doc 005 Espectro Raman (Esq.) Doc. 007 Espectro Raman (direita), $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	35
Fig A.10. Doc 009: Espectro Raman , $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ Doc. 10 Espectro Raman , $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	35
Fig A.11. Doc. 016 espectro Raman (Esq.) Doc 017 Espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	36
Fig A.12. Doc 026 Espectro Raman (Esq.) Doc 037 Espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	36
Fig A.13 Doc. 047 Espectro Raman (Esq.) Doc 053 Espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	36
Fig A.14. Doc 055 Espectro Raman (Esq.) Doc. 064 espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	37
Fig A.15. Doc 072 Espectro Raman (Esq.) Doc. 074 espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	37
Fig A.16. Doc 077 Espectro Raman (Esq.) Doc. 081 espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	37
Fig A.17. Doc 085 Espectro Raman (Esq.) Doc. 094 espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	38
Fig A.18. Doc 105 Espectro Raman (Esq.) Doc. 111 espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	38
Fig A.19. Doc 120 Espectro Raman (Esq.) Doc. 124 espectro Raman (direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	38
Fig A.20. Doc 147 Espectro Raman (Esq.) Doc 184 Espectro Raman(direita) $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ .....	39
Fig. A. 21 Espectro XRF Doc 22 (Esq.) Doc. 29 (direita) identificado Cu.....	40
Fig. A 22. Espectro XRF Doc 058 maior quantidade de Fe (Esq.), Doc. 064 Sem Fe (identificado) só no papel) (direita).....	40
Fig. A 23. Espectro XRF Doc. 094 (Esq.) Doc. 111 (direita) detectado C.....	40
Fig. A 24. Espectro XRF Doc. 120 (Esq.) Doc. 147 (direita) detectado Cr.....	41
Fig. A 25. Espectro XRF Doc. 184 Detectado Cr.....	41
Figura A.26 - Doc. 002 frente.....	45
Figura A.27 - Doc. 002 verso.....	45
Figura A.28 – Doc. 003 frente.....	46
Figura A.29 – Doc. 003 verso.....	46
Figura A.30 - Doc. 016 frente.....	47
Figura A.31 - Doc. 016 verso.....	47
Figura A.32 – Doc. 027.....	48
Figura A.33 – Doc. 051 frente.....	49
Figura A.34 – Doc. 051 verso.....	49
Figura A.35 – Doc. 184 frente.....	50
Figura A.36 – Doc. 184 verso.....	50

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1- Atribuição de bandas espectrais do ácido gálgico (LH <sub>4</sub> ) e das suas formas desprotonadas, em solução, segundo Huguenin 2015. Intensidades relativas, (vw) muito fraca, (m) média e (s) forte. Adaptado de [3].....	7
Tabela 2- Atribuição de bandas de Raman em tintas ferrogálgicas como descrito na literatura.....	8
Tabela 3- Resumo da caracterização dos documentos da cx. 09.....	17
Tabela 4- Elementos identificados nas análises de microEDXRF.....	18
Tabela 5- Razão da intensidade do pico de Fe Tinta/Papel. ....	19
Tabela 6 – Atribuições das bandas encontradas nas tintas, nos padrões e na literatura.....	20
Tabela A.1 – Pré testes dos documentos escolhidos para tratamento aquoso.....	51
Tabela A.2 Tipologia proposta inicialmente e após análise aos documentos.....	52

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização histórica do arquivo dos Dembos.

Região dos Dembos ou Ndembo foi o nome dado a uma localidade de Angola, África, que se localizava entre o Rio Dange ao Norte, o Rio Zenza ao Sul e ao Lumbji, afluente do Zenza ao Oriente, no interior da província de Luanda. Era composta por vários dos chamados Dembos, e é relatada na literatura como uma região extremamente organizada administrativa e militarmente, mesmo antes do século XVII, período em que se relata a existência desta região.



Figura 1 – Mapa da Região dos Dembos

É também o nome dado à autoridade, que exercia as atividades militares e administrativas dos chamados Dembados. A relação entre Portugal e os Dembos inicia-se por volta de 1612 - e a região foi palco de diversos conflitos em resistência à ocupação estrangeira, além de conflitos internos entre os próprios Dembados, tendo perdido grande parte da sua força como região durante as campanhas militares do final do séc. XIV início do séc XX, mas resisitiram até 1960, estes fatos estão registrados na documentação que agora apresentamos [5]. Na historiografia o que se julgava saber sobre determinadas regiões da África, em especial o Sul da África, dava conta que todos os registros históricos estavam apenas no universo da tradição oral, e que os registros escritos eram um esforço de antropólogos, historiadores, arqueólogos africanos para contarem essa história, em especial a partir



Figura 3- Dembo (autoridade) do Dembo Caculo Cachenda [5]

dos anos de 1960; ou seja, uma história escrita sempre de segunda ou terceira mão.

Não haviam registros sobre a escrita endógena, a escrita feita pelas próprias comunidades. Em livros de antropologia [6] já no século XX, quando se fala sobre essa região, a população é citada como sem escrita. Com exceção do Congo onde os filhos do rei e da aristocracia eram enviados a estudar em Portugal, mas aqui a escrita não passou senão de um difusor de comunicação estritamente de estado entre as autoridades congolenses e portuguesas, e a região de Ambaca onde por conta da participação intensa dos jesuítas - até 1760, eram raros os ambaquistas que não soubessem minimamente ler e escrever, sendo inclusive conhecidos como peritos em caligrafia, apresentando-se em muitos momentos como secretários dos Dembos [7][6].

A documentação conhecida como arquivo dos Dembos, arquivos de Estado Ndembo ou pergaminhos de Caculo Cacahenda, como também é referida na literatura [8], vem constituir-se como um registro de escrita nesta região, realizada na língua do colonizador, e testemunhar um processo de apropriação dessa mesma escrita não só como uma forma de comunicação oficial entre as autoridades africanas e portuguesas, mas também nas correspondências entre os próprios dembados ou em assuntos mais triviais, que saem do campo da política de estado e entram no universo da vida individual, do cotidiano, como receitas e orações, o que demonstra uma ligação mais intrínseca entre a escrita e quem as produz. É a saída da oralidade para o universo da escrita utilizando-se do idioma do colonizador, que agora vinha a servir também e muito fortemente para legitimar atos internos como eleições, julgamentos etc., começam assim a assumir a partir da escrita, hábitos da cultura colonizadora e esses escritos assim como os materiais de escrita como papeis, tintas, canetas, lacres, começam a representar insígnias de poder entre os povos dessa região [7].

Essa documentação foi referida em alguns trabalhos das missões etnológicas e militares, como o de David de Magno e de J. Diniz, tendo inclusive e talvez por conta das guerras desaparecido por alguns anos, e em 1934 foi recolhida parcialmente pelo antropólogo António de Almeida, no âmbito da Missão de Estudo ao Serviço do Ministério das Colônias, e como ele mesmo refere: "Por meios suasórios (onde os mata bichos concorreram grandemente) conseguimos que os possuidores no-los emprestassem e deixa-se trazer para a metrópole a fim de serem convenientemente estudados" [8]. Ele indica que além dos documentos pertencentes ao Dembo de Caculo Cacahenda, esse considerado o maior de todos os Dembos, trouxe também os pergaminhos dos sobados de Ngombe Amuquiama, Quibaxe, Mufuque e de alguns outros da região do Dange. Os documentos referentes a Caculo Cacahenda deram origem a um artigo, no I Congresso da Expansão Portuguesa no Mundo em 1938 [8].

Após esse primeiro trabalho sobre o acervo, essa documentação não foi mais referida e permaneceu guardada até 1994, quando foi entregue pela investigadora Maria Amélia de Castro e Almeida, à época diretora do Centro de Antropobiologia do Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT), - onde o antropólogo Antonio de Almeida seu pai também havia sido diretor, à também investigadora Maria Emília Madeira Santos, que dirigia a Centro do História do IICT. E em 1998/1999 com a participação das também investigadoras Ana Paula Tavares e Catarina Madeira Santos, a documentação integra o projeto: A apropriação da escrita pelos africanos. Em 2002 esse trabalho deu

origem ao livro *Africa Monumenta: A apropriação da escrita pelos africanos*, onde se inclui uma transcrição de parte desses documentos, referente ao núcleo do Dembo Caculo Cacahenda [7].

Essa documentação foi transferida faseamente para o Arquivo Histórico Ultramarino<sup>1</sup> (AHU), entre 2007 e 2009, contudo existe também um núcleo do arquivo dos Dembos no Arquivo Nacional de Angola (ANA), organizado em códice [9] e desde 2011, ambos os núcleos integram o Registo da Memória do Mundo da UNESCO, dada a sua importância para várias áreas de estudo como a linguística, a antropologia e a história.

Tendo em conta a importância desta documentação e a necessidade de preservação a longo prazo, identificamos como uma das causas da degradação as tintas de escrita utilizadas e ainda buscar identificar uma “marca” dos Dembos ou seja, identificarmos se existe na formação da tinta algum elemento diferente do encontrado em tintas europeias. Assim, esta dissertação de mestrado apresenta como seu objetivo principal:

- Realizar a caracterização e a estabilização das tintas de escrita que compõem a caixa 09, em especial as tintas ferrogálicas.

E para tal fim seguimos a seguinte metodologia:

- Foi realizado o diagnóstico do estado geral de conservação de todos os documentos, da caixa 09, individualmente e selecionados alguns dos documentos para análises mais específicas;

- Foram realizada a caracterização molecular das tintas de escrita que compõe os documentos selecionados para análise através de técnicas espectroscópicas;

A partir do resultado das análises executadas e de uma análise exaustiva dos tratamentos propostos para esse tipo de caso e respectiva análise crítica:

- Foi proposto e executado o plano de conservação e restauro, que pressupôs um tratamento de estabilização das tintas detectadas como ferrogálicas;

- E por fim foi elaborada uma proposta de conservação preventiva para o conjunto dos documentos.

## 1.2 A caixa 09 do Arquivo dos Dembos

Dentro do universo do arquivo dos Dembos do AHU que corresponde a cerca de 1200 documentos em papel, acondicionados em onze caixas de arquivo, foi selecionada apenas uma das caixas (a nona, na sua organização atual) para objeto de estudo. A seleção desta deveu-se ao fato de ser fundamental continuar o levantamento do estado de conservação e caracterização sumária de cada um dos documentos aí acondicionados – processo já realizado pelo Laboratório de C&R do IICT-AHU para a maioria das restantes caixas do acervo<sup>2</sup>. Para além disso, todos os documentos desta caixa

---

<sup>1</sup> Em 2015 o IICT – extingue-se e funde-se com a Universidade de Lisboa, passando porém o AHU para a Direção Geral do Livro, Arquivos e Bibliotecas, que agora tem a tutela da documentação. Em: <http://www2.iict.pt/archive/doc/DecLei-141-2015Lei.pdf>

<sup>2</sup> Por Laura Moura e Sílvia Sequeira, no âmbito dos projetos: Programa Interministerial de tratamento de divulgação do Património do IICT (PI), com a participação executiva do Ministério da Ciência, Inovação e Ensino Superior e do Ministério da Cultura, e financiamento externo da Fundação para a Ciência e Tecnologia [53] e nos projetos que sucederam o [54], nomeadamente o “Arquivo Científico Tropical” (ACT) [55] e o programa de “Promoção de Saber Tropical” (PST) [56]

encontram-se já transcritos no livro *Africa Monumenta: a apropriação da escrita pelos africanos*, já citado, o que facilita a sua descrição e compreensão de conteúdos e datas.

Nos 203 documentos da caixa 09, datados entre 1720 e 1926, constam atas de eleição, comunicações entre as autoridades portuguesas, correspondências de venda de escravos, correspondências internas referentes as guerras entre os dembados, entre outros.

Constituem-se de uma forma geral, majoritariamente em documentos avulsos (fólios e bifólios), mas também alguns cadernos cosidos e incluem um total de 414 fólios. Vários desses exemplares possuem adesivos e lacres que eram utilizados maioritariamente para selagem do próprio documento quando dobrado em forma de envelope [7]. Todos são manuscritos apresentando tintas de escrita diversificadas, das quais se destaca no(s) ponto(s) seguintes(s) as ferrogálicas por serem as que apresentam maior representatividade e também por provocarem danos específicos no papel que, em alguns casos, podem vir a levar a perdas significativas de informação e como tal também perda de valor histórico e documental.

### 1.3 Estrutura molecular de uma tinta ferrogálica<sup>3</sup>

Antes de dar início à descrição do modelo para uma tinta ferrogálica, faremos uma breve descrição do tipo de "taninos" que caracterizam a componente "galhica". Sob a designação de taninos encontram-se dois grandes grupos de compostos, os taninos condensados (também designados de proantocianidinas) e os taninos hidrolisáveis (também designados de poliésteres do ácido gálico), Figura 4. Ambos os grupos integram a grande família dos polifenóis [10][11], tendo-se assistido nos últimos 5 anos a progressos notáveis na sua caracterização molecular [2].

Um aumento da produção de taninos numa planta tem sido associado a um mecanismo de defesa de um ataque por insetos ou fungos [12]. Na literatura é proposto que esse mecanismo assenta na formação de complexos tanino-proteína, que influenciam características como o gosto e toxicidade destes extratos [13].

Na antiguidade, idade média e praticamente até ao início do séc. XX, haviam dois grandes grupos de tintas de escritas: as baseadas em negro de carbono e em complexos organometálicos; estas últimas eram produzidas com base em extratos ricos em poliésteres do ácido gálico a que adicionava um sal de ferro, tomaram o nome genérico de **tintas ferrogálicas**. De uma forma geral, aos extratos aquosos de bugalha, murta, romã ou outra fonte de taninos, era adicionado um sal de ferro, como o sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ). Podendo ser adicionados outros sais de ferro como os de cobre [14][15][16]. Para manter em suspensão e bem dispersos os complexos **metalo-tanato** formados é comum ver aconselhada a adição de goma arábica ou outro tipo de polisacarídeos [17][18][15]. Finalmente, e como forma de acentuar a cor negra, poderíamos ter também a adição de negro de carbono [17]. Os extractos eram obtidos por aquecimento à ebulição de partes da plantas em água, e neste processo produzia-se a hidrólise dos poliésteres do **ácido gálico**, com libertação de ácido gálico. Fontes ricas nestes poliésteres do ácido gálico eram as nozes de galha, em particular as da

---

<sup>3</sup> O termo gálica vem de noz de galha de onde é extraído em grande parte o ácido gálico, achamos mais coerente com a etimologia da palavra o uso da expressão gálica como vem sendo proposto em alguns trabalhos e não gálica como é largamente utilizado.

espécie *Quercus infectoria*, de murta (*Myrtus Communis*) e cascas de romã (*Punica Granatum L.*). O esquema geral para obtenção de uma tinta ferrogálica é apresentado na Figura 3.

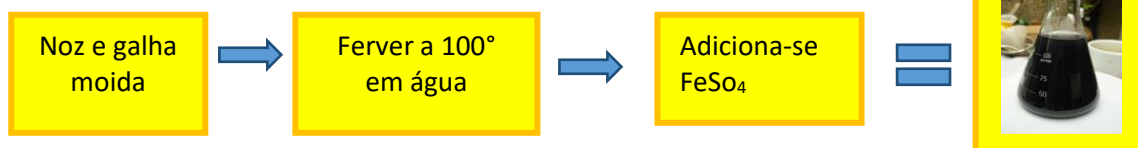


Figura 3 - Esquema de obtenção de uma tinta ferrogálica

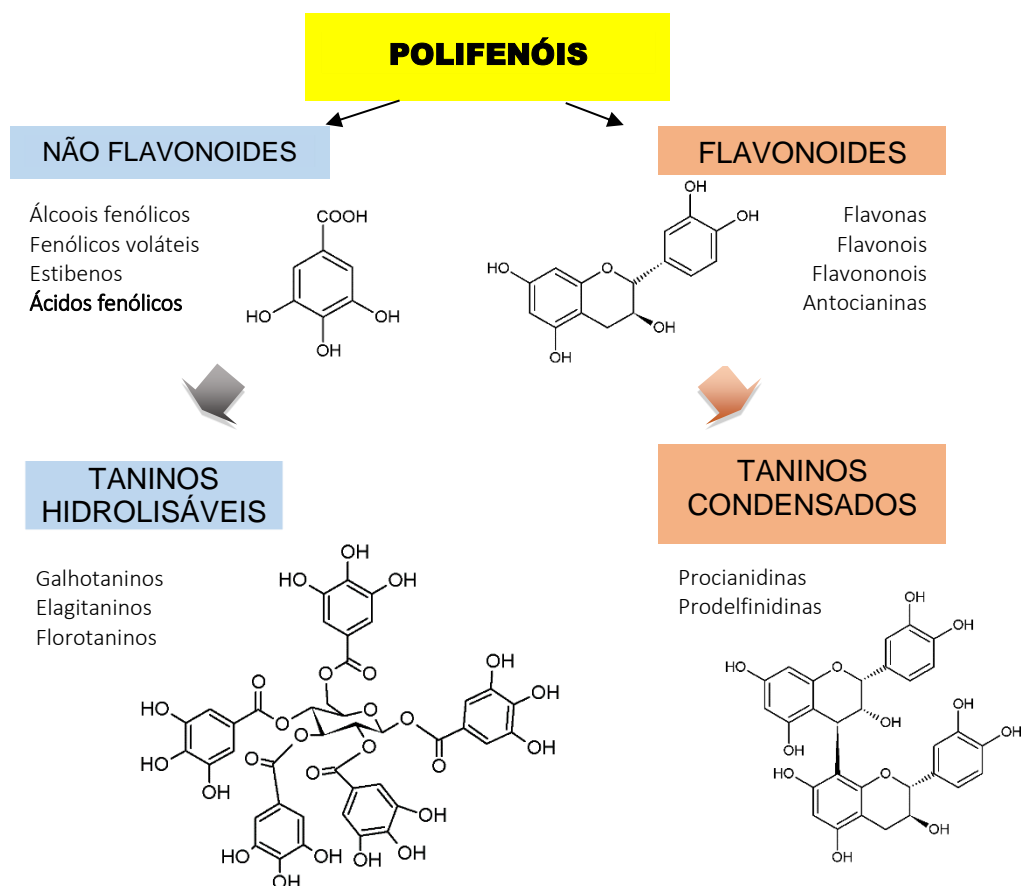


Figura 4 – Esquema da família dos polifenóis e estrutura do Galhotanino e de Prociandina Adaptado do esquema da Dra. Natércia Teixeira.

Recentemente Ponce, *et al.* (2016) propuseram uma estrutura para este tipo de complexo, que representamos na Figura 6, revisitando e confirmando os trabalhos pioneiros de Wunderlich e de Feller e- & Cheetham [19].

Estes autores mostraram ainda que a estrutura correntemente representada na literatura de conservação e restauro, e inicialmente proposta por Krekel [16] estava incorrecta; esta envolvia um primeiro passo de descarboxilação, com formação de um complexo ferro-gálico através dos três grupos OH, que podemos observar na Figura 5.

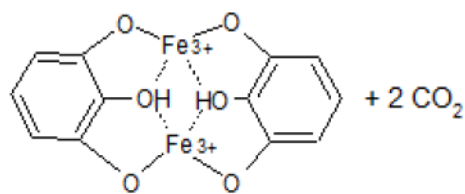


Figura 5- Esquema da tinta ferrogálica proposto por Krekel [16].

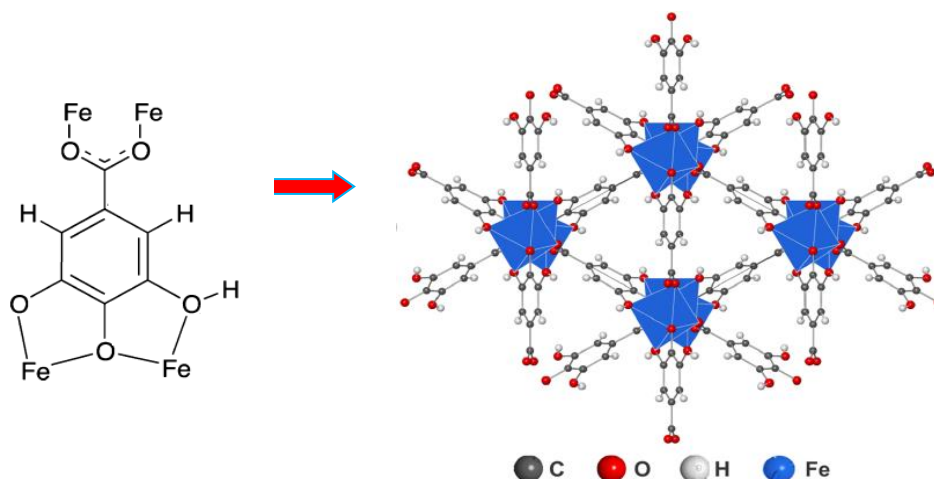


Figura 6 - Estrutura da tinta ferrogálica proposta por Ponce *et al.* Adaptado de [2]

Os autores concluíram que por adição de sulfato de ferro a ácido gálico, em proporções variáveis, se obtém como produto final uma rede organometálica, onde o ferro se encontra no estado de oxidação +3 coordenado com o ácido gálico numa geometria octaédrica distorcida<sup>4</sup>; e onde para cada ligando temos três íons ferro,  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_3) \cdot 3,22\text{H}_2\text{O}$ , sendo a coordenação efectuada através do ácido carboxílico e dos 3 grupos OH, encontrando-se o ácido e dois dos grupos OH desprotonados (o OH em posição *para* e um dos OH em *meta*), figura 6.

#### 1.4 Caracterização espectroscópica de uma tinta ferrogálica

Trabalhos recentes têm testado o uso da microscopia Raman na caracterização *in situ* de uma tinta de escrita. Esta técnica foi também explorada nesta tese, num contexto multi-analítico, que incluiu, a fluorescência de raios-X dispersiva de energias e ainda a colorimetria.

Descrevemos em seguida alguns trabalhos de caracterização por Raman de compostos presentes numa tinta ferrogálica.

Hueguim (2015) estuda o ácido gálico e espécies desprotonadas, em solução, propondo a atribuição das suas principais bandas tal como descrito na Tabela 1. Algumas das atribuições e valores não estão de acordo com as previsões publicadas por Garrido [20], convergindo na descrição das bandas de maior intensidade, Figura 7. Assim o espectro de Raman é dominado pela distensão C=O do ácido carboxílico ( $1681 \text{ cm}^{-1}$ ) ou do carboxilato ( $1399\text{-}1376 \text{ cm}^{-1}$ ), a que se seguem as deformações do anel aromático, incluindo as vibrações CC e C-OH ( $1612\text{-}1604 \text{ cm}^{-1}$ ).

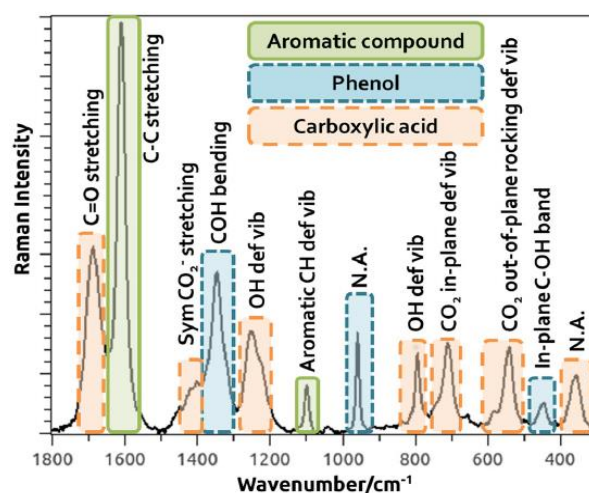
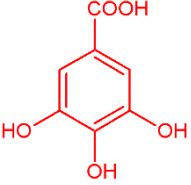
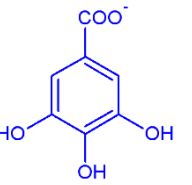
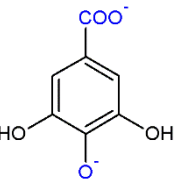
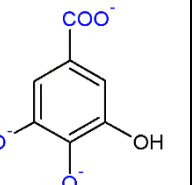


Figura 7 – Espectro Raman – ácido gálico a pH 3 em solução aquosa [3]

<sup>4</sup> Nas palavras dos autores "the primary colorant in Iron Gall Ink is an amorphous form octahedral Fe(III) gallate metal organic framework structure", p. 5152.

Tabela 1: Atribuição de bandas espectrais do ácido gálico (LH<sub>4</sub>) e das suas formas desprotonadas, em solução, segundo Huguenin 2015. Intensidades relativas, (vw) muito fraca, (m) média e (s) forte. Adaptado de [3]

Ácido gálico pH 2.8	Ácido gálico pH 6.6	Ácido gálico pH 9.0	Ácido gálico pH 10.6	Grupo funcional	Atribuição espectral
					
361(vm)	365(vm)	370(vm)	370(vm)	Ácido carboxílico	n.a
449(w)	450(w)	450(w)	450(w)	fenol	C-OH Deformação num plano
540(m)	542(m)	537(m)	535(m)	Ácido carboxílico	CO <sub>2</sub> Deformação fora do plano
709(m)	-	-	-	Ácido carboxílico	CO <sub>2</sub> Deformação fora do plano
-	749(m)	749(m)	749(m)	carboxilato	CO ou CO <sup>-</sup> Deformação num plano
794(m)	814(vm)	-		Ácido carboxílico	OH
959(m)	985(m)	985(m)	985(m)	Fenol	n.a
1099(w)	1100(w)	1096(w)	1094(w)	Anel aromático	CH
1249(m)	-	-	-	Ácido carboxílico	OH
1347(m)	1354(vm)	-	-	fenol	Flexão OH
-	1399(s)	1383(s)	1376(s)	carboxilado	Distensão COO <sup>-</sup>
1615(s)	1612(s)	1607(s)	1604(s)	Anel aromático	Distensão C-C
1681(m)	-	-	-	Ácido carboxílico	Distensão C=O

§ n.a.: não atribuído

No caso dos complexos metalo-tanato, de uma forma geral, assistimos a um desvio das bandas associadas ao grupo carboxilato, a 749 e 1376  $\text{cm}^{-1}$  a azul na Tabela 1, atribuídas às distensão C-C que encontram-se na literatura a 771  $\text{cm}^{-1}$  e a 1338  $\text{cm}^{-1}$  (ver tabela 2). Ponce *et al*, chamam ainda a atenção para as distensões a 1579  $\text{cm}^{-1}$  e 1430  $\text{cm}^{-1}$ , que propõe representar as vibrações assimétrica e simétrica de um carboxilato coordenado a um ião metálico [2]; adiantando que "the peak positions and separations ( $\approx 149 \text{ cm}^{-1}$ ) are also consistent with the bridging carboxilate functionality observed in the crystal structure", na literatura essas bandas também estão atribuídas ao anel aromático [2][21][22][23]

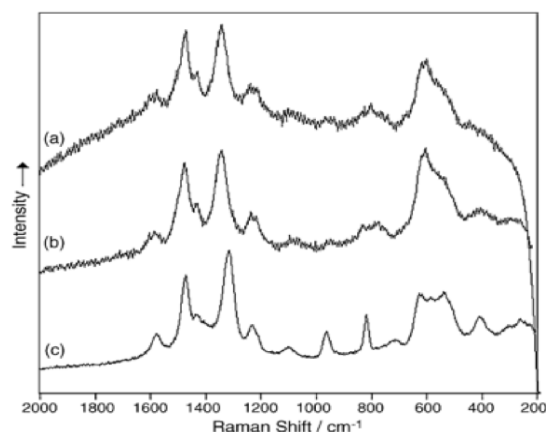


Figura 8 - Raman 782 nm - complexo formado com sulfato de Fe e a) ácido tânico b) noz de galha c) ácido gálgico [24].

Reportamos de seguida alguns casos de estudo de tintas ferrogálicas em obras originais. Num estudo de Lee A. *et. al* 2006, Figura 8, em que foram comparadas 3 tintas preparadas com ácido gálgico, ácido tânico e extrato de noz de galha, com uma tinta histórica, todas em pergaminho, os autores mostram que os complexos preparados a partir do ácido tânico e extrato de noz de galha apresentam uma banda de fluorescência maior do que as com ácido gálgico [24]. Os autores mostram ainda que o envelhecimento natural ou a degradação provocam um aumento na fluorescência da tinta, obtendo-se espectros menos resolvidos, com bandas mais largas e fracas. Por outro lado, os picos principais não apresentam diferenças significativas nos espectros, apenas ligeira variação de tamanho e posição das bandas, Tabela 2 [24].

Lee A. S., et al. (2006) descreve ainda o complexo da tinta apresentando as principais bandas Raman a 1470  $\text{cm}^{-1}$  e 1315  $\text{cm}^{-1}$ , Tabela 2. Não tendo sido observados picos adicionais quando a verificação foi alargada a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os autores consideraram que as bandas principais (1470-75  $\text{cm}^{-1}$ , 1310-1350  $\text{cm}^{-1}$ ) juntamente com a presença dos picos a 490-640  $\text{cm}^{-1}$  (larga) e 400  $\text{cm}^{-1}$  serão suficientes para uma identificação de tinta ferrogálica em amostras históricas [24].

Piantanda G., et al. (2013), em análises realizadas em tinta de 14 documentos originais datados entre 1800 e 1900, com diversos tipos de papel, coletados de bibliotecas da Alemanha e Suécia, propõe identificar a presença da polifenóis lignina através das bandas a 1174, 1288 e 1395  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente se a noz de galha for substituída por outros materiais. Efetivamente não foram identificadas nos documentos analisados nesse projeto e nas referências utilizadas [22].

Tabela 2-Atribuição de bandas de Raman em tintas ferrogálicas como descrito na literatura.

Bandas do padrão (cm <sup>-1</sup> )	Lee A.S. <i>et al.</i> 2006[19]	Literatura[2][21][22][23]	Grupo funcional
242 (w)	255(w)	n.a.	-
428 (br)	400(w)	$\tau$ anel	Anel aromático
500-600 (br)*	500-600 (combined broad band)(m)	n.a.	-
771 (w)	710(w)	$\gamma$ CH sym; $\nu$ CC; $\beta$ CO	Carboxilato
820 (m)	815 (w)	n.a.	-
943 (m)	960(w)	$\nu$ CH, $\nu$ CO	Fenol
1086 (w)	1095(w)	$\beta$ OH	-
1234 (br)	1230(w)	$\gamma$ CO	Anel aromático
1338 (s)	1315 e 1350(s)	$\gamma$ CC; $\nu$ CO; $\beta$ OH	
1422 (w)	1425(s)	$\nu$ COO- sym; $\nu$ COH; $\beta$ CH $\gamma$ CC	
1469 (s)	1470 e 1475(s)	$\nu$ CC;CH <sub>2</sub>	
1564 (m)	1575(s)	$\nu$ COO- asym; $\nu$ CC	
3524 (w)	-	n.a.	-
3568 (w)	-	n.a.	-

s=strong; m=médium; w=weak; sh=shoulder; br=broad ;n.a. não atribuído; $\nu$  stretching;  $\delta$  deformation;  $\gamma$  out of plane deformation;  $\beta$  in plane deformation;  $\tau$  torsion; Sym = simétrico; asym = antisimétrico

A técnica de Raman é um importante instrumento para caracterização das tintas, e pode nos indicar a presença ou não de uma tinta seja ferrogálica, de carbono ou sintética, o que nos auxilia na tomada de decisão sobre os tratamentos a serem utilizados na conservação e restauro.

### 1.5 Principais mecanismos de degradação.

Dois mecanismos são atribuídos a degradação da tinta, o primeiro é um aumento da acidez do suporte devido aos valores de pH das tintas que estão inicialmente em torno de 2 e 3, isso se deve a presença do ácido gálico e dos íons de Fe, e esses valores diminuem para menos de 1 unidade durante o processo de envelhecimento, mesmo antes da tinta ser aplicada. O segundo mecanismo é a degradação oxidativa da celulose, catalisada pela presença de íons metálicos, que induzindo reações redox e / ou radiculares, catalisam a cisão de cadeia da celulose [25][26][27].

O aumento de acidez catalisa no suporte a hidrólise da celulose [23][24]. Notar que utilização de colofónia alumina, e a presença de lignina, na produção do papel podem também segundo a literatura contribuir para o aumento desta acidez [22][28][29].

Relativamente ao fenômeno oxidativo, investigação recente de Rouchon 2011, (onde foi realizada uma despolimerização induzida da celulose, variando a concentração de oxigênio e umidade relativa) indica que em meio ácido, mesmo com baixas concentrações de íons de Fe, a despolimerização estará diretamente ligada aos mecanismos oxidativos e, ocorrerá mesmo com concentrações de oxigênio em torno de 0.1%. Esta pesquisa conclui ainda que, a adição de ácido gálico tem um efeito pró oxidativo e que a presença deste é depois das condições ambientais o

principal responsável pela oxidação do Fe. Essa informação impacta especialmente sobre os tratamentos utilizados até então, que tem se concentrado na complexação dos íons de Fe não levando em conta a participação do ácido gálico nesse processo [27].

Seja a oxidação ou o aumento da acidez, podem causar diversos tipos de degradação e podemos citar: o escurecimento, a perda das propriedades mecânicas e fragilização do papel causado pela oxidação, já a acidez causa a despolimerização que também resulta na perda das propriedades mecânicas. A observação de auréolas ao redor da tinta é um sinal inicial da sua degradação por oxidação, esses sinais devem ser observados no procedimento de diagnóstico e foram detectados nesse trabalho no exame visual dos documentos [27] [30].

### **1.6 Tratamentos de estabilização das tintas ferrogálicas**

Vários tratamentos têm sido propostos ao longo do tempo para minimizar os danos causados pela ação da tinta ferrogálica em documentos por todo o mundo, tendo por base a inibição dos mecanismos de degradação associados à hidrólise ácida e à oxidação da celulose [25].

Nomeando-se os tratamentos utilizados ao longo do tempo, podemos destacar entre os principais métodos, desde o final do século XIX até o início do século XX, usou-se Zapon<sup>5</sup>, técnica introduzida por Dr. Schill, e que desenvolveu esse método inicialmente como uma forma de permitir que os soldados pudessem ler mapas mesmo na chuva; era utilizado nitrato de celulose que era dissolvido em acetona e aplicado por imersão, spray ou pincel. Um outro método utilizado no mesmo período, este introduzido por Franz Ehrle, foi a aplicação de gelatina e formol, usado com o objetivo de preenchimento das perdas causadas pela degradação da tinta. Um papel é aderido e as lacunas preenchidas com gelatina até a espessura do artefato ser atingida, adicionava-se alumem ou formol para prevenir o crescimento de bolor. Também deste mesmo período é o tratamento que utilizava a amônia e o colódio<sup>6</sup>, a primeira era vaporizada para neutralizar o ácido livre, sendo esse um dos primeiros tratamentos com esse objetivo, e após a neutralização utilizava-se nitrato de celulose (em forma de colódio<sup>6</sup>) para estabilizar o suporte mecanicamente [31][32]. Já entre 1920 e os anos de 1960 começam a serem referidos os métodos de laminação (reforço dos dois lados), entre eles observa-se um estudo de Hugo Ibscher, que utiliza chiffon-seda para esse procedimento, utilizando amido como adesivo. Em 1964 Hans Heiland, relata que durante a 2ª guerra (década de 1940) foram utilizados para laminação papéis transparentes, sem especificação exata do tipo de adesivo utilizado, mas acredita-se que fosse amido [31]. E entre 1950 e 1960 o método mais utilizado consistia no envolvimento do documento em acetato ou PVC, segundo proposta de NilsGarting [31] [32].

Para todos esses tratamentos são referidos efeitos secundários ao suporte a longo prazo, principalmente o seu amarelecimento, aumento dos problemas de oxidação e hidrólise ácida por conta dos compostos emitidos pelos materiais utilizados como a inflamabilidade no caso do Zapon, entrecruzamento e acidificação no caso do amido e seda, ácido acético ou clorídrico no caso do acetato e PVC. São ainda processos irreversíveis ou de difícil reversão no qual tem ainda se buscado

---

<sup>5</sup> Zapon : “nitrato de celulose” [http://cameo.mfa.org/wiki/Cellulose\\_nitrate](http://cameo.mfa.org/wiki/Cellulose_nitrate) (acesso em 15/12/2016)

<sup>6</sup>Colódio-Nitrato de celulose muito utilizado em fotografia.  
[http://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/pdf\\_publications/pdf/atlas\\_collodion.pdf](http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/atlas_collodion.pdf)

tratamentos para sua remoção para evitar maiores danos [30][31].

Nos últimos 30 anos, porém, têm sido propostos muitos métodos, sejam aquosos ou não aquosos, e que estão ainda em uso, destes podemos citar:

- O chamado *splitting*, que é uma técnica que surge ainda em 1848 proposto pelo restaurador inglês W.Badwin, e que foi sendo utilizado pontualmente por alguns conservadores durante os anos de 1940 e 1950, e a partir de 1960, é retomada pelas equipes da biblioteca estadual de Jena e da biblioteca alemã de Leipzig, onde o documento a ser tratado é “ensanduichado” entre duas folhas de papel, utilizando-se gelatina como adesivo, esses papeis são puxados separando assim o documento em dois (a frente do documento fica colada num dos suportes temporários e o verso no outro), introduz-se no meio uma papel estável e voltam-se a unir as duas faces do documento utilizando um adesivo de amido ou metilcelulose, sendo depois removidos os suportes temporários, por dissolução do adesivo (a gelatina) em um banho de enzimas, e depois o documento é seco sob pressão. Em documentos com degradação de tinta ferrogálica essa gelatina se liga aos íons de  $Fe^{2+}$  solúveis, e quando da remoção desses papeis com a solução de enzimas, os íons Fe também são removidos. Este tratamento permite também a remoção de parte da acidez, e permite ainda reforçar o papel. Atualmente pode ser realizado quase que completamente por máquina [34][35]. Como desvantagens há a possibilidade do papel perder parte de sua textura, podendo também ocorrer desalinhamentos e perda de papel no processo [35].

- Outra técnica é o tratamento em água fervente, no qual os documentos, protegidos por envelopes de Holytex®<sup>7</sup> são imersos, de forma que 50 a 100% dos íons de  $Fe^{2+}$  sejam removidos do papel. Refere-se como vantagens, não apresentar sangramento e ter sua flexibilidade aumentada, porém em alguns casos o suporte pode mudar de dimensão, além de danos secundários que a alta temperatura pode causar [36][37].

- O Caseinato de amônia é também um dos métodos utilizados, e trata-se de uma proteína que é aplicada por imersão em água desmineralizada, e atua pelas suas propriedades complexantes, pois se liga aos íons metálicos, além de ter alguma eficácia no reforço do papel [37][38].

- Também se tem recorrido a eletrólise, técnica proposta em 1980, que consiste na imersão da peça num banho que contém um eletrólito como condutor, através do qual os ácidos e sais de metais solúveis depositam-se no elétrodo e são removidos do papel [34] também tem sido aplicado \_ segundo a literatura, o melhor resultado tem sido com a utilização de fosfato de sódio como eletrólito, não apresentando mudanças visíveis na tinta, mas o fosfato como o tetra-natrium difosfato 10 hidratado, pode causar o desaparecimento da tinta rapidamente, por isso deve ser usado com muita precaução [32][37].

- Foi ainda citada por Neevel, (1995), a utilização de um agente quelante, EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético),  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  [25]. Este é indicado na literatura para ser utilizado junto a um agente redutor como o ditionite de sódio [32], tendo como objetivo reduzir  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$ . Este método, porém, não foi bem sucedido pois, ao contrário do que se esperava, durante o envelhecimento artificial veio a demonstrar que acelera o processo de degradação [39].

---

<sup>7</sup> Poliéster, sem resina, sem encolagem e sem aditivos. Resiste bem aos ácidos, a agentes oxidantes e a solventes. Suporta temperaturas até aos 175°C. ([http://www.phneutro.pt/Prod\\_filmes\\_materiais.html](http://www.phneutro.pt/Prod_filmes_materiais.html))

- Um dos tratamentos extensamente utilizado nos últimos anos, também proposto pela primeira vez por Neevel em 1995, baseia-se na utilização de fitatos (na forma de sais do ácido fítico) que tem como finalidade complexar os íons de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  livres. Entre eles temos a solução de fitato de sódio (na pesquisa realizada por Neevel), a solução de fitato de magnésio; e a solução de fitato de cálcio. Conclui-se que o fitato de sódio bloqueia a formação dos radicais hidroxilos, e não causa a mudança na cor seja da tinta, seja do papel [25], já o fitato de cálcio o método mais usado, inibe a oxidação e tem um efeito a longo prazo, se comparado com tratamentos, como água a ferver ou tratamentos de desacidificação, conclui-se ainda que este causa também menos clareamento do papel, mas em geral utiliza-se amônia para o ajuste do pH (isso é confirmado nas receitas de todos os tratamentos estudados na literatura consultada) que mesmo em pequenas quantidades pode ser prejudicial a quem o aplica; por fim o fitato de magnésio que é em comparação com o fitato de cálcio apresenta os mesmos efeitos com a diferença de não necessitar do uso de amônia para o ajuste do seu pH [33]. Segundo os autores, entre os tratamentos estudados, o fitato de cálcio quando associado à desacidificação com bicarbonato de cálcio é o que traz melhores resultados e causa menos efeitos secundários [37][40][41].

A simples desacidificação é um método que também tem vindo a ser recomendado como forma de estabilização das tintas, e que vem tendo grande evolução ao longo dos últimos anos. A ideia da desacidificação inicia-se em torno de 1890, usado pelo *Victoria e Albert Museum* para o papel ácido. No caso das tintas são métodos que sozinhos não são capazes de barrar a oxidação, e podem ser complementares aos tratamentos com a utilização de fitatos, tornando assim esses mais eficazes. Os métodos de desacidificação aquosos destacam-se, por serem realizados através de umidificação, permitindo uma maior penetração do agente desacidificante e ainda deixando uma maior quantidade de reserva alcalina é depositada no papel [32]. Entre os mais comumente utilizados estão:

**Hidróxido de cálcio** –  $Ca(OH)_2$ , método mais barato e de mais fácil aplicação, tendo como desvantagens em papeis com lignina causa amarelecimento do suporte e mudança da cor de tintas ferrogálica para marrom escuro; e também é relatado uma perda de tensão no papel [32][37], é relatado ainda que não deixa reserva alcalina e pode ainda causar sangramento [37];

**Bicarbonato de magnésio** –  $MgCO_3$ , é também um desacidificante que produz bons resultados, deixando um boa reserva alcalina no papel [37][41], e foi identificada ainda que oferece alguma redução da ação catalítica do Fe e Cu [32], mas traz como desvantagens o amarelecimento de papeis com lignina, em maior intensidade que os tratados com hidróxido de cálcio, e além disso deixa um depósito de cristais na superfície do papel que podem causar *foxing*<sup>8</sup>, e ainda mudança na cor das tintas e no momento da lavagem clareamento do papel [32][41].

E ainda **bicarbonato de cálcio** -  $Ca(HCO_3)_2$ , apresenta bons resultados, e se comparado ao bicarbonato de magnésio apresenta uma maior vantagem considerando-se a resistência e a cor [32]. Deixa uma reserva alcalina [41], apresenta ainda a mesma desvantagem dos métodos citados acima relacionado ao amarelecimento do suporte no caso deste conter lignina mesmo que em menor

---

<sup>8</sup> Descoloração localizada do papel, geralmente aparecendo como manchas aleatórias de cor de ferrugem. Causado tanto pelo crescimento de mofo ou impurezas metálicas dentro do papel e aumentado pela alta umidade [57].

proporção que os demais [32] e uma leve mudança na cor das tintas [37][41].

Porém os tratamentos aquosos podem causar o aparecimento de danos mecânicos, pois no estado inicial de degradação as áreas ao redor da tinta são hidrófilas, e absorvem água facilmente; enquanto que as áreas já degradadas tornam-se hidrofóbicas e a água dificilmente penetra nessas áreas – deste modo, quando os papéis com tinta corroída são molhados com água, uma tensão é criada entre as áreas hidrofóbicas e hidrofílicas, que pode levar a danos mecânicos nessas áreas da tinta [41]. Quanto às alterações da cor do papel, alguns produtos de degradação coloridos são dissolvidos, deixando o papel com uma aparência mais clara, isso altera o contraste entre a tinta escura e o tom do papel e deve ser considerado principalmente quando se tratam de pinturas [37].

Assim, ainda para os tratamentos de desacidificação, têm sido propostos alguns procedimentos onde se recorre a solventes orgânicos que permitem ser aplicado em spray e podemos citar: (i) carbonato de magnésio em metanol ou etanol; (ii) o hidróxido de bário em metanol, se não levarmos em conta a sua toxicidade vem sendo muito recomendado o seu uso porque apresenta vantagens em termos de controle da dissolução das tintas, tem como desvantagem o excesso dos produtos de neutralização não poderem ser removidos no tratamento [32]. Quer métodos aquosos quer não aquosos podem deixar um resíduo de cristais brancos como um resultado da desacidificação do papel [41]. Daí que mais recentemente vem sendo pesquisados métodos de desacidificação baseados nas tecnologias de nano partículas de magnésio e hidróxido de cálcio em álcool, com resultados promissores [41].

Objetivando também esse problema, muito recentemente em 2013 Rouchon, propôs um método de desacidificação por contato, que é baseado em intercalamento, que consistem em colocar os documentos em contato com papéis impregnados de alguns compostos, como exemplo temos os haletos como NaBr, NaCl, esses conjuntos são prensados e guardados com uma alta umidade relativa por vários dias, essa provoca a migração dos princípios ativos dos papéis intercalados para os documentos [42]. Tratamentos feitos com umidade elevada, mas controlados, causam menos efeitos secundários e são mais seguros para o papel, diminuindo o aparecimento de halos ao redor da tinta, migração das linhas das tintas e mudanças de cor. Na literatura é relatada a utilização de brometo de sódio e carbonato de cálcio e ainda brometo de tetrabutilamonio trazendo resultados promissores, mostrando diminuição da degradação do papel de tinta ferrogálica contendo íons de ferro ou cobre [42][43].

Todas essas questões, os prós e os contras devem ser levados em consideração na hora da tomada de decisão sobre qual tratamento trará menos efeitos secundários aos documentos a serem tratados. Neste trabalho a análise, seja dos tratamentos, seja dos seus efeitos secundários, foram basilares para a escolha do método mais correto que no estado dos conhecimentos nos aponta para o uso de fitatos, como veremos a seguir.

## **2. CARACTERIZAÇÃO MATERIAL E DIAGNÓSTICO.**

### **2.1 Diagnóstico do estado de conservação dos documentos**

O levantamento do estado de conservação foi realizado com o recurso de uma tabela excel para avaliação de danos, que foi desenvolvida no IICT para documentação de diagnósticos e

intervenções de conservação realizadas em documentos gráficos [4]. Esta tabela engloba, em diferentes separadores: a identificação da peça; a sua caracterização material e estrutural; o estado de conservação; e a finalizar, a proposta de intervenção e o registo de tratamento efetuados.

Relativamente ao separador referente ao estado de conservação, são considerados grandes grupos de possíveis danos: Alterações visuais; Danos mecânicos; Danos de origem biológica; Danos específicos; Intervenções anteriores. Para cada dano é atribuído um número de zero a três, que o quantifica tendo em conta a sua intensidade, sendo que o zero representa a inexistência do dano e os números 1 a 3, representam respectivamente, dano ligeiro, médio ou intenso. Através da média aritmética destes quantificadores obtêm-se um valor que é convertido numa designação, relativa tanto ao grau de deterioração como à acessibilidade dos documentos, associando-se ainda a estes um sistema de cor facilmente reconhecível (verde, amarelo e vermelho) e que se mostra na Figura abaixo [4].

Intensidade MÉDIA dos DANOS	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	
ESTADO de CONSERVAÇÃO	MB	B	B	B	B	B	B	B	B	R	R	R	R	R	R	R	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	MD	MD	MD	MD	MD
ACESSIBILIDADE	Verde										Amarelo					Vermelho																

Figura 9- Conversão da intensidade média dos danos presentes num documento avulso ou livro em designações de condição – “muito bom” (MB), “bom” (B), “razoável” (R), “deteriorado” (D), ou “muito deteriorado” (MD) – e níveis de acessibilidade: “geral”, assinalado a verde; “reservado”, a amarelo; e “inacessível”, a vermelho.[4]

Esta sistematização do levantamento do estado de conservação tornou-se uma importante ferramenta para otimização no processo de escolha dos documentos, tanto para análise, como para intervenção, pois a partir da atribuição da intensidade dos danos, são realçados a vermelho os documentos que necessitam de intervenção imediata como se pode ver na Figura 10, e o tipo de dano a tratar.

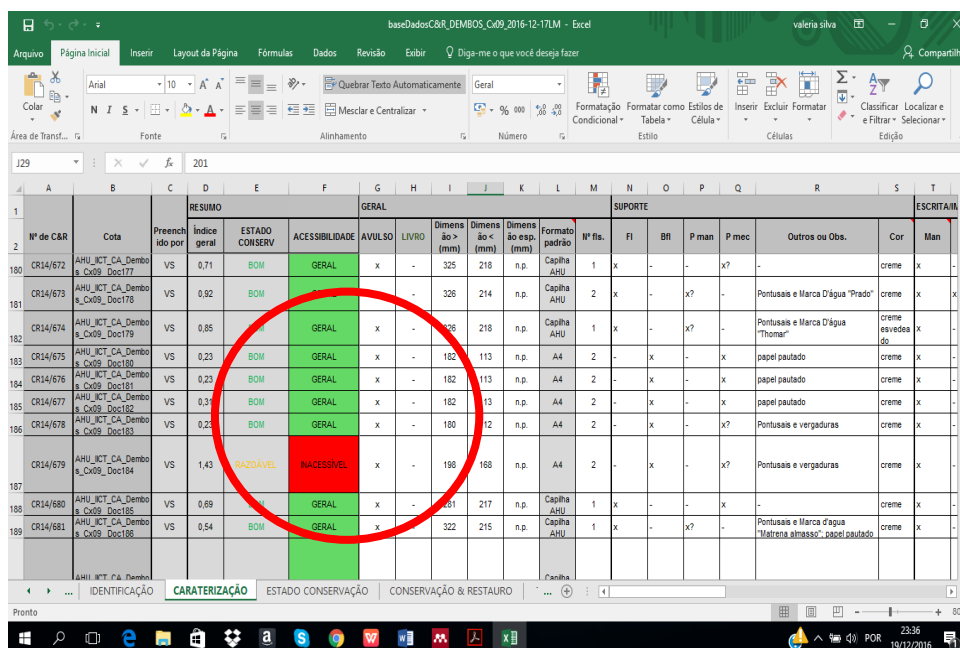


Figura 10 -Ferramenta para avaliação de ‘dano’ – separador “Caracterização “ identificando do de conservação e acessibilidade [4].

Da análise individual dos 203 documentos da caixa 09, conclui-se que, conforme se pode ver na Figura 11, onde estão representados tanto o grau de acessibilidade como o grau de deterioração dos documentos, baseados nos dados fornecidos pela tabela, somente 4% destes se apresentam “Deteriorados” e “Inacessíveis”, e que a maioria tem um grau de acessibilidade “Geral”, ou seja, mesmo que apresente danos ligeiros / médios (grau de deterioração “Bom” ou “Razoável”), pode ser consultado sem risco de agravamento de danos.<sup>9</sup>

De uma forma geral percebeu-se vários tipos de degradação presente nos documentos, entre os quais manchas mais acentuadamente nas linhas de dobragem, e na parte em que o documento estava mais exposto e manchas causadas pelos adesivos usados na selagem; Fissuras, rasgos e lacunas causadas pelos vincos de dobragem e pelos adesivos de selagem e pelo manuseamento; e ainda o encarquilhamento principalmente na região onde eram aplicados os lacres

Com relação a danos por tintas de escrita algumas lacunas observadas são causadas por ingestão de insetos e não pela oxidação da tinta, esse aliás foi uma das primeiras razões para a caracterização das tintas, mas a impossibilidade de identificação do ligante (material que pode atrair os insetos e provocar a deterioração biológica) não nos permite avançar sobre as reais causas de deterioração desses danos, que se afiguram algo diferentes dos causadas pela oxidação da tinta e corrosão do suporte. Outros danos também foram observados sendo esses tipicamente identificados em tintas ferrogálica, tais como lacunas, fissuras, fragilidade e escurecimento do papel necessitando vários documentos de uma estabilização para uma maior vida útil.

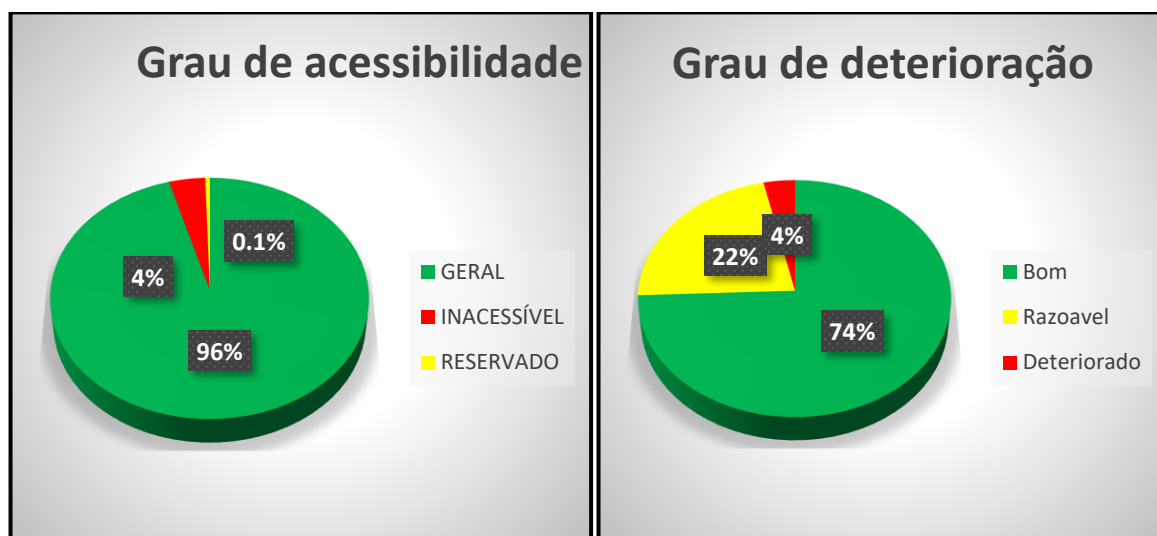


Figura 11-- Gráficos de grau de acessibilidade e grau de deterioração- baseado nos dados da tabela de avaliação de danos. Geral: 195 docs. Inacessível: 8 docs. Reservado: 1 doc. / Bom: 153 docs. Razoável: 45 docs. Deteriorado: 6 docs

<sup>9</sup> A mesma metodologia de diagnóstico foi também realizada, no decurso deste trabalho, para uma outra caixa do Arquivo dos Dembos do AHU, a caixa 07, que estava previamente sinalizada como contendo documentos em mau estado e que não tinha sequer uma contabilização total dos documentos presentes. Foram então identificados um total de 213 documentos, que foram caracterizados e avaliado o estado de conservação para a quase totalidade. Durante essa avaliação foi ainda necessário retirar vários documentos das embalagens onde se encontravam, por não serem adequadas à sua dimensão ou condição, tendo sido acondicionados individualmente em capilha, a maioria dos documentos. Previamente foi feito um registo fotográfico de todos os conjuntos de documentos aí presentes, de forma a ser perceptível a organização e acondicionamento original (um registo fotográfico semelhante foi ainda feito para a 8ª caixa do conjunto).

Tabela 3- Resumo da caracterização visual dos documentos da cx. 09

<b>Tipo de Papel</b>		
Mecânico		58
Manual		90
Não foi possível identificar		54
<b>Tipo de tinta</b>		
Ferrogálhica		69
Carbono		12
Sintética		2
Não foi possível identificar		6
<b>Tipos de escrita</b>		
Manuscritos		203, dos quais 32 tem impressões
<b>Fissuras no texto</b>	<b>Danos por inseto</b>	<b>Indicação de estabilização por fitado</b>
29	7	14

Para melhor compreensão do caso de estudo apresenta-se (Tabela 3) um resumo da caracterização dos documentos da caixa 09 do Arquivo dos Dembos, ao nível do tipo de papel e tinta, assim como do modo de escrita, manuscrito ou impresso, e também um resumo do estado de conservação e das propostas de intervenção, realçando-se os dados que foram mais representativos para auxiliar na tomada de decisão relativamente aos documentos a seleccionar para análise ou para serem sujeitos a intervenção direta de conservação.

A partir desses dados, seleccionaram-se 35 documentos, que foram inicialmente separados por tipologia das tintas que foram caracterizadas visualmente (ver tabelaxx), e foram analisados mais profundamente pela caracterização molecular, tendo também em conta um possível futuro tratamento de estabilização das tintas em alguns destes documentos.

## **2.2 Caracterização molecular das tintas de escrita**

### **2.2.1 Análise por microEDXRF**

As análises de caracterização das tintas iniciaram-se pela técnica de micro fluorescência de raios X dispersiva de energias (microEDXRF), técnica elementar que tem como objetivo detectar os elementos que compõe as tintas de escrita. Para pontos de análise ver anexo IV.

Foi efetuada uma classificação preliminar, a partir da observação a vista desarmada, e luz transmitida, propondo-se inicialmente quatro grupos de tipologia das tintas, nomeadamente ferrogálhicas, tintas de carbono, tintas sintéticas e mistas (ver tabela A.2 anexo VI). Os pontos de análise foram escolhidos a partir das observações feitas, no microscópico estereoscópico, preferindo-se os locais onde havia uma maior concentração de tinta.

Tabela 4 - Elementos identificados nas análises de microEDXR

	002	003	005	007	009	010	014	016	017	022	026	027	029	037	047	051	053	055	057	058	064	070	072	074	077	081	085	094	105	111	114	120	147	163	184
Fe	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
K	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ca	x		x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x		x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
Cu										x			x																						
Cr																												x		x		x		x	
Cl														x				x										x						x	
Ba				x	x	x	x	x	x			x	x	x		x	x	x		x				x	x		x				x			x	
Ti			x			x						x		x			x					x			x	x	x			x		x	x	x	x
Mn										x					x																				
S			x		x				x								x	x		x	x	x	x			x	x	x	x				x		x
Si					x								x						x					x							x				

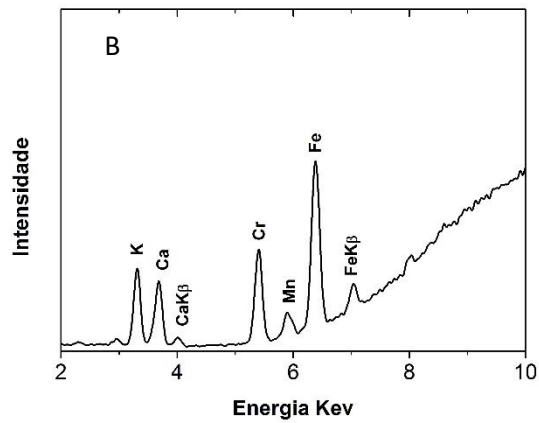
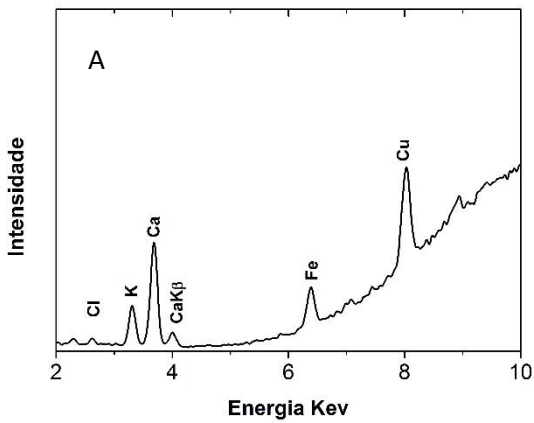
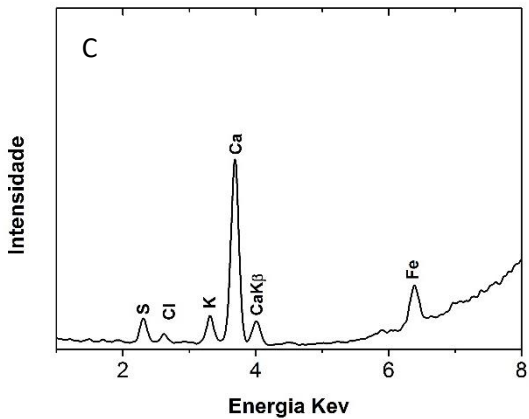


Figura 12 - Espectro A) doc 29 indicando Cu; B) doc 94 indicando Cr; C) doc. 64 papel linha preta, tinta linha cinza.



Como resultado temos os elementos Fe, K e Ca foram detectados na quase totalidade dos documentos, excetuando-se os docs 3, 26, 51, 64,105 onde não detectamos Ca, quer nas tintas de escrita quer no papel. Em alguns documentos adicionalmente, nas tintas de escrita, foram também identificados Cr, Cl, Ba, Ti, Mn, S e Si (ver tabela 4), dada a baixa concentração que são encontrados podem ser o resultado de íons presentes no sulfato de Fe [44] (ver tabela 4). Há no nosso caso apenas uma exceção, o doc. 64, onde identificamos o Fe apenas no papel indicativo de uma tinta não ferrogálica.

O cobre, elemento adicionado por se acreditar que influenciava na cor das tintas, foi identificado em dois documentos, o doc. 22 e o doc. 29, o que junto com a presença do Fe, nos indica uma tinta mista [16]. O crómio foi identificado em alguns documentos (ver tabela 4) e curiosamente nos que datam a partir de 1870, tendo esse pigmento começado a ser produzido comercialmente a partir de 1814 [45].

A razão de intensidade dos picos a ~ 6.40 Kev do Fe para cada elemento na tinta e no papel dos dados adquiridos nas análises de EDXRF permitiu uma avaliação semi-quantitativa da quantidade relativa de Fe para cada documento. Assim verificou-se que segundo este parâmetro os documentos se dividem em três grupos como se apresenta na Tabela 5, i) Fe apenas na tinta; ii) ( $Fe_{tinta/papel} \geq 6$ ) iii) ( $Fe_{tinta/papel} \leq 6$ ).

Tabela 5 - Razão da intensidade do pico de Fe Tinta/Papel.

i) Fe apenas na tinta	ii) $Fe_{tinta/papel} \geq 6$	iii) $Fe_{tinta/papel} \leq 6$
Docs. 10, 14, 16, 26, 37, 51, 105, 120.	Docs. 3, 55, 64, 70, 72, 74, 77, 81, 85, 94, 147, 163, 184.	Docs. 2, 5, 7, 9, 17, 22, 27, 29, 47, 53, 57, 58, 111, 114.

A microscopia de Raman a qual descrevemos a seguir, permitirá a confirmação da presença da componente gálgica e da presença de tintas mistas a base de carbono.

### 2.2.2. Análise por microscopia Raman

Foram escolhidas duas referências para as análises de Raman, o padrão 1 com base no artigo de Ponce, *et. al.* [2], produzida com ácido gálgico e  $Fe^{2+}$  (agFe) e o padrão 2 produzido pela Dra. Paula Nabais com extrato de noz de galha e  $Fe^{2+}$  (ngFe).

Na Figura 13 verificamos que os dois padrões, apresentam as bandas de acordo com as publicadas por Ponce *et. al.* e apresentadas na Tabela 6, e ainda as bandas que Lee [24] considera necessárias para a identificação de uma tinta ferrogálgica, já referidos na introdução: as duas bandas principais a 1469 e 1336  $cm^{-1}$  juntamente com a presença dos picos a 599-533  $cm^{-1}$  (larga) e 428  $cm^{-1}$ ; apresenta ainda as bandas características de distensões assimétrica e simétrica do grupo carboxilato complexado com um íon metálico, a 1574 e 1423  $cm^{-1}$ , respectivamente [2].

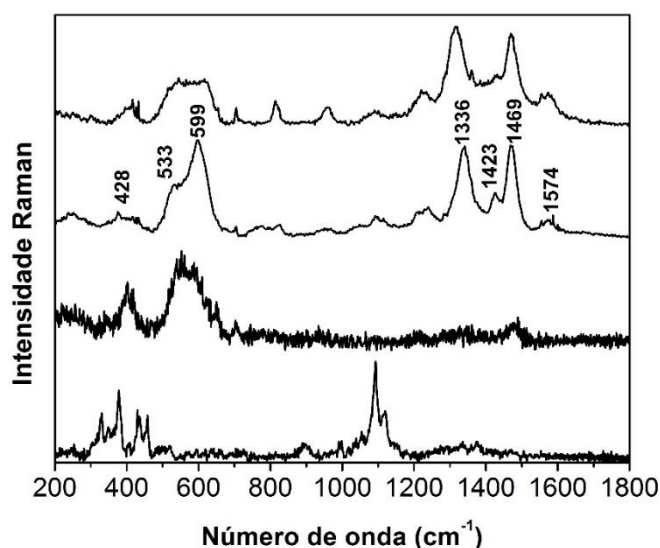


Figura 13 - Espectro Raman do padrões de tinta ferrogálgica aplicados em papel A) agFe ; B) ngFe ; C) doc. 22 original ; D) suporte em papel de filtro (cinzento),  $\lambda_{exc} = 785$  nm.

Nas tintas dos documentos originais, do arquivo dos Dembos, a aquisição espectral foi difícil, analisados 6 documentos com o laser 785 nm, para determinarmos o componente gálico, mas todos os 35 documentos foram analisados com o laser 633 nm para detectarmos as tintas de carbono. Conseguimos bons sinais para os dois padrões que foram analisados posteriormente pela otimização do sinal, Anexo I; os espectros obtidos são caracterizados essencialmente pela presença do envelope espectral centrado a entre 400 e 558  $\text{cm}^{-1}$ , como exemplificado com o espectro da tinta negra do doc 22, figura 13; não tendo sido possível identificar as características bandas a 1341 e 1477  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros Raman adquiridos. Na tabela 2 apresenta-se a atribuição de bandas de acordo com a literatura.

É de salientar que foi possível identificar nos dois padrões, ainda que de fraca intensidade, uma banda a  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ , não descrita na literatura (ver figura A.2 em anexo I.1), possivelmente resultante de distensões OH. Por outro lado, considerando Huguenin *et al.* 2015 prevíamos observar uma banda a 1604  $\text{cm}^{-1}$  atribuída por este autor a distensões C-C do anel aromático. No entanto, em nenhum dos padrões se observou esta banda. Na verdade, a literatura sobre tintas (ver tabela 6) propõe estas vibrações a  $\sim 1565 \text{ cm}^{-1}$ , um desvio de c. 50  $\text{cm}^{-1}$  em relação ao ácido gálico não complexado.

Tabela 6 – Atribuições das bandas encontradas nas tintas, nos padrões e na literatura.

<b>Bandas do padrão (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref. Ponce et al., 2016</b>	<b>Arquivo dos Dembos Doc 022</b>
242 (w)	-	-
428 (br)	394 (br)	400 (w)
500-600 (br)	500-600 (br)	558 (w)
771 (w)	-	-
820 (m)	812 (m)	-
943 (m)	961 (m)	-
1086 (w)	1094 (w)	-
1234 (br)	1232 (br)	1213 (w)
1338 (s)	1306 (s)	1341 (w)
1422 (w)	<b>1422 (w)</b>	-
1469 (s)	1466 (s)	1477 (w)
1564 (m)	<b>1567 (m)</b>	-
3524 (w)	3530 (w)	-
3568 (w)	3568 (w)	-

s=strong; m=médium; w=weak; sh=shoulder; br=broad  
 $\nu$  stretching;  $\delta$  deformation;  $\gamma$  out of plane deformation;  $\beta$  in plane deformation;  $\tau$  torsion; Sym = simétrico; asym = antisimétrico

Foram produzidos padrões de tintas de negro de marfim, que apresenta as características bandas a 1341 e 1589  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à distensão dos anéis aromáticos no plano, Figura 15 [46] [47]. Por comparação podemos afirmar que observamos tintas mistas de carbono em 30 dos 35 documentos estudados. No caso do doc. 64, Figura 15, onde não se identificou Fe por microEDXRF, podemos concluir que foi usada uma tinta de carbono, Anexo I.3.

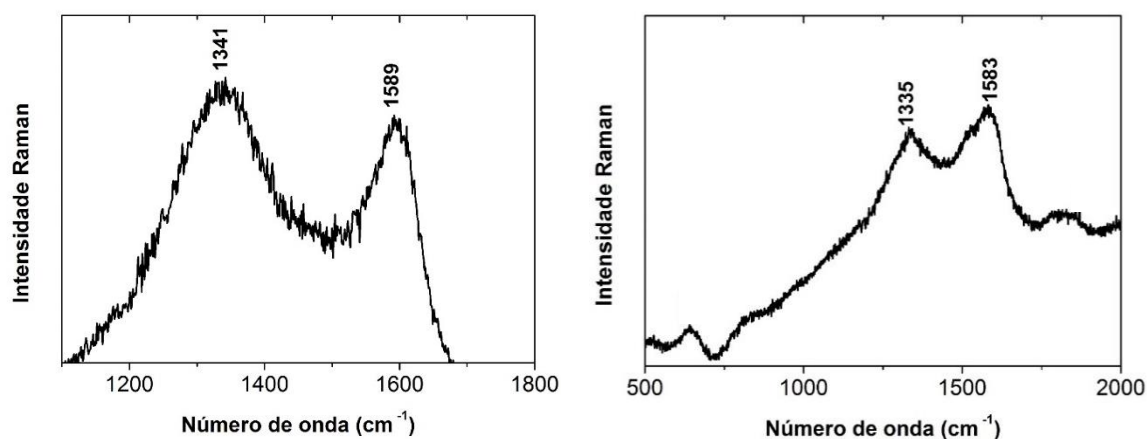


Figura 15- Espectro Raman da referência tinta negro de marfim com bandas em 1343 e 1592  $\text{cm}^{-1}$  (esquerda) e da tinta do doc 64 (direita),  $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$

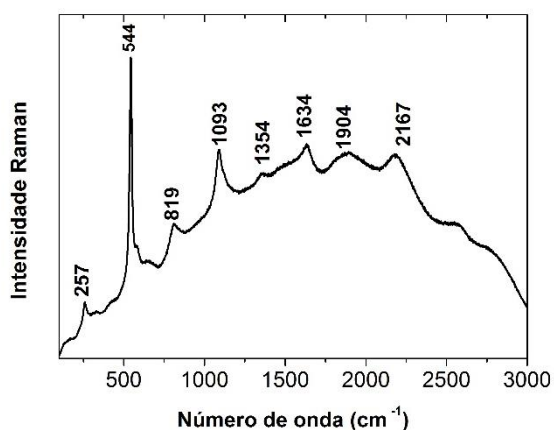


Figura 16 – Doc. 147 – tinta sintética  $\lambda_{\text{exc}} = 785$ .

Temos ainda dois documentos com tinta possivelmente sintética ainda não identificada.

### 3 CONSERVAÇÃO E RESTAURO

#### 3.1 Proposta de intervenção

Após uma análise da literatura relativa a tratamentos de estabilização da tinta ferrogálica (ver 1.6), com a utilização de várias técnicas, como água a ferver, os desacidificantes hidróxido de cálcio, bicarbonato de cálcio, bicarbonato de magnésio, e os fitatos de cálcio, sódio e magnésio, técnicas mais comumente utilizadas, essas técnicas foram consideradas para a intervenção por termos um bom número de pesquisas realizadas em documentos históricos, o que permitem validar os resultados sobre os prós e os contras desses tratamentos. Entre os autores a utilização combinada de fitato de cálcio e bicarbonato de cálcio é dos tratamentos que nos traz os melhores resultados, pois causa menor amarelecimento, deixa uma maior reserva alcalina, tem um maior poder de inibição da oxidação, e em geral não causar grandes modificações na cor das tintas, trazendo assim menos efeitos

secundários a documentação, para além disso é o mesmo tratamento utilizado nos demais documentos do arquivo e o mais comumente utilizado no AHU, obtendo resultados satisfatórios.

Este é um procedimento aquoso que envolve imersões sucessivas do documento a tratar, como tal, tendo em conta os possíveis riscos associados (conforme referido no 1.6) são propostos diversos cuidados para a sua aplicação, de forma a evitar/atenuar os efeitos secundários [48].

Em primeiro lugar é fundamental verificar se os documentos poderão ser sujeitos a este tratamento, realizando-se testes prévios que incluem: observação visual com lupa, para sinalização da presença de áreas com grande quantidade de tinta, tintas dissolvidas em zonas com manchas de veículo aquoso, camadas de tinta espessas, materiais de secagem da tinta, depósitos superficiais na tinta; observação com luz UV, para detecção de escurecimento nas tintas e/ou a presença de auréolas em torno da tinta de escrita, não perceptíveis com luz visível; e também testes de solubilidade a todos as tintas presentes; e para finalizar, testes para detecção da presença de íons de  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  com tiras de papel de filtro impregnado com batofenantrolina em etanol [49][50][51].

De acordo com os resultados do diagnóstico, foram identificados oito documentos em condição “inacessível” que necessitavam de uma intervenção de conservação prioritária: docs. 2, 3, 16, 23, 30, 33, 51 e 184. Estes documentos foram todos visualmente identificados como sendo manuscritos a tinta ferrogálica, o que foi comprovado pelos resultados das análises de XRF e Raman. Além disso, na maioria destes documentos foi assinalada, durante o diagnóstico, a presença de fissuras em zonas de texto provocadas pela tinta (excetuam-se os docs. 23, 33 e, mais uma vez, o 184).

Desta forma, foi considerado fundamental fazer a estabilização das tintas ferrogálicas presentes nos documentos 2, 3, 16, 51 e 184, de forma a que estes recuperem a sua estabilidade e possam vir a ser manuseados sem risco de perda de informação.

### **3.2 Estabilização das tintas com Fitato de Cálcio**

Como referido, o fitato de cálcio, é um agente quelante que fixa os íons de Fe livres de forma a que estes deixem de estar disponíveis para favorecer reações de oxidação que degradam a celulose. O procedimento engloba ainda uma lavagem prévia para remover produtos de degradação e/ou prejudiciais e, após a estabilização com o fitato de cálcio, uma desacidificação com bicarbonato de cálcio que inibe a corrosão da tinta e deposita uma reserva alcalina no papel [23][39], e também a aplicação final de encolagem de gelatina para proteger e dar flexibilidade e resistência mecânica ao papel, e permite ainda a fixação pontual de papel de suporte (papel japonês fino ou tissue) em zonas com lacunas e/ou fissuras de forma a reforçar a estabilidade física do documento.

Realizamos os pré-testes e os dados obtidos são apresentados na tabela do anexo V, contudo destacam-se os resultados dos testes de solubilidade, por estes terem inviabilizado o tratamento de todos os documentos previamente selecionados – estes possuem um carimbo vermelho como o apresentado na Figura 17 que é extremamente solúvel em água.

Desta forma foi selecionado mais um documento, um dos poucos da caixa 09 que não apresenta o referido carimbo, que também apresenta danos provocados por tinta ferrogálica e foi analisado pelos métodos espectroscópicos (microEDXRF e Raman). Após os testes prévios verificou-

se que este documento poderia ser estabilizado pelo método do fitato de cálcio.

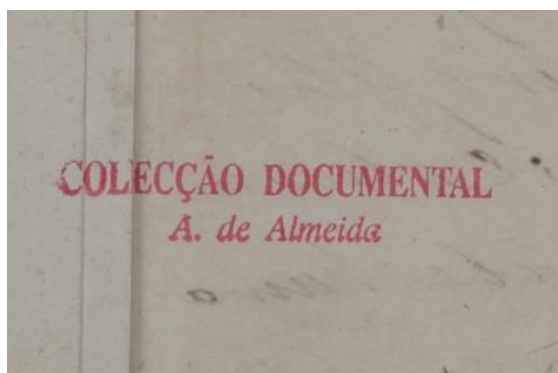


Figura 17 - Carimbo em quase a totalidade dos documentos da cx. 09

Para uma maior rentabilização do tratamento, foram ainda selecionados e testados os documentos 317, 322 e 332 da caixa 03 que se apresentavam em condição “inacessível” por danos por tinta ferrogálica e que não possuem qualquer carimbo, mas o documento 332 apresentava solubilidade e foi descartado para o tratamento (ver tabela A.1).

Após os testes prévios e seleção final de todos os documentos a tratar iniciou-se o procedimento dos documentos 27, 317 e 322.

Para o documento 27 da caixa 09 foi ainda anteriormente necessário fazer uma higienização com trincha suave e uma limpeza por meios mecânicos a seco, recorrendo-se a uma borracha vulcanizada (Smoke Sponge®) para remoção de sujidade superficial levemente aderida ao suporte, que poderia dissolver-se durante os tratamentos aquosos e penetrar em maior profundidade no papel.

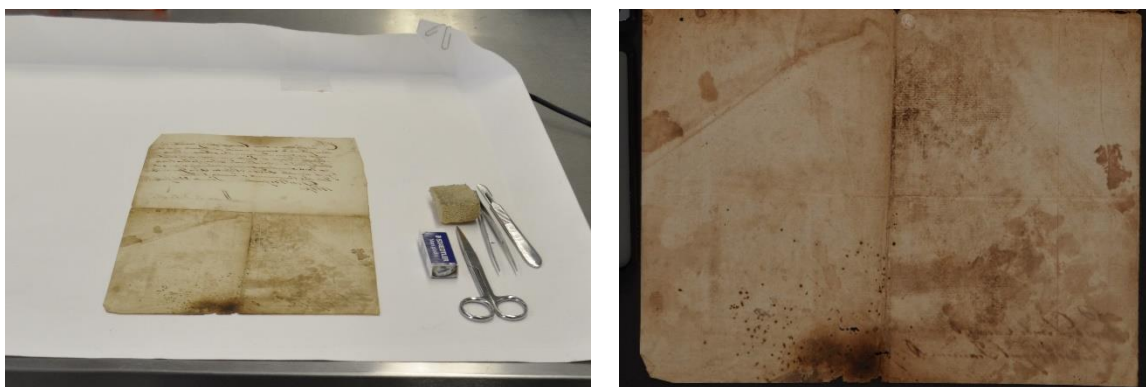


Figura 18 - Doc.027 – Cx . 09 – Higienização a seco.

O tratamento de estabilização de tinta ferrogálica com fitato de cálcio implica a preparação prévia das soluções que serão utilizadas: bicarbonato de cálcio, fitato de cálcio e gelatina a <1%.

A solução aquosa de bicarbonato de cálcio saturada é preparada com carbonato de cálcio. O carbonato de cálcio não é facilmente dissolvido em água, necessitando assim de dióxido de carbono para uma melhor dissolução, tendo-se recorrido à água com gás comercial [52]. De forma a dissolver e formar o Bicarbonato de cálcio que se forma a baixas temperaturas, a solução precisa de ficar no frigorífico por pelo menos uma noite.

Em seguida preparamos a solução de fitato de cálcio, que será a nossa solução com a função quelante, com ácido fítico e carbonato de cálcio nossa solução desacidificante.

A gelatina tipo B, é preparada por dissolução (0.5%) em água a temperatura de 40°C, e tem a função de reforçar o suporte que se encontra fragilizado, sendo também utilizada para a consolidação de rasgos e lacunas dos documentos durante o processo.

Tendo mais uma vez em conta a minimização de riscos associados é utilizado um suporte rígido para a manipulação e suporte do documento durante todo o tratamento, reduzindo o risco de fissuração, fragmentação e/ou perda de fragmentos. Foi utilizada uma estrutura produzida pela equipa de conservação e restauro do IICT/AHU, realizada com canos de PVC e uma rede em poliéster, para dar sustentação ao documento durante todo o tratamento, sendo este ainda protegido numa sanduiche de um tecido não tecido de viscosa, Paraprint®, que evita/atenua o seu movimento e apoia a umidificação por capilaridade.

Além do mais, é fundamental que a umidificação do documento seja feita da forma mais gradual e homogênea possível, uma vez que poderá criar uma tensão entre as áreas hidróscópicas que se encontram nas tintas degradadas e as áreas hidrófilas do papel degradado ao redor, que poderá causar fissuração do suporte [48].

O procedimento é iniciado com uma umidificação gradual (i) uso do umidificador ultrassônico mantendo a umidade a cerca de 80%, por 15 min, para que haja uma preparação prévia do papel à umidificação seguinte; (ii) a pulverização que é feita inicialmente com etanol a 100%, aumentando-se gradualmente o teor de água presente, com soluções de etanol a 70% e 50%; finalmente (iii) uma primeira imersão da peça em água.



Figura 19- Suporte para manuseamento do documento durante o tratamento.

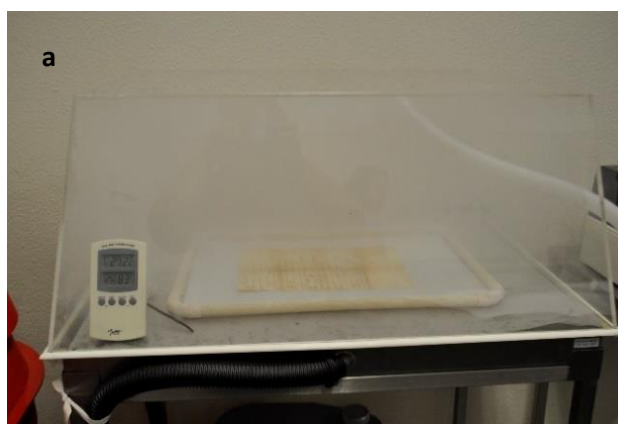


Figura 20 - a ) umidificação por umidificador ultrassônico b) umidificação por pulverização

O 1º banho tem como finalidade a remoção tanto de produtos prejudiciais ao documento como dos produtos de degradação da tinta solúveis em água. Os componentes mais prejudiciais são: ácido sulfúrico, íons de  $Fe^{2+}$  e íons de Cu, que são invisíveis, sendo parcialmente removidos pela parcialmente em água. Para não se remover componentes importantes como o carbonato de cálcio recomenda-se a utilização de água de boa qualidade [48], no nosso caso utilizamos água corrente filtrada, pois essa contém sais, o que não acontece com a água destilada que pode desmineralizar a peça.

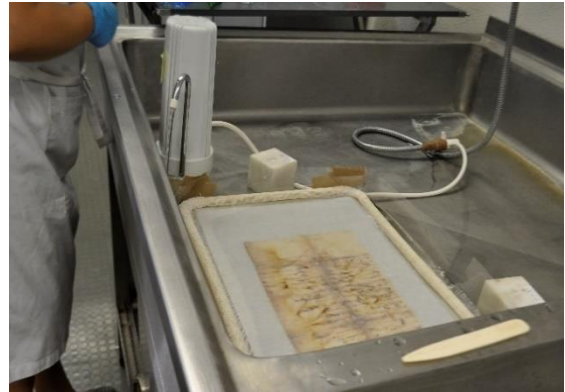


Figura 21 - 1º Banho- com água corrente filtrada

O 2º banho é realizado com o fitato de cálcio, com a solução anteriormente preparada, tendo sempre que observar o pH da solução que deve estar entre 5 e 5.8, e deve, se necessário, ser ajustado com a adição uma solução de amônia a 1.25% [39][51]. Durante o tratamento é analisado ainda se há algum resquício de Fe livre, utilizando as fitas de batofenantrolina, para se analisar se há ainda algum sinal de  $Fe^{2+}$  no papel ou se a solução está já saturada de íons de Fe, o que poderá acontecer no caso de serem tratados muitos documentos sucessivamente nas mesmas soluções. Quando esses não são mais detectados o documento passa para o próximo banho.

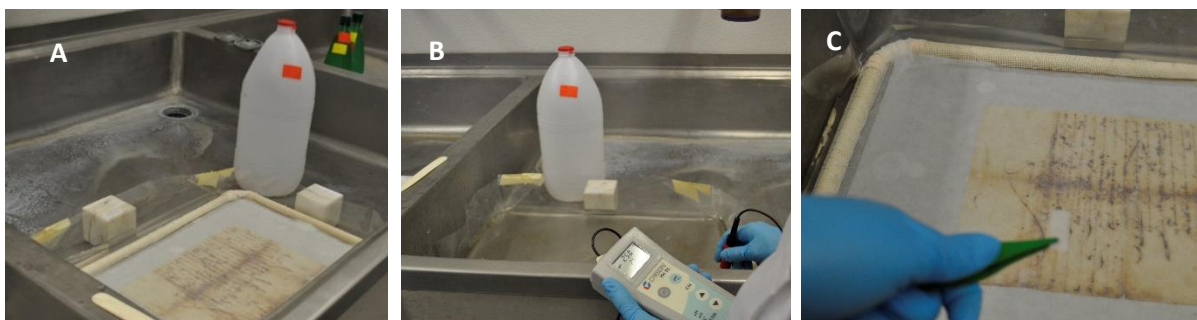


Figura 22 - 2º Banho – A) Fitato de cálcio; B) Monitoramento do pH; C) Verificação de saturação da água

O 3º banho é realizado com a solução de bicarbonato de cálcio, e sua principal função é desacidificar o papel e ainda deixar uma reserva alcalina no mesmo para prevenir a acidificação no futuro.

Após os banhos o documento é posto numa mesa de sucção para diminuir a umidade, sendo posteriormente aplicada com trincha suave uma encolagem de gelatina nas superfícies da frente e do verso do documento.



Figura 23 - 3º Banho-Bicarbonato de cálcio



Figura 24 - Aplicação de gelatina

Esta gelatina é utilizada tanto para o reforço como para a consolidação dos documentos, esta feita com papel japonês, em todos os rasgos e lacunas.



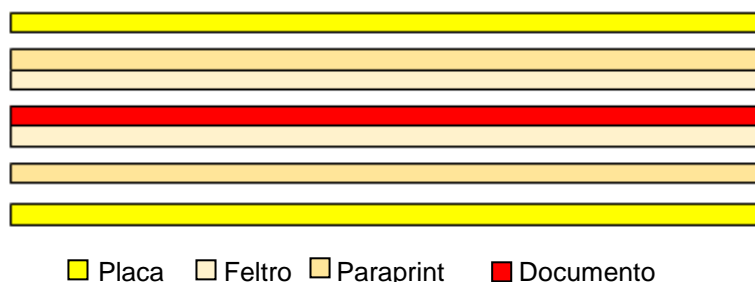
Figura 25 - Consolidação com papel japonês e gelatina

O último passo do processo de tratamento é a secagem, que é acompanhada pela planificação do documento.



Figura 26 - Planificação e secagem do documento

Neste passo os documentos são ensanduchados, conforme o esquema abaixo, entre camadas de tecido não tecido de poliéster (Paraprint ®), feltro de lã (numa fase posterior substituído por mata-borrão) e placas de aglomerado protegido com melamina. Na fase inicial da secagem só deve ser aplicado peso leve, pois devem ser evitadas tensões locais, e devem secar o mais homoganeamente possível, sendo só utilizada uma prensa quando o documento já está praticamente seco:



Após o processo de tratamento repetimos as análises de colorimetria, e comparamos com as realizadas antes do tratamento (Anexo VIII), e concluímos que houve um leve clareamento do documento 027 tendo em conta as coordenadas  $L^*a^*b^*$ . Nos outros documentos tratados não foram feitas as análises de colorimetria, pois a escolha desses documentos se deu apenas no momento do tratamento, não tendo passado pelas análises espectroscópicas.

Para os restantes documentos da caixa 09 que haviam sido inicialmente selecionados para o tratamento por se apresentarem instáveis, embora este procedimento com o fitato de cálcio não tenha sido viável pela alta solubilidade dos carimbos vermelhos, indicou-se o procedimento de consolidação, e no nosso caso foi realizado em um dos documentos nomeadamente o Doc. 002, as fissuras e lacunas existentes em zonas de escrita nos documento foram então consolidadas com um papel japonês transparente utilizando-se o adesivo NOME QUÍMICO (Klucel G®) preparado numa solução de 4% em etanol de forma a evitar a migração dos componentes degradativos da tinta que são solúveis em água, mas que com este procedimento não são estabilizados.

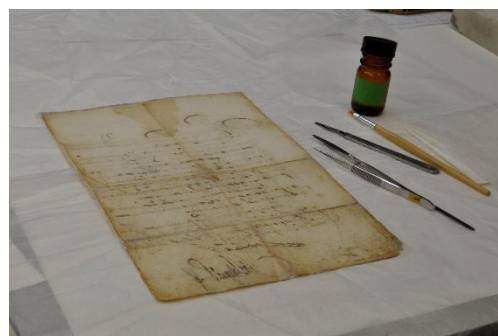


Figura 27 - Consolidação com Klucel gel

### 3.3 Proposta de preservação

Após o tratamento executado é necessário algum cuidado referente a conservação preventiva, isso implica na observação e monitoramento de diversos fatores que são indispensáveis para a preservação da documentação.

- O acondicionamento das peças, preferencialmente em capilhas *acid free*, evitando assim a acidificação do documento, e ainda sua devida identificação para tornar mais fácil a busca no acervo;
- Quanto ao acesso, dada a fragilidade do suporte, o ideal será a devida digitalização do acervo, permitido acesso apenas aos arquivos de imagens digitais, evitando assim maior degradação que pode ser causada pelo manuseamento dos documentos.
- Além disso, há ainda a necessidade de tratamento da totalidade do arquivo dos documentos que ainda necessitam de procedimentos seja de higienização, seja de consolidação física ou estabilização das tintas.

#### 4. CONCLUSÕES FINAIS

Este estudo centrou-se no diagnóstico do estado de conservação, caracterização a nível molecular e estabilização das tintas de escrita nos documentos da caixa 9 do arquivo dos Dembos.

No processo de diagnóstico a utilização da tabela desenvolvida pelo AHU se mostrou muito eficiente para a escolha da documentação, desta caixa 9, tendo em vista nos permitir uma visão tanto geral como específica de cada documento, facilitando assim a escolha dos documentos a serem tratados.

No âmbito da caracterização das tintas, um dos objetivos principais era o de investigar se teriam sido utilizados materiais e/ou receitas diferentes das Europeias, por exemplo a nível da fonte de polifenóis e ligante. Com os resultados obtidos não nos foi possível identificar "uma marca" específica dos Dembos. Por outro lado, a informação recolhida permite-nos olhar de outra forma o estado de preservação das tintas de escrita. Num primeiro ponto, podemos afirmar que a seleção a "olho nu" não é suficiente para identificarmos as tipologias das tintas. Mais importante, o fato da maioria ser composta por tintas mistas de carbono e ferrogálicas poderá justificar o seu bom estado de conservação Figura 28. Observa-se também um padrão entre os compostos das tintas quando organizadas cronologicamente, tendo uma maior multiplicidade de compostos uma hipótese é que este fato possa estar de alguma forma relacionado aos períodos de guerras. Esta hipótese só poderá ser confirmada com um número maior de documentos pesquisado.

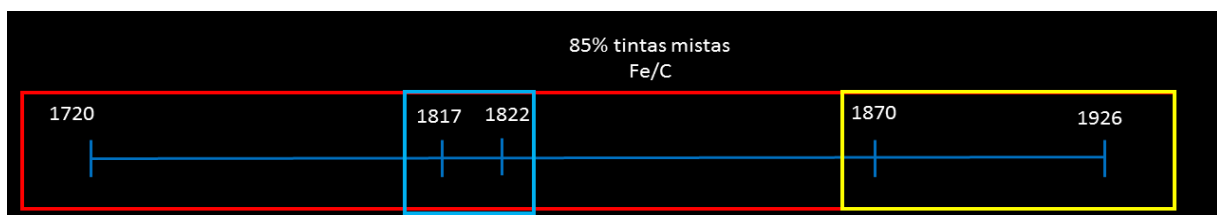


Figura 28 - Cronologia das tintas- 1817/1822 – tintas com Cu; 1870/1926 tintas sintéticas e com identificação de Cr.

A escolha do tratamento de intervenção baseou-se nos dados de literatura que apontavam ser o tratamento com fitato de cálcio/bicarbonato de cálcio o que apresentava melhor estabilização da degradação da tinta ferrogálica e menores efeitos secundários. Este mostrou-se de fácil aplicação, por se ter protocolos bem definidos na literatura, e que vão desde os pré-testes até a intervenção em si, facilitando assim o procedimento, e contribuindo para minimizar os efeitos secundários nos documentos. Este tratamento tem como base teórica ser o íon ferro não complexado a principal causa de degradação, e o seu funcionamento está diretamente relacionado com a capacidade do fitato "captura-lo". No entanto, é de referir que literatura mais recente aponta ser a principal causa de degradação o ácido gálico não complexado com os íons ferro [27]. Se assim for, teremos de avaliar se este será o melhor tratamento, ou se não poderá ter precisamente, a longo prazo, o efeito contrário ao desejado, ao "libertar" ácido gálico.

Por fim podemos afirmar que em 2016, numa publicação em que sistematicamente se investigou a estrutura base de uma tinta ferrogálica [2], se propôs uma nova estrutura para o complexo ferro-gálico, diferente da até agora aceite pela comunidade de conservação e restauro. Foi com base nesta "nova" estrutura que interpretamos os espectros Raman obtidos.

Este nova estrutura bem como o artigo que traz evidência experimental para o papel na degradação da tinta do ácido gálgico [2][27], indicam novos e interessantes caminhos para pesquisas futuras no campo da estabilização das tintas e da otimização dos processos de tratamento utilizados até o momento.

Vale ainda salientar que será de grande importância estender este tipo de estudos na totalidade do arquivo, dada a importância da documentação para várias áreas de estudo permitindo assim uma maior visibilidade do acervo e das informações que ele contém.

## Referências

- [1] H. Galvão, *Dembos por Henrique Galvão*. 1935: Divisão de publicações e biblioteca agência geral das colônias, 1935.
- [2] A. Ponce, L. B. Brosto, S. K. Gibbons, P. Zavalij, C. Viragh, J. Hooper, K. J. Gaskell, and B. Eichhorn, "Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink," *Anal. Chem.*, no. lii, 2016.
- [3] J. Huguenin, O. Saad, and P. Bourson, "Monitoring deprotonation of gallic acid by Raman spectroscopy," *Raman Spectrosc.*, no. July, pp. 1062–1066, 2015.
- [4] M. da C. Casanova, L. Moura, and A. Canas, "Conservação versus Acesso : Mapeamento de coleções," 2016.
- [5] David J. G. Magno, *Os Dembos nos anais de Angola e Congo, 1484-1912*. Lisboa: Tipografia Universal, 1917.
- [6] J. de O. F. Diniz, *Populações indígenas de Angola*. Coimbra: Imprensa Universidade, 1918.
- [7] A. P. Tavares and C. M. Santos, *Africa Monumenta: a apropriação da escrita pelos Africanos*. Lisboa: IICT, 2002.
- [8] A. Almeida, "Relações com Dembos: das cartas do Dembo Kakulo Kakahenda." I congresso da história da expansão portuguesa no mundo, Lisboa, 1938.
- [9] I. de I. C. T.- IICT and A. N. de A.- ANA, "Registro memória do mundo." 2011.
- [10] S. Quideau, D. Deffieux, C. Douat-casassus, and L. Pouysøgu, "Natural Products Plant Polyphenols : Chemical Properties , Biological Activities , and Synthesis," *Angew. Chemie*, pp. 586–621, 2011.
- [11] N. do C. V. Teixeira, "Study of prodelpinidins synthesis, detection, identification and reactivity with anthocyanins," Porto, 2015.
- [12] K. Khanbabaee and T. van Ree, "Tannins: Classification and Definition," *Nat. Prod. Rep.*, vol. 18, no. 6, pp. 641–649, 2001.
- [13] N. Vivas, G. Bourgeois, and V. De Freitas, "Determination of the Composition of Commercial Tannin Extracts by Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry," *J Sci Food Agric.*, no. 1992, pp. 309–317, 1996.
- [14] M. Strli, J. Kolar, and A. Stofa, "Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition," *Anal. Chem.*, vol. 555, pp. 167–174, 2006.
- [15] O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngiesser, and B. Beckhoff, "Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry," *X-Ray Spectrom.*, no. February, pp. 234–239, 2004.
- [16] J. Neevel, "(Im) possibilities of the phytate treatment of ink corrosion," in *Contributions to conservation*, J. A. M. N. H. Tennent, Ed. Londres: James James, 2002, pp. 74–86.
- [17] M. Z. Bat-yehouda, *Les encres noires au moyen âge: jusqu'a 1600*. Paris: CNRS, 2003.
- [18] L. Barki, D. S. De Freitas, M. H. Herbst, and M. T. S. Lutterbach, "Archaeometric investigations on naturally and thermally-aged iron-gall inks using different tannin sources," *Cental Eur. JournL Chem.*, pp. 1729–1739, 2013.
- [19] R. K. Feller and A. K. Cheetham, "Fe ( III ), Mn ( II ), Co ( II ), and Ni ( II ) 3 , 4 , 5-trihydroxybenzoate ( gallate ) dihydrates ; a new family of hybrid framework materials," *Solid State Sci.*, vol. 8, pp. 1121–1125, 2006.
- [20] C. Garrido, G. Diaz-fleming, and M. M. Campos-vallette, "SERS spectrum of gallic acid obtained from a modified silver colloid," *Spectrochim. Acta Part A Molecular Biomol. Spectrosc.*, vol. 163, pp. 68–72, 2016.
- [21] M. Bicchieri, M. Monti, G. Piantanida, and A. Sodo, "All that is iron-ink is not always iron-gall !," vol. J. Raman S, no. April, pp. 1074–1078, 2008.
- [22] G. Piantanida, E. Menart, and M. Strli, "Classification of iron-based inks by means of micro-Raman spectroscopy and multivariate data analysis," no. August, pp. 1299–1305, 2013.
- [23] D. Kourouski, S. Zaleski, F. Casadio, R. P. Van Duyn, and N. C. Shah, "Tip-Enhanced Raman Spectroscopy ( TERS ) for in Situ Identification of Indigo and Iron Gall Ink on Paper," 2014.
- [24] A. S. Lee, P. J. Mahon, and D. C. Creagh, "Raman analysis of iron gall inks on parchment," *Vib. Spectrosc.*, vol. 41, pp. 170–175, 2006.
- [25] J. Neevel, "The Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-oxidant Phytate," *8th IADA Kongress*, pp. 93–100, 1995.
- [26] J. Kolar, A. Stofa, M. Strli, M. Pompe, B. Pihlar, M. Budnar, J. Simčič, and B. Reissland, "Historical iron gall ink containing documents - Properties affecting their condition," *Anal. Chim. Acta*, vol. 555, no. 1, pp. 167–174, 2006.
- [27] V. Rouchon, M. Duranton, E. Pellizzi, B. Lav, K. Janssens, W. De Nolf, G. Nuyts, F. Vanmeert, and K. Hellemans, "Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper," *Anal. Chim.*

- Acta*, no. li, pp. 2589–2597, 2011.
- [28] N. Resources and N. Resources, “Iron gall ink-induced corrosion of cellulose : Aging , degradation and stabilization . Part 1 : Model paper studies,” *Cellulose*, 2008.
- [29] A. Stijnman, “Historical Iron-gall Ink Recipes: Art Technological Source Research for InkCor,” *Papierrestaurierung*, 2004.
- [30] B. Reißland and J. Hofenk-de Graaff, “Condition rating for paper objects with iron-gall ink,” *ICN-Information Inst. Collect. Ned.*, vol. 1, no. november, pp. 1–4, 2001.
- [31] B. Reissland, “Conservation - Early methods 1890-1960,” 1997. [Online]. Available: [http://irongallink.org/igi\\_indexa86c.html](http://irongallink.org/igi_indexa86c.html). [Accessed: 17-Dec-2015].
- [32] S. Zervos, I. Alexopoulou, and I. Alexopoulou, “Paper Conservation Methods : A Literature Paper Conservation Methods : A Literature review,” *Cellulose*, pp. 1–60, 2015.
- [33] J. Kolar, A. Možir, M. Strlič, and G. De Bruin, “Stabilisation of iron gall ink: aqueous treatment with magnesium phytate,” *e-Preservation Sci.*, vol. 4, pp. 19–24, 2007.
- [34] B. Reissland, “Conservation - Current methods,” 1997. [Online]. Available: [http://irongallink.org/igi\\_index55b5.html](http://irongallink.org/igi_index55b5.html). [Accessed: 12-Dec-2015].
- [35] I. Bruckle and J. Dembrogio, “Paper splitting: history and modern techonology,” *J. Am. Inst. Conserv.*, vol. 39, 2000.
- [36] S. Tse, H. Hendry, P. Bégin, P. J. Sirois, and M. Trojan-bedynski, “The Effect of Simmering on the Chemical and Mechanical Properties of Paper,” *Restaurator*, 2005.
- [37] B. Reissland, “Ink Corrosion Aqueous and Non-Aqueous Treatment of Paper Objects - State of the Art,” *Restaurator*, vol. 18, no. I I, 1999.
- [38] H. J. Porck, R. Library, T. Hague, and I. A. Der Archiy-, “A study of the effects of iron and cooper on the degradation of paper and evaluation of different conservation tratament conservation,” *IADA*, pp. 0–7, 1991.
- [39] G. Ceres, V. Conte, V. Mirruzzo, J. Kolar, and M. Strlic, “Imidazolium-Based Ionic Liquids for the Efficient Treatment of Iron Gall Inked Papers,” *ChemSusChem*, pp. 921–926, 2008.
- [40] V. Orlandini, “Effect of Aqueous Treatments on Nineteenth-Century Iron-Gall-Ink Documents : Calcium Phytate Treatment — Optimization of Existing Protocols,” vol. 28, no. Cci, pp. 137–146, 2009.
- [41] S. D. G. Birgit Reißland, “Ink corrosion : comparison of currently used aqueous treatments for paper objects,” *9th Int. Congr. IADA*, pp. 121–130, 1999.
- [42] V. Rouchon, M. Duranton, O. Belhadj, M. Bastier-Deroches, V. Duplat, C. Walbert, and B. V. Hansen, “The use of halide charged interleaves for treatment of iron gall ink damaged papers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 7, pp. 1339–1347, 2013.
- [43] J. Malešič, M. Šala, V. S. Šelih, and D. Kočar, “Evaluation of a method for treatment of iron gall ink corrosion on paper,” *Cellulose*, vol. 21, no. 4, pp. 2925–2936, 2014.
- [44] O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngiesser, and B. Beckhoff, “Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry,” *X-Ray Spectrom.*, vol. 33, no. 4, pp. 234–239, 2004.
- [45] V. O. Matias and C. L. Carlyle, “Historically Accurate Reconstructions and Characterisation of Chrome Yellow Pigments By,” Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [46] J. Van Der Weerd, G. D. Smith, S. Firth, and R. J. H. Clark, “Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy,” *Archaeol. Sci.*, vol. 31, pp. 1429–1437, 2004.
- [47] A. Coccato, J. Jehlicka, L. Moens, and P. Vandenabeele, “Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, no. 10, pp. 1003–1015, 2015.
- [48] B. Reissland, K. Sheper, and S. Flesches, “Phytate: treatment,” 2007. [Online]. Available: [http://irongallink.org/igi\\_index3401.html](http://irongallink.org/igi_index3401.html).
- [49] J. Neevel and B. and Reissland, “Bathophenanthroline indicator paper: development of a new test for iron ions,” *Pap. Mitteilungen der IADA*, vol. 6, no. 1, pp. 28–36, 2005.
- [50] K. S. e S. F. Birgit Reissland, “Phytate - An answer with new questions,” 2007. [Online]. Available: [http://irongallink.org/igi\\_index43e7.html](http://irongallink.org/igi_index43e7.html). [Accessed: 23-Feb-2016].
- [51] D. Papierrestaurierung and F. Verlags-, “Calcium-phytate / calcium-bicarbonate method 1.,” 2001.
- [52] K. S. e S. F. Birgit Reissland, “Phytate - Preparation of treatment solutions,” 2007. [Online]. Available: [http://irongallink.org/igi\\_index7c5f.html](http://irongallink.org/igi_index7c5f.html).
- [53] IICT, “Plano de Actividades para 2005 - 1ª Proposta.” *Relatório Institucional, Instituto de InvestigaçãO Científica Tropical*,. Lisboa, 2004.
- [54] M. Costa, R. Abreu, L. Moura, C. Gonçalves, and M. da C. Casanova, “Criação de Reservas

- Técnicas para as Coleções Científicas do IICT - work in progress.,” 2013.
- [55] I. de I. C. T.- IICT, . “*Relatório de Actividades de 2005 e Enquadramento do Plano de Actividades para 2007.*” *Relatório Institucional, Instituto de Investigação Científica Tropical*. Lisboa, 2006.
- [56] I. de I. C. T.- IICT, “*Plano de Actividades de 2012.*” *Relatório Institucional, Instituto de Investigação Científica Tropical*,. Lisboa, 2012.
- [57] The Australian Institute for the Conservation of Cultural Material, “Foxing,” *The Australian Institute for the Conservation of Cultural Material*. [Online]. Available: <https://aiccm.org.au/conservation/visual-glossary/foxing>. [Accessed: 02-Dec-2016].

ANEXO I - ESPECTROS DE RAMAN  
I.1 PADRÕES

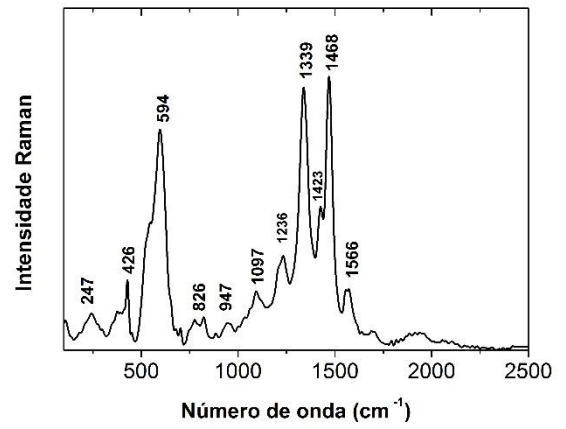


Fig A.1. Padrão 1<sup>10</sup> Espectro Raman  $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$

Padrão 2 espectro Raman (Dir.),  $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$

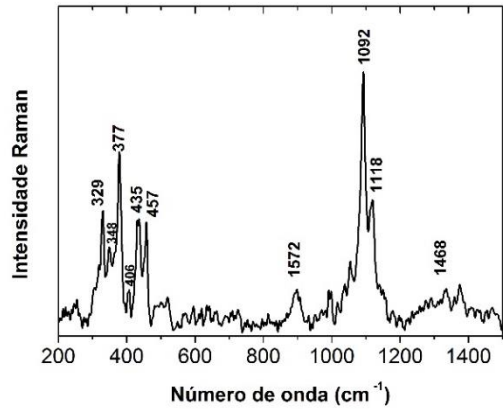
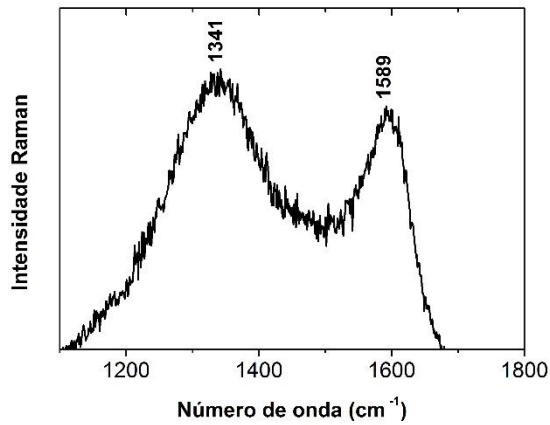


Fig A.2. Padrão tinta negra de marfim Espectro Raman  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$  (Esq.) Papel de filtro espectro Raman (Dir.),  $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$

<sup>10</sup> Padrão 1 - Produzido com Acido Galhico e  $\text{Fe}^{2+}$

Padrão 2 – Produzido com extrato de noz de galha e  $\text{Fe}^{2+}$

## I.2 DOCUMENTOS ANALISADOS POR LASERS $\lambda_{exc} = 785$ E $633$

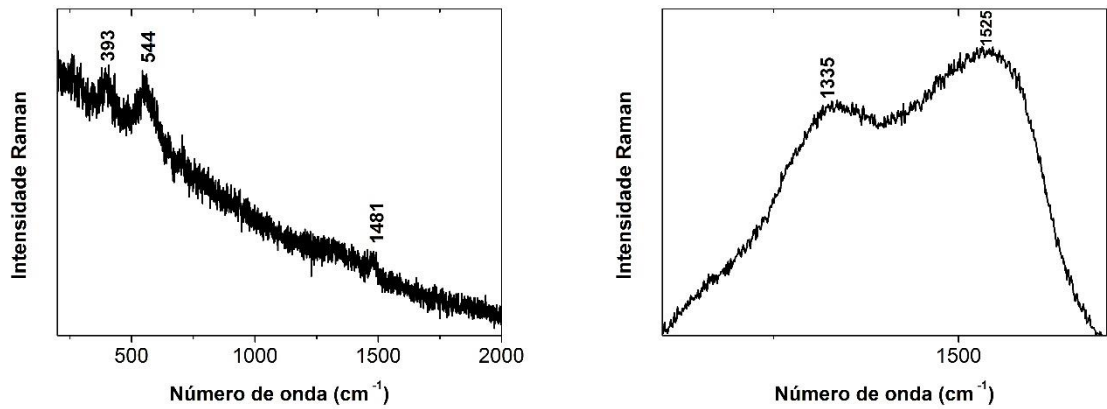


Fig A.3. Doc 029 Espectro Raman  $\lambda_{exc} = 785$  nm (Esq.) e  $\lambda_{exc} = 633$  (Dir.)

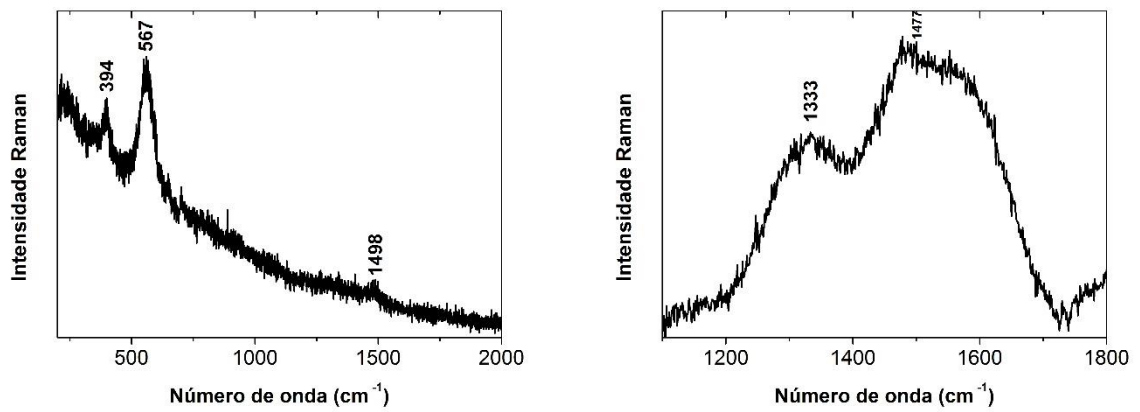


Fig A.4. Doc 057 : Espectro Raman  $\lambda_{exc} = 785$  nm (Esq.) e  $\lambda_{exc} = 633$  (Dir.)

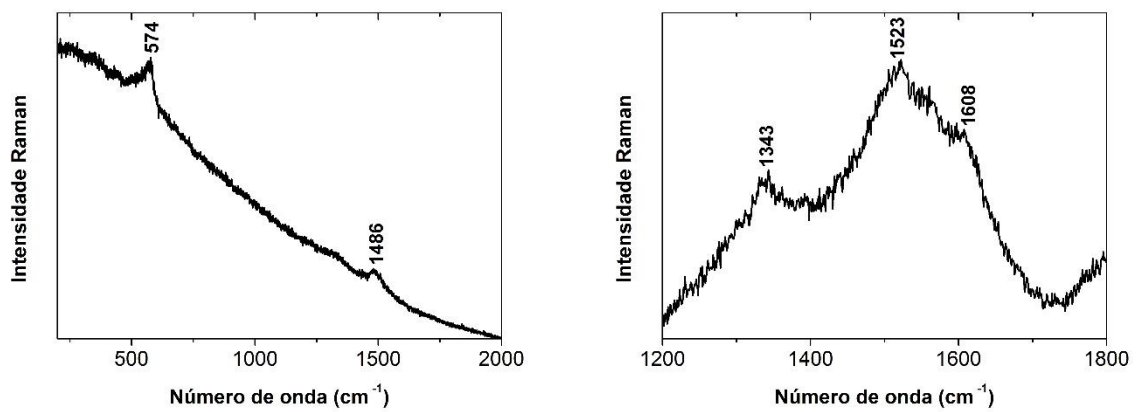


Fig A.5. Doc 070 Espectro Raman  $\lambda_{exc} = 785$  nm (Esq.) e  $\lambda_{exc} = 633$  (Dir.)

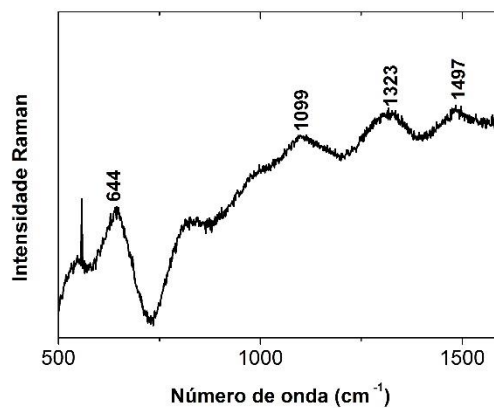
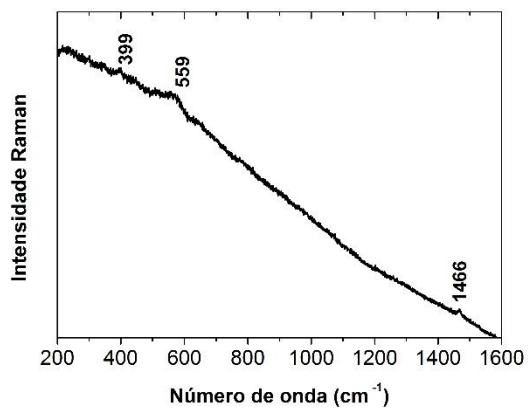


Fig A.6. Doc 114 : Espectro Raman  $\lambda_{exc} = 785$  nm (Esq.) e  $\lambda_{exc} = 633$  (Dir.)

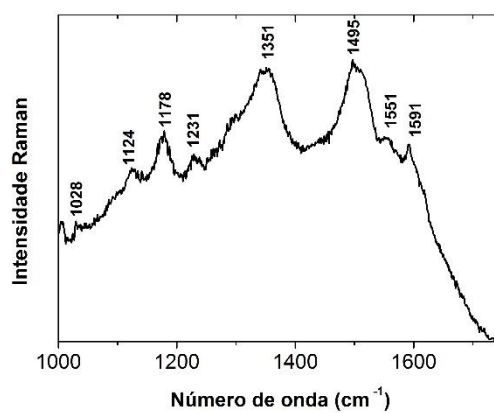
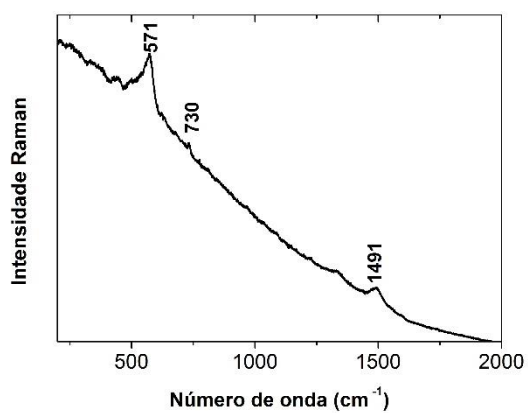


Fig A.7. Doc 163 : Espectro Raman  $\lambda_{exc} = 785$  nm (Esq.) e  $\lambda_{exc} = 633$  (Dir.)

I.3 – DOCUMENTOS ANALISADOS PELO LASER  $\lambda_{exc} = 633$

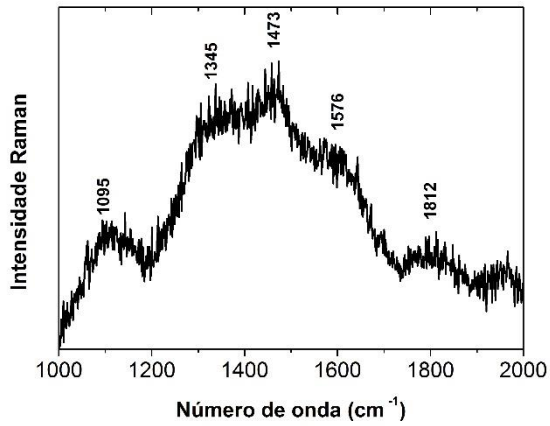
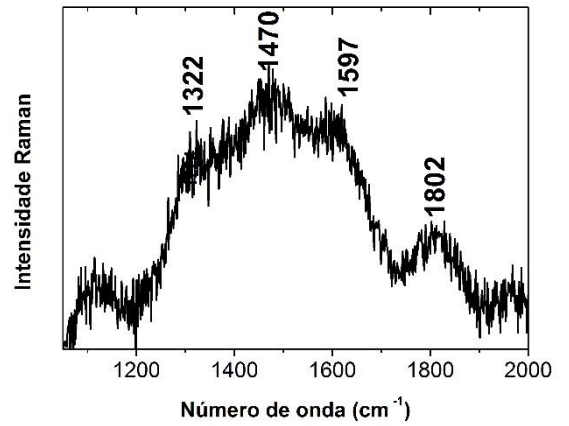


Fig A.8. Doc 002 Espectro Raman (Esq.)



Doc. 003 Espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{exc} = 633$  nm

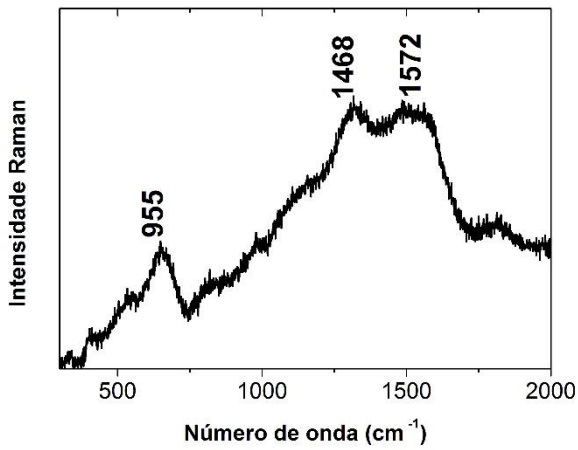
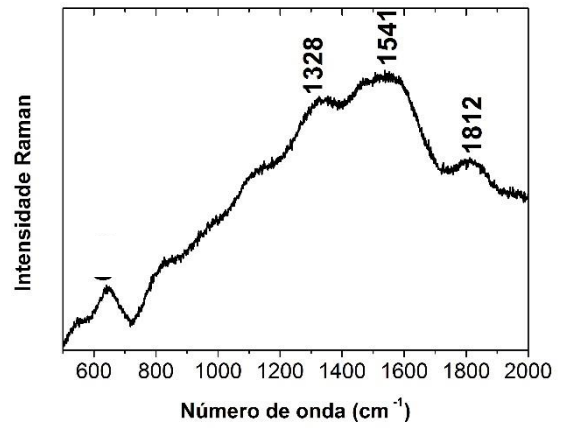


Fig A.9. Doc 005 Espectro Raman (Esq.)



Doc. 007 Espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{exc} = 633$  nm

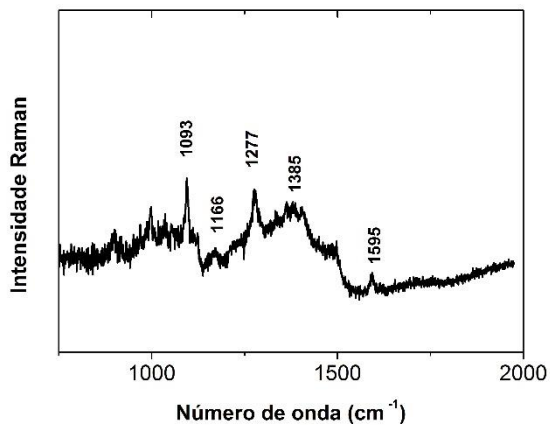
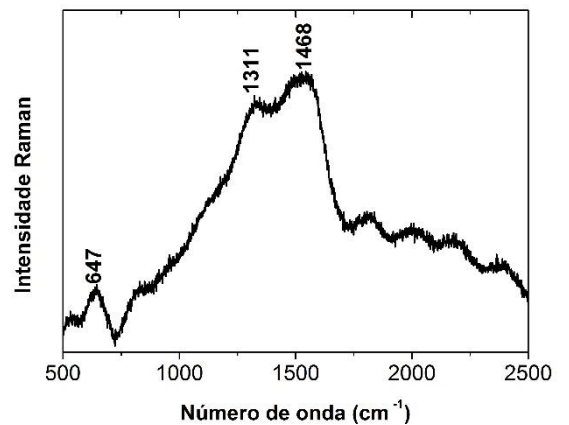


Fig A.10. Doc 009: Espectro Raman ,  $\lambda_{exc} = 785$  nm



Doc. 10 Espectro Raman ,  $\lambda_{exc} = 633$  nm

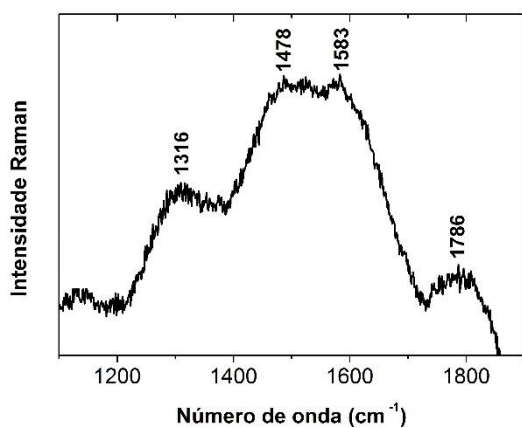
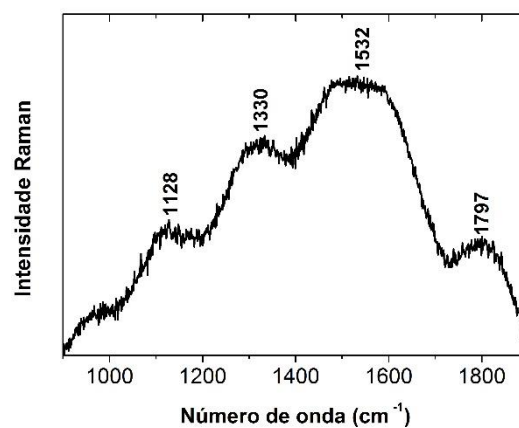


Fig A.11. Doc. 016 espectro Raman (Esq.)



Doc 017 Espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

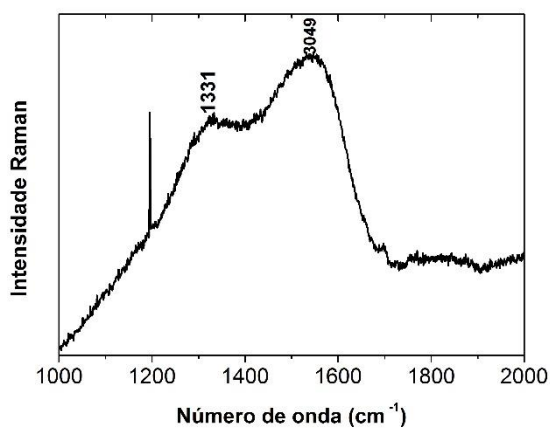
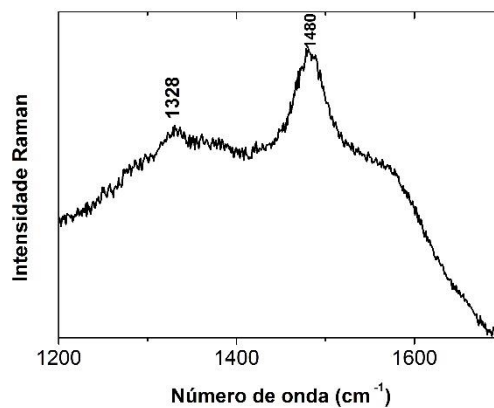


Fig A.12. Doc 026 Espectro Raman (Esq.)



Doc 037 Espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

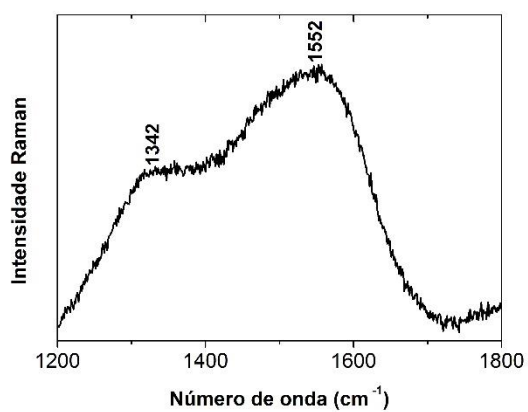
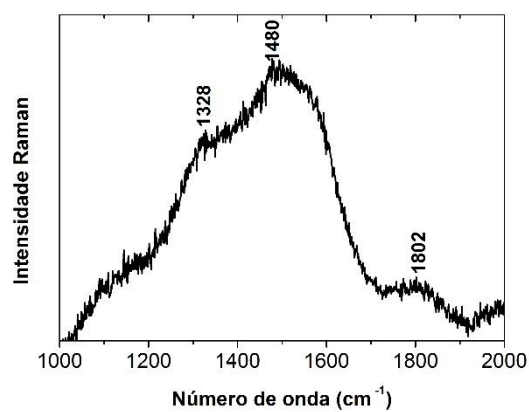


Fig A.13 Doc. 047 Espectro Raman (Esq.)



Doc 053 Espectro Raman (Dir.),  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

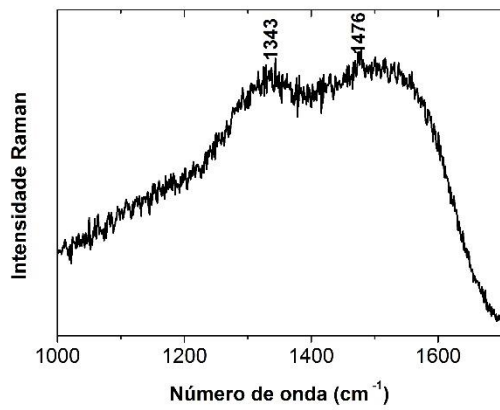
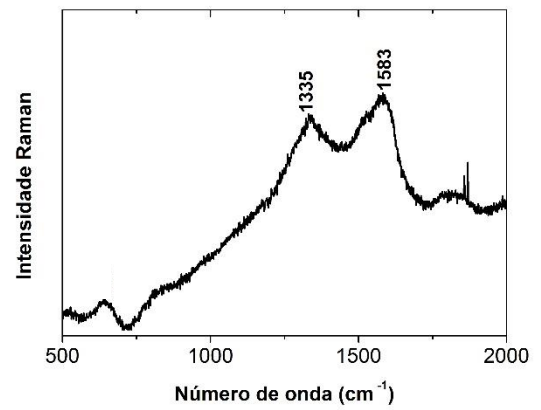


Fig A.14. Doc 055 Espectro Raman (Esq)



Doc. 064 espectro Raman (Dir.),  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

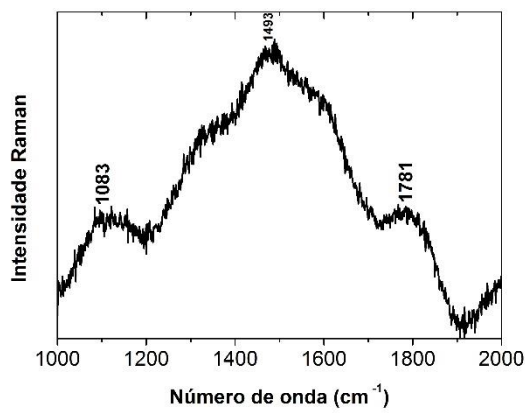
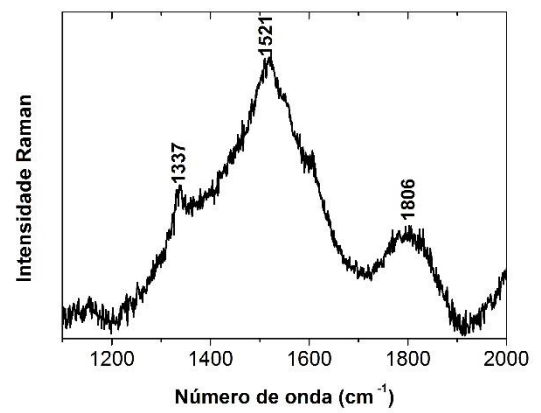


Fig A.15. Doc 072 Espectro Raman (Esq.)



Doc. 074 espectro Raman (Dir.),  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

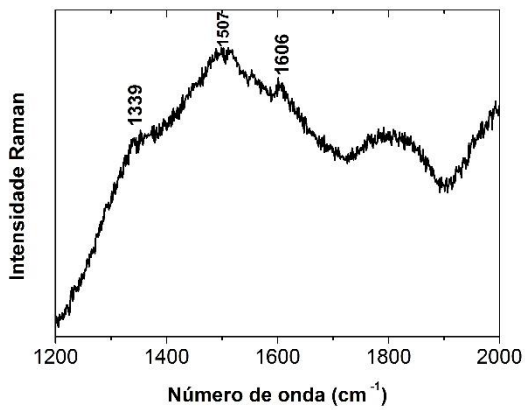
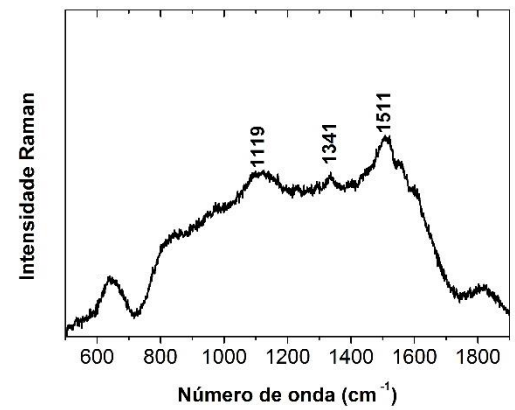


Fig A.16. Doc 077 Espectro Raman (Esq.)



Doc. 081 espectro Raman (Dir.),  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

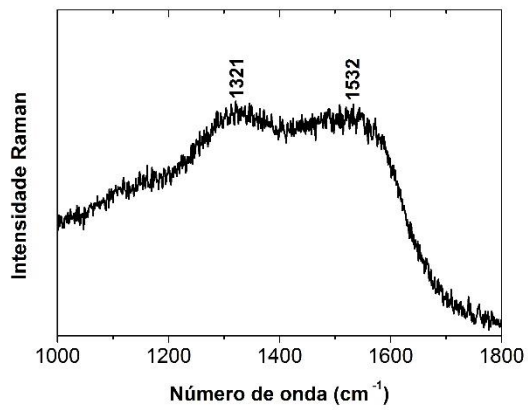
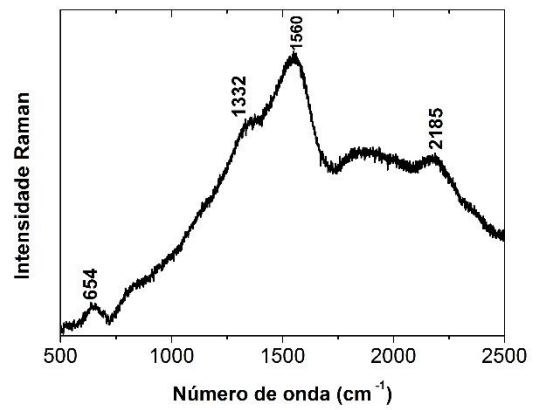


Fig A.17. Doc 085 Espectro Raman (Esq.)



Doc. 094 espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

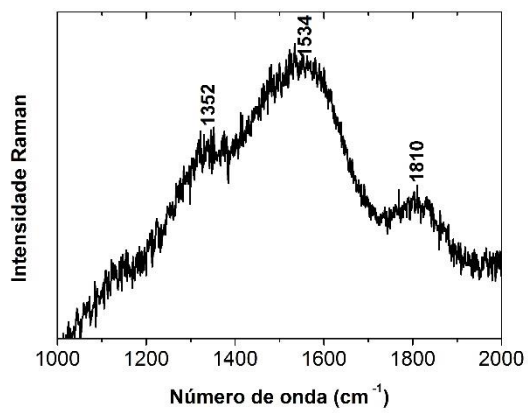
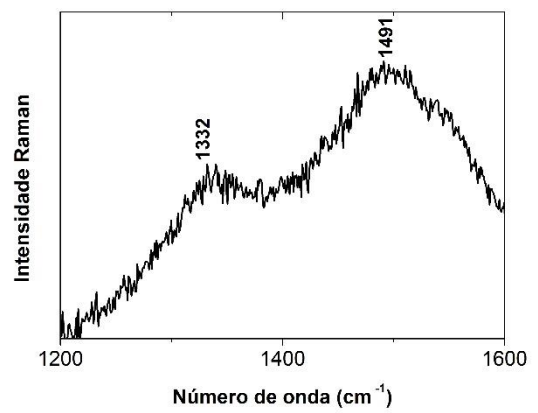


Fig A.18. Doc 105 Espectro Raman (Esq.)



Doc. 111 espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

nm

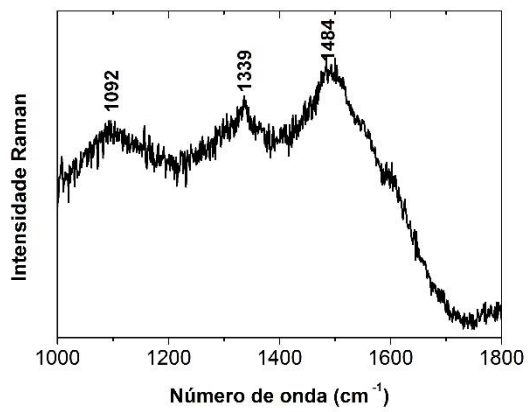
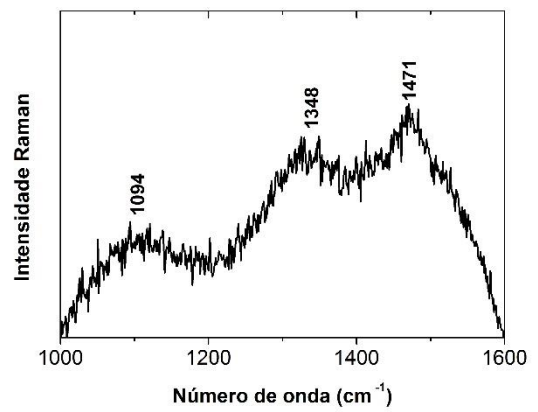


Fig A.19. Doc 120 Espectro Raman (Esq.)



Doc. 124 espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$

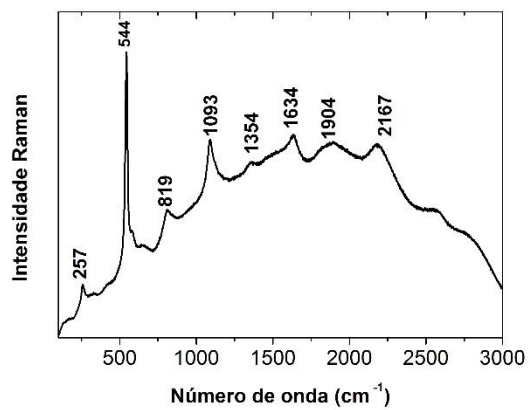
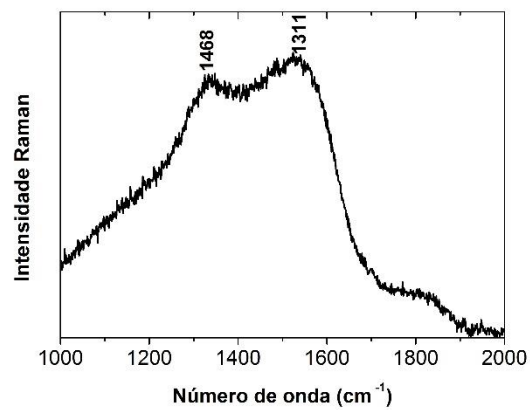


Fig A.20. Doc 147 Espectro Raman (Esq.)



Doc 184 Espectro Raman (Dir.)  $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$

**ANEXO II – ESPECTROS microEDXRF**

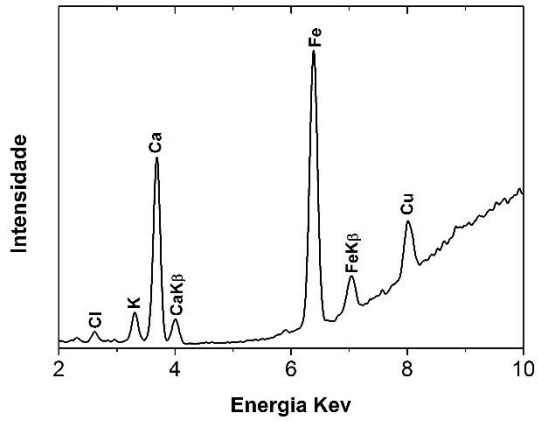
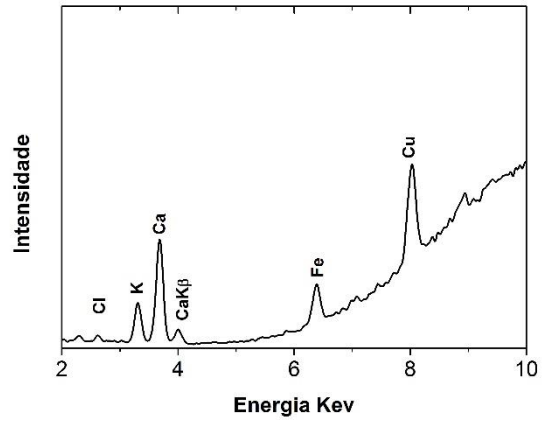


Fig. A. 21 Espectro XRF Doc 22 (Esq.)



Doc. 29 (Dir.) identificado Cu.

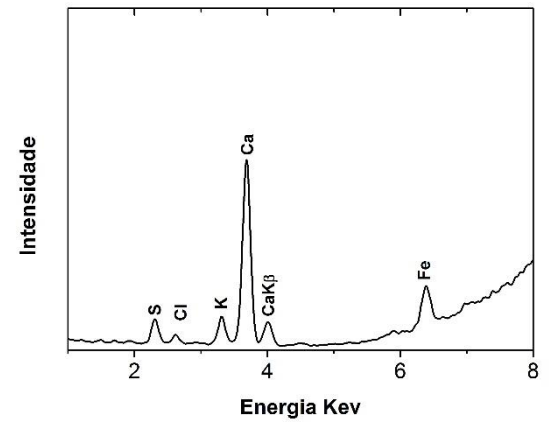
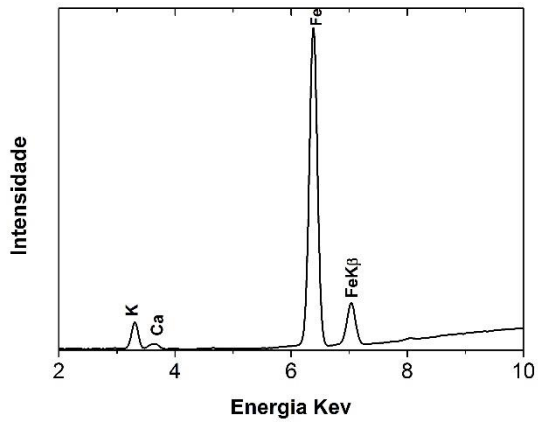


Fig. A 22. Espectro XRF Doc 058 maior quantidade de Fe (Esq.) Doc. 064 Sem Fe (identificado só no papel) (Dir.)

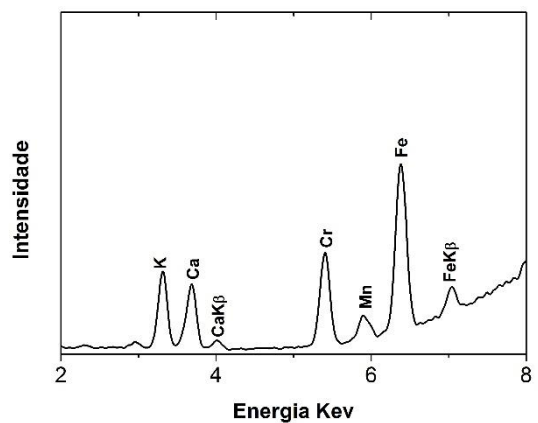
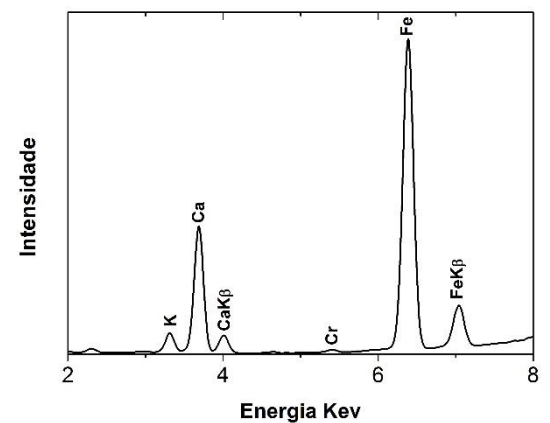


Fig. A 23. Espectro XRF Doc. 094 (Esq.)



Doc. 111 (Dir.) detectado Cr

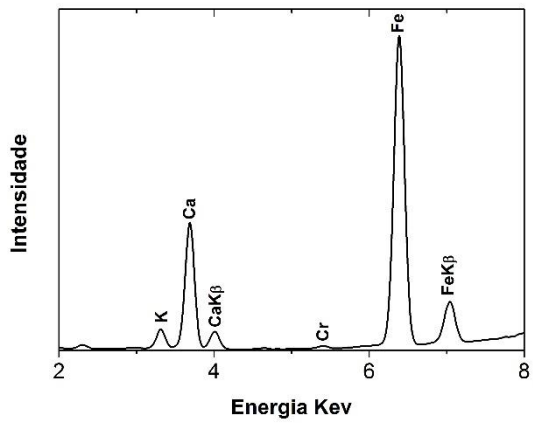
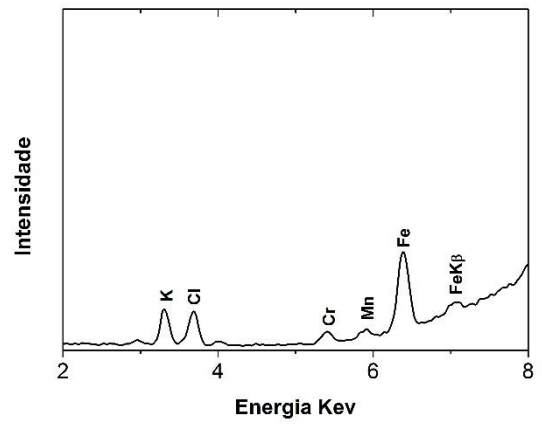


Fig. A 24. Espectro XRF Doc. 120 (Esq.)



Doc. 147 (Dir.) detectado Cr

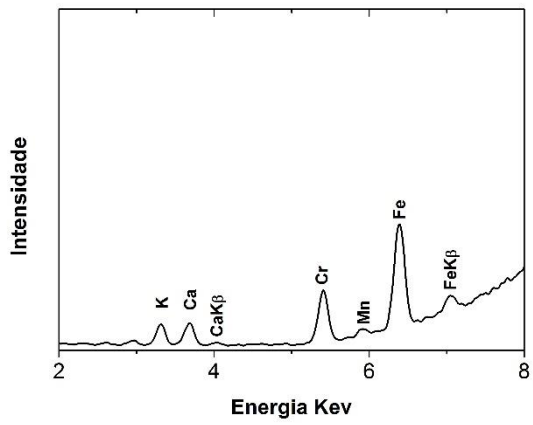


Fig. A 25. Espectro XRF Doc. 184 Detectado Cr

## ANEXO III- MATERIAIS E METODOS

### III.1 Receitas dos padrões de tintas utilizadas nesse estudo.

#### Receita padrão 01<sup>11</sup> - Ácido Gálgico + Fe<sup>2+</sup> (agFe)

##### Material

0,442g de ácido gálgico → Sigma-Aldrich, 99%

0,654g de Fe (II) sulfato 7-hidratado → Panreac (PM: 278,02)

Goma Arabica em pó → Zecchi

Água milipore

##### Metodologia:

→ O ácido gálgico foi dissolvido em 40ml de água milipore por sonificação a 40°C.

→ O sulfato de ferro é adicionado,

→ A solução foi deixada sob agitação continua durante 7 dias

→ Em seguida foi a centrifuga por a 4 ° C a uma velocidade de 12 000 rpm durante 15 min.

Centrifugou-se duas vezes.

Receita retirada de Ponce *et.al*

##### Síntese de um precipitado de tinta ferrogálgica

*2.35 mmol (442 mg) of gallic acid monohydrate (Sigma-Aldrich, > 98%) was completely dissolved in 40 mL of deionized water through sonication at 40 °C; the pH of the solution was 2.85. Subsequently, 2.35 mmol (654 mg) of Fe(II) sulfate heptahydrate (Sigma-Aldrich, >99%) was added to the stirred gallic acid solution. After a week of stirring in air, a very dark blue-black precipitate separated from solution by centrifugation at 4 °C at a speed of 12 000 rpm for 15 min. The supernatant was collected and the precipitate was washed with water and centrifuged twice to remove unreacted starting materials and impurities.*

---

<sup>11</sup> Padrões feitos com base na receita do artigo de [2]

## Receita padrão 02<sup>12</sup>- Noz de Galha + Fe<sup>2+</sup> (ngFe)

Material:

Noz de galha → Zecchi, semelhante aos da Síria.

Goma Arábica em pó → Zecchi

Fe (II) sulfato 7-hidratado → Panreac (PM: 278,02)

Metodologia:

→ A noz de galha foi esmagada e peneirada

→ A água foi aquecida até 55°C e o sulfato de ferro e a goma arábica foram adicionados, com agitação contínua.

→ A solução foi deixada em repouso durante 2 dias antes da filtração.

Receita adaptada de : “*Les Encres Noires au Moyen Âge*”:

“*XIIIe Siècle*

*Encre Métallo- Gallique*

*Ad faciendum incaustum Lombardum. Pour faire de l'encre à la manière lombarde. «Prenez II gallons de eve de pluie et demy livre de galles; triayer en un mortier de tere et mettez le eve et les galles a quir cela que le eve soit quit (tres) bien III quartz; et puis prenez et celez cese eve parmy un drap de ( ?) tenne, et prenez puys demy livre de coperose et une partie de vitricole et mettez avesque cela eve chaude ; et moues ensemble cela que tut soit recuis et puis lessez le ester sans ren toucher, II jours et II nuyez, et puis le colez per un drap et puis prenez demie livre de gomme arabic et mettez avesque ces, e puis soit mîs sur le feu si que il soit bien chaud sans bullir.»*

*Extrait végétal : décoction de galles (1/2 livres), dans de l'eau de pluie, puis filtration à travers un drap.*

*Sels métalliques : vitriol et couperose*

*Liant : gomme arabique (nature glucidique)*

*Londres, British Library, Lansdowne 397, f. 6 r.”*

(Bat-Yehouda, 1983)

## Receita padrão tintas de carbono

### Negro de Marfim

Material:

Pigmento negro de marfim → sintetizado em HTPA.

Goma Arábica em pó → Zecchi

Metodologia:

→ juntou-se 0,10g de pigmento com a mesma quantidade de goma arábica.

---

<sup>12</sup> Padrões feitos pela Dra. Paula Nabais para estudos sobre tinta ferrogálica.

### III.2. MATERIAIS DE CONSERVAÇÃO E RESTAURO

#### PREPARAÇÃO DE 5 LITROS DE UM AGENTE DE TRATAMENTO DE CÁLCIO – FITATO

##### Produtos químicos

- Solução de ácido fítico, 40 ou 50%
- Carbonato de cálcio em pó (CaCO<sub>3</sub>)
- Água desmineralizada ou destilada
- Solução aquosa de Amônio (Hidróxido de Amônio NH<sub>4</sub>OH)
- Tiras de teste de pH (pH 0-6)

##### Materiais e equipamentos

- balanço de laboratório (legibilidade de pelo menos 0,1 g)
- pipeta de vidro
- Copo de vidro de 1 L
- Copo de vidro de 250 ml
- Copo de vidro de 50 ml
- Copos de vidro de 2 x 25 ml
- espátula ou colher de metal
- haste de vidro
- Recipiente de armazenamento de 5 L para a solução de Fitato de Cálcio

##### Procedimento

Utilizamos a solução a 50%

- Verter uma parte do ácido fítico (cerca de 15 ml) do recipiente original para um copo de vidro de 25 ml

- Usar um copo de vidro de 250 ml como recipiente de pesagem

- Verifique se a bandeja de equilíbrio está limpa e seca

- Colocar o copo de vidro de 250 ml na balança de laboratório

- Tare o equilíbrio

- Transferir o ácido fítico do copo de vidro de 25 ml para o copo de vidro de 250 ml, utilizando um copo pipeta, até que a quantidade necessária seja atingida

- Eliminar o excesso de ácido fítico do copo de 25 ml para um contentor de resíduos especial para ácidos

• Pesagem de 2,2 g de carbonato de cálcio em pó

- Usar um copo de vidro de 25 ml como recipiente de pesagem

- Verifique se a bandeja de equilíbrio está limpa e seca

- Colocar o copo de 25 ml no balcão de laboratório

- Tare o equilíbrio

- Adicionar Carbonato de Cálcio em pó ao copo de vidro de 25 ml, utilizando uma espátula, até atingir 2,2 g

• Medição da solução aquosa de Amoníaco

- Usar um copo de vidro de 50 ml
- 40 ml de Hidróxido de Amónio (1,25%) no copo de vidro

• Dissolução de carbonato de cálcio em pó em ácido fítico

- Tome pequenas quantidades de carbonato de cálcio em pó com uma espátula
- Adicione-o ao ácido fítico no copo de vidro de 250 ml
- Agitar com uma vareta de vidro, de modo que os dois componentes se misturam, a espuma se desenvolve devido à formação de CO<sub>2</sub>
- Continue mexendo enquanto adiciona pequenas quantidades de Carbonato de Cálcio em pó, cada vez adicione apenas um Pouca quantidade para evitar a formação de grumos
- Agitar até que todo o carbonato de cálcio seja dissolvido. O Fitato de Cálcio resultante é altamente Concentrado e é cor castanho-rosado com uma consistência espumosa

• Dissolução do fitato de cálcio com água

- Verter uma pequena quantidade de água desmineralizada no copo de vidro de 250 ml com o Fitato de Cálcio
- Mexer com a vareta de vidro
- Adicione mais água e mexa
- Verter esta solução num copo de vidro de 1L
- Limpar o copo de vidro de 250 ml adicionando água e despejando a solução resultante no copo 1L Até que não haja resíduos, para assegurar que toda a solução de fitato de cálcio é transferida
- Encher o copo de vidro até 1 L com água desmineralizada ou destilada

• Preparação da bandeja de imersão com a solução de fitato de cálcio

- Verter o conteúdo do copo 1L na bandeja que será utilizada para o tratamento de imersão
- Adicionar mais 3,5 L de água desmineralizada à bandeja
- Lentamente, adicione um pouco da solução de Amoníaco com uma pipeta de vidro, lembre-se que nem todos os

O amoníaco precisa ser usado! Lembre-se de que uma vez que muito Amoníaco foi adicionado o cálcio A solução de fitato não pode mais ser utilizada

- Agitar a solução dentro da bandeja com uma haste de vidro
- Verificar o valor de pH da solução utilizando tiras indicadoras de pH
- Adicionar Amónia até o pH atingir um valor de ca. 5.5. O líquido se tornará levemente leitoso, Indicando que a suspensão se formou devido à precipitação de algum Fitato de Cálcio
- Adicionar a água desmineralizada restante (deve ser inferior a 0,5 L)
- Rotular o tabuleiro

Quando a solução não for utilizada no mesmo dia, transferir a solução para um recipiente para armazenamento.

- Transfira a solução para uma garrafa de armazenamento
- Despeje a solução através de um funil no frasco de armazenamento
- Rotular o frasco de armazenamento (solução de fitato de cálcio + data)

## **PREPARAÇÃO DO BICARBONATO DE CÁLCIO UTILIZANDO ÁGUA MINERAL**

- Água mineral contendo ácido carbônico
- Carbonato de cálcio em pó

Materiais e equipamentos

- Balança de laboratório
- Espátula
- Copo de vidro de 100 ml
- Copo de vidro de 500 ml
- Vara de vidro
- Rótulo

Procedimento

- Pesagem do Carbonato de Cálcio
  - Tomar o copo de vidro de 100 ml como recipiente de pesagem
  - Verifique se a bandeja de equilíbrio está limpa e seca
  - Colocar o copo no balanço do laboratório
  - Tare o equilíbrio
  - Tome um pouco de carbonato de cálcio em pó do recipiente original com uma espátula
  - Adicione pouco a pouco ao copo até 1,1 g (1,1 g para 1 litro, 1,65 g para uma garrafa de 1,5 litro)
- Dissolução do Carbonato de Cálcio na água mineral
  - Usar cerca de 400 ml da água mineral no copo de vidro de 500 ml
  - Adicione um pouco da água mineral ao Pó de Carbonato de Cálcio
  - Misturar por agitação com a haste de vidro,
  - Despeje a suspensão de Carbonato de Cálcio na garrafa de água mineral
  - Limpar o copo de vidro de 100 ml adicionando água mineral do copo de vidro de 500 ml, varrendo
  - Verter a água mineral remanescente do copo de 500 ml para dentro da garrafa de água mineral
  - Feche o frasco rapidamente
  - Rotular a garrafa (Bicarbonato de cálcio, data)
- Armazenamento no frigorífico para promover a dissolução
  - Coloque a garrafa fechada na geladeira pelo menos mais de 1 noite, uma vez que as baixas temperaturas promovem a formação de Bicarbonato de Cálcio

- Vire a garrafa regularmente para promover a dissolução do Carbonato de Cálcio
- Limpe todo o equipamento
- Limpe o equilíbrio ea área em torno do equilíbrio
- Enxaguar os copos ea vareta de vidro com água desmineralizada
- Transferência da solução para a bandeja de tratamento

## **PREPARAÇÃO DE 500 ml DE UMA SOLUÇÃO DE GELATINA A 2%**

- Gelatina tipo B
- Água desmineralizada ou destilada

### Materiais e equipamentos

- Balança de laboratório
- Copo de vidro 500 ml
- Colher em aço inoxidável
- Rótulo

### Procedimento

- Pesagem da gelatina (10 g por 500 ml de água)
  - Usar um copo de vidro de 500 ml (vaso de pesagem)
  - Verifique se a bandeja de equilíbrio está limpa e seca
  - Colocar o copo de vidro no balcão de laboratório
  - Tare o equilíbrio
  - Tome um pouco de gelatina do recipiente original com uma colher
  - Adicionar pouco a pouco ao copo até 10g é atingido
  - Tire o copo do balanço
  - Limpe o balanço se necessário
- Inchaço da gelatina na água destilada
  - Deitar a água desmineralizada sobre a gelatina até atingir 500 ml
  - Mexa a gelatina com a colher ou a haste de vidro e deixe inchar durante pelo menos uma hora, ou durante a noite
- Dissolução da gelatina por aquecimento
  - Antes de usar a gelatina precisa ser dissolvida subindo a temperatura para 40oC
  - Mexer ocasionalmente até que a gelatina esteja completamente dissolvida

### Propriedades de gelatina sugeridas

- Qualidade: qualidade dos alimentos (não qualidade fotográfica!),
- Tipo Tipo B (pré-tratamento alcalino), 180 - 220 Bloom
- Viscosidade baixa viscosidade 4-5 mPas
- pH: 6
- IEP: pH 4,7-5,4

### Armazenamento

É preferível preparar apenas a quantidade necessária de gelatina e utilizar tanto quanto possível.

### **III.2 Técnicas de análise.**

#### **Micro-análise por fluorescência de raios X dispersiva de energias ( $\mu$ -EDXRF)**

Os documentos analisados pelo espectrómetro *ArtTAX Pro24 (Intax GmbH)* equipado com um feixe de raios X de molibdénio (Mo) de diâmetro de cerca de 70  $\mu$ m e um detector de silício XFlash®, que permite detectar elementos de número atómico  $\geq 13$  (alumínio). Os espectros obtidos foram interpretados com o recurso ao programa *ArTAX Control Software*. As condições de análise foram: tensão de 40 kV, intensidade de feixe de excitação de 300  $\mu$ A e tempo de acumulação de 180 segundos em atmosfera normal, com excessão dos documentos 009,022,029,047,057,064, 070,114, e 163 em que se utilizou atmosfera de hélio. Foram analisados três pontos por área, para cada cor.

#### **Microscopia de Raman:**

A microscopia de Raman foi efetuada utilizando um espectrómetro HORIBA Jobin Yvon LabRAM 300, equipado com um laser de He-Ne laser of 17mW power operating at 632.8nm (red laser) e um externo a 785 nm. Os espectros foram recolhidos na gama de 100-4000 $\text{cm}^{-1}$ . O laser foi focado com as objectivas de 10x, 50x ou 100x da Olympus. A potência do laser na superfície das amostras é entre 4.3 e 0.17 mW.

#### **Calorímetro**

Para efetuar o procedimento de colorimetria foi utilizado o colorímetro Datacolor com iluminante D65/50 a 10° (calibração efetuada com dois tipos de protótipos, um preto e um branco -porcelana). Os dados fornecidos são uma média de 5 pontos.

#### **Microscópio Estereoscópico**

Microscópio Lica XZ16

Imagens captadas pela câmara ICD

Todos os equipamentos utilizados para as análises pertencem ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

**ANEXO IV- REGISTRO FOTOGRAFICO DOS DOCUMENTOS DA CAIXA 09, COM A INDICAÇÃO DE SEUS PONTOS DE ANÁLISE.**



Figura A 26 Docs. 02, 03 áreas de análises de microXRF , Raman in-situ , colorimetria e FTIR



Figura A 27 Docs. 05 frente e verso áreas de análises de microXRF , Raman in-situ , colorimetria e FTI

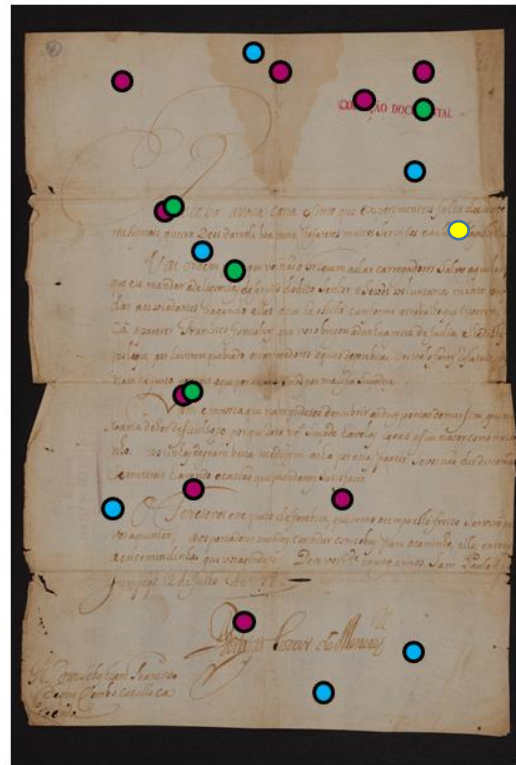
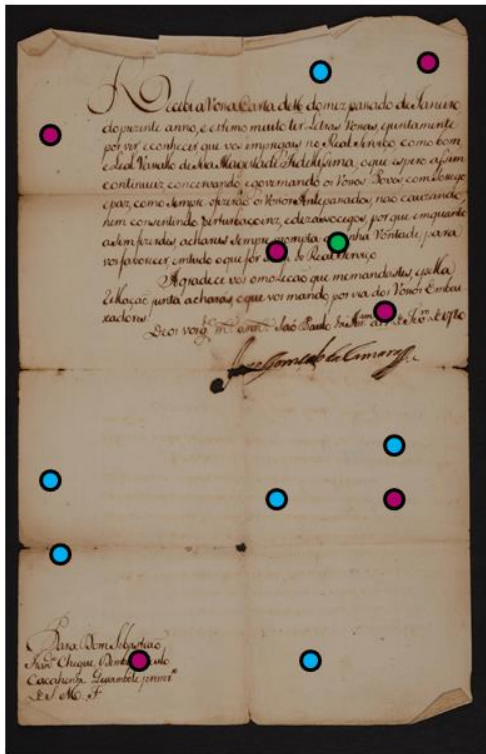


Figura A 28 Docs. 07e 09 áreas de análises de microXRF ● Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR ●

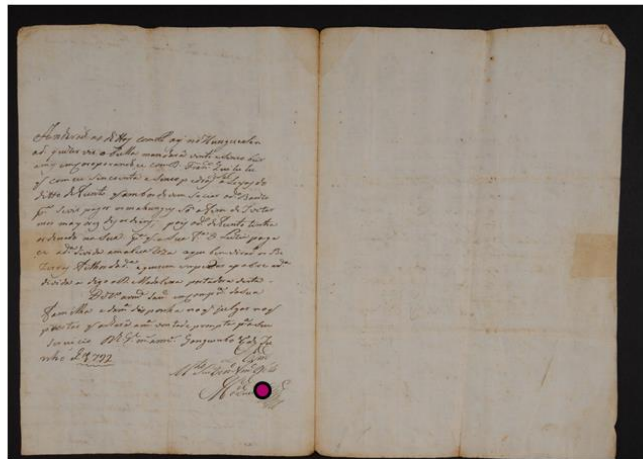
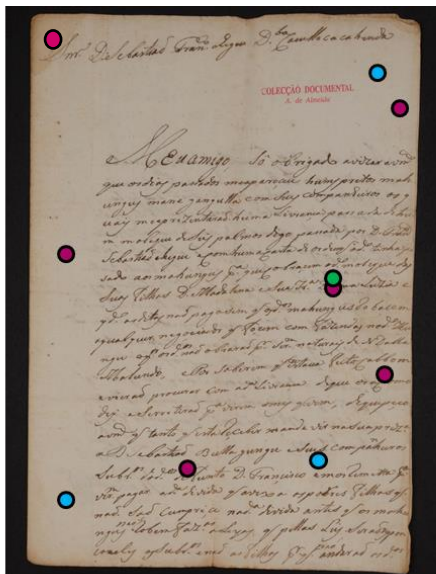


Figura A 29 Doc. 10 frente e vers áreas de análises de microXRF ● Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR ●

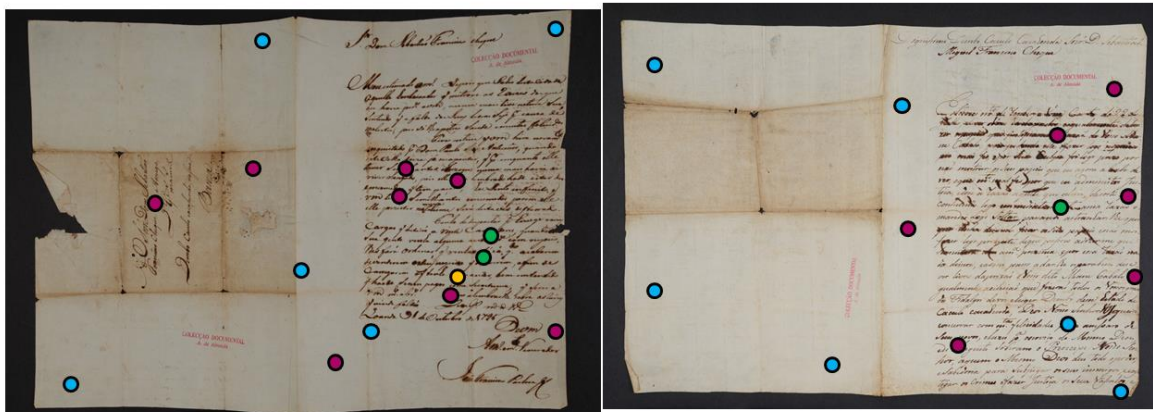


Figura A 30 Docs. 14 e 16 áreas de análises de microXRF (●) Raman in-situ (●), colorimetria (●) e FTIR (●)

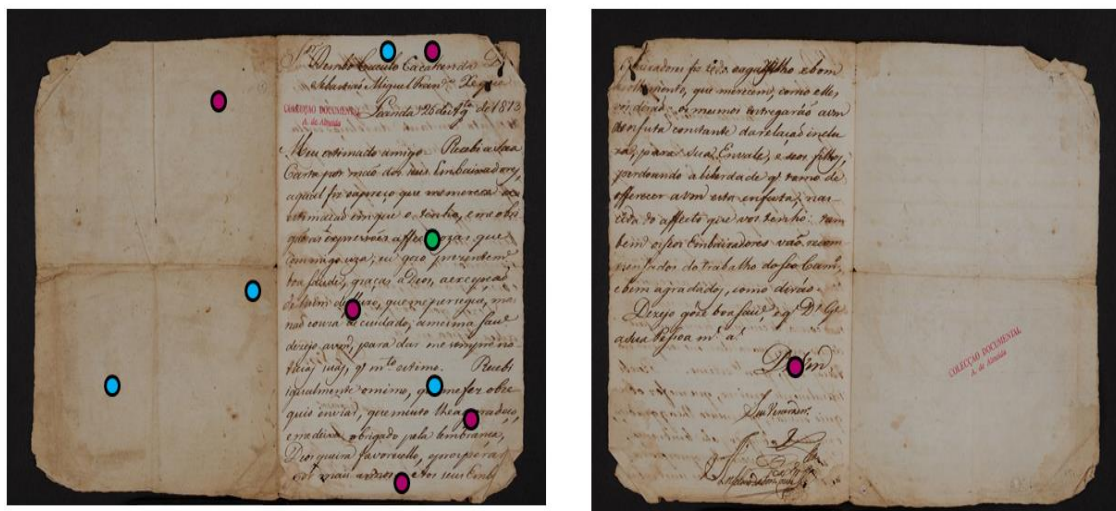


Figura A 31 Doc. 17 frente e verso áreas de análises de microXRF Raman in-situ (●), colorimetria (●) e FTIR (●)

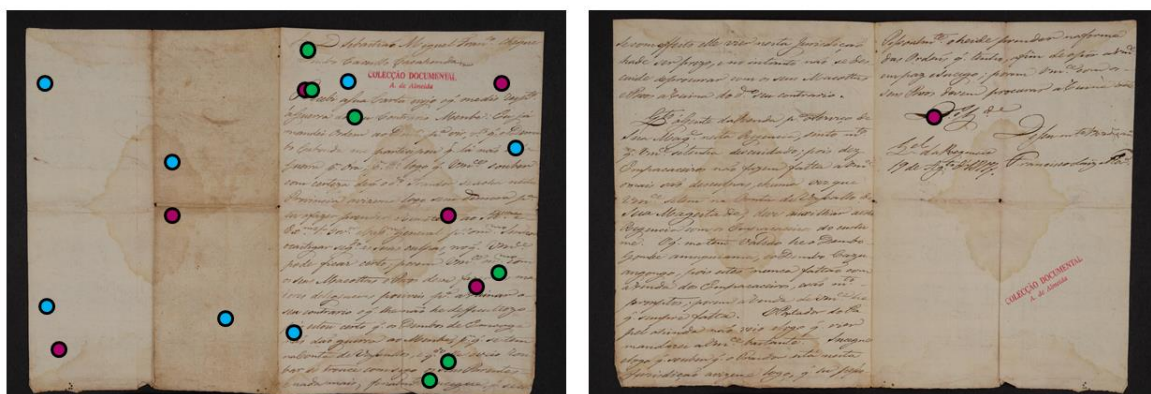


Figura A 32 Doc.22 frente e verso áreas de análises de microXRF (●) Raman in-situ (●), colorimetria (●) e FTIR (●)

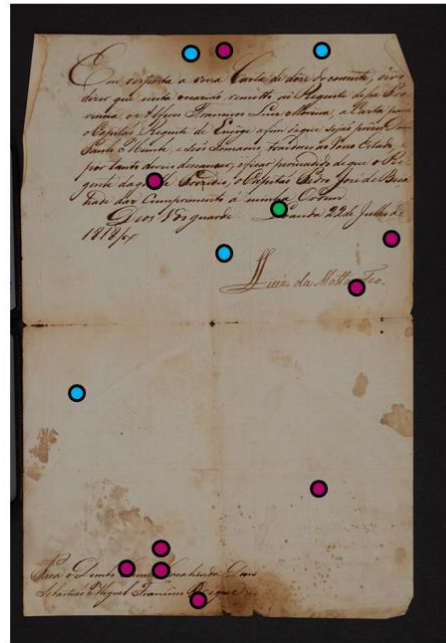
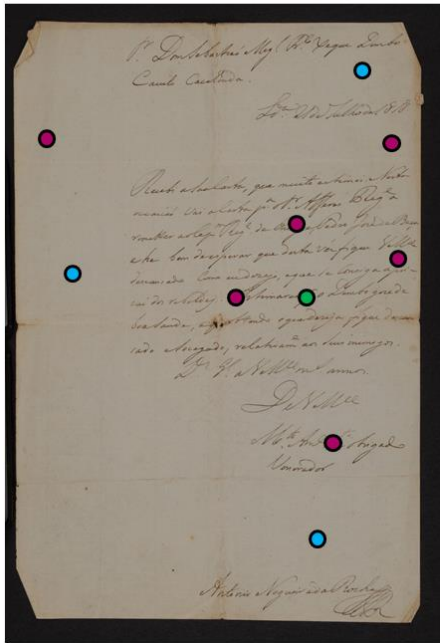


Figura A 33 Docs.26 e 27 áreas de análises de microXRF ●Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR●

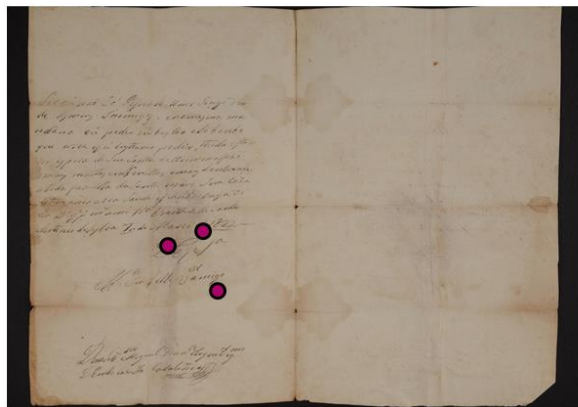
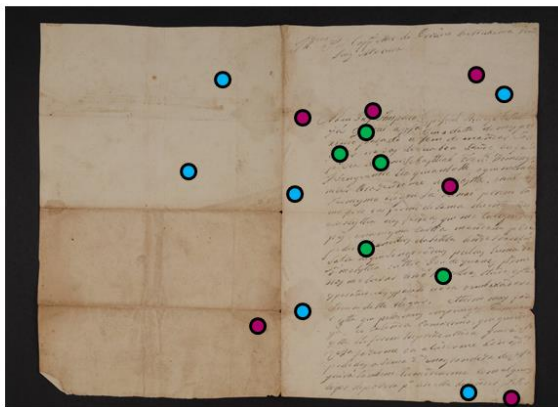


Figura A 34 Doc.29 frente e verso áreas de análises de microXRF ●Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR●

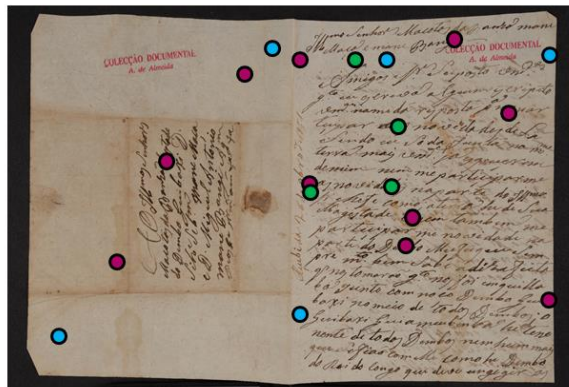
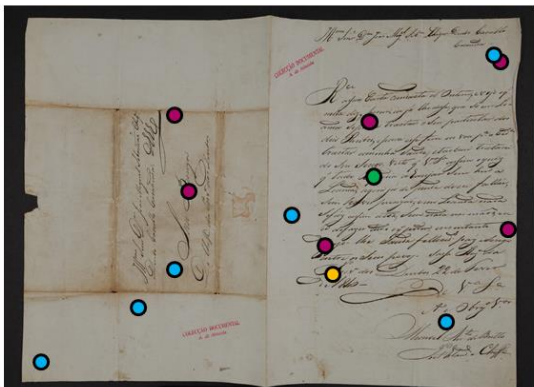


Figura A 35 Doc.37 e 47 áreas de análises de microXRF ●Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR●

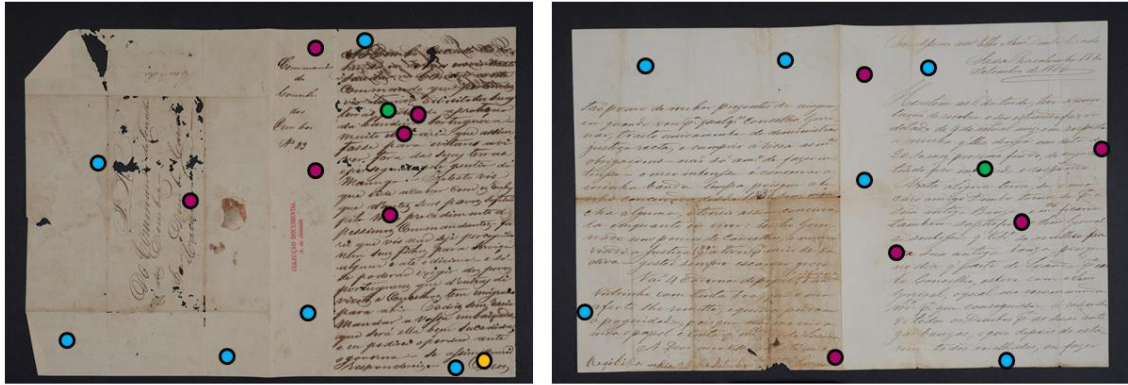


Figura A 36 Doc.51 e 53 áreas de análises de microXRF ● Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR ●



Figura A 37 Doc.37 e 47 frente áreas de análises de microXRF ● Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR ●



Figura A 38 Doc. 57 frente e verso áreas de análises de microXRF ● Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR ●

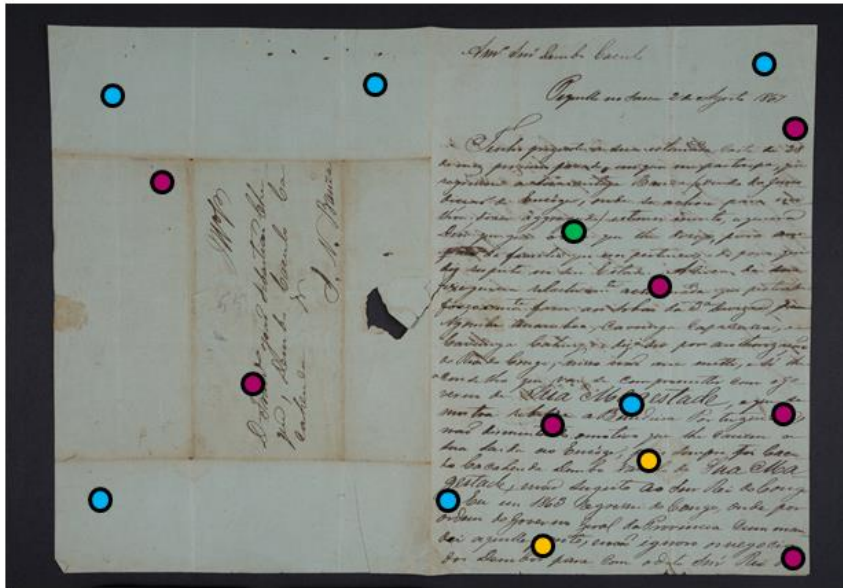


Figura A 39 Doc. 57 áreas de análises de microXRF (pink dot), Raman in-situ (green dot), colorimetria (blue dot) e FTIR (yellow dot)

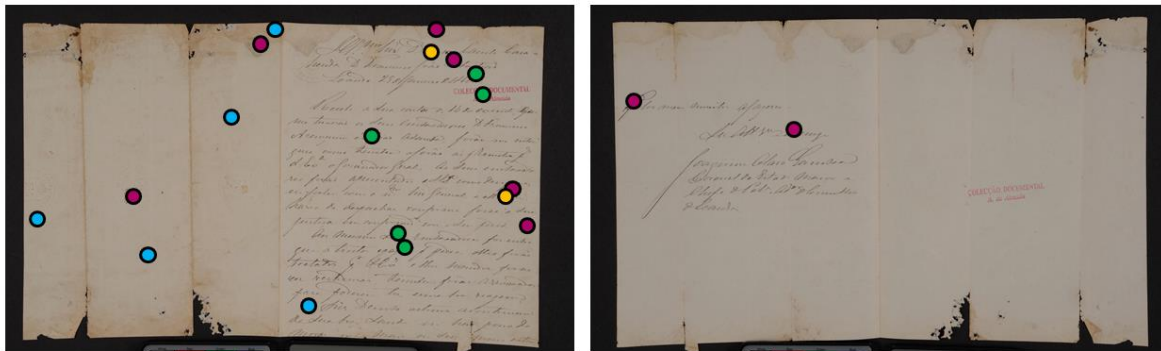


Figura A 40 Doc.64 frente e verso áreas de análises de microXRF (pink dot), Raman in-situ (green dot), colorimetria (yellow dot) e FTIR (blue dot)

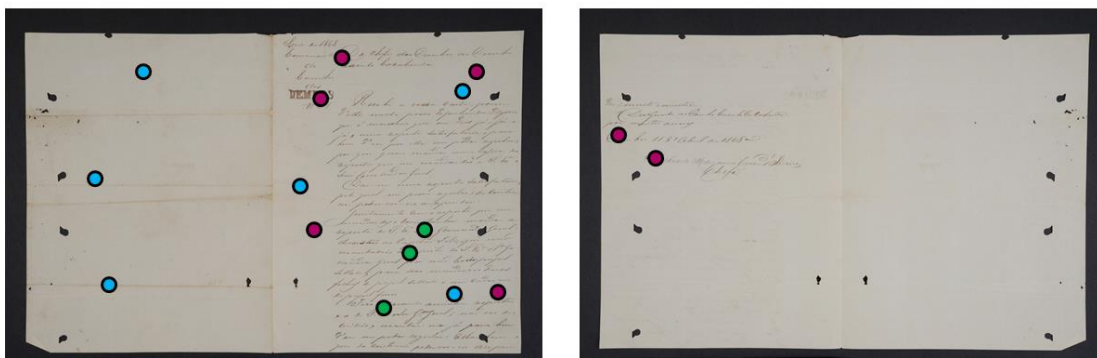


Figura A 41 Doc.70 frente e verso áreas de análises de microXRF (pink dot), Raman in-situ (green dot), colorimetria (blue dot) e FTIR (yellow dot)

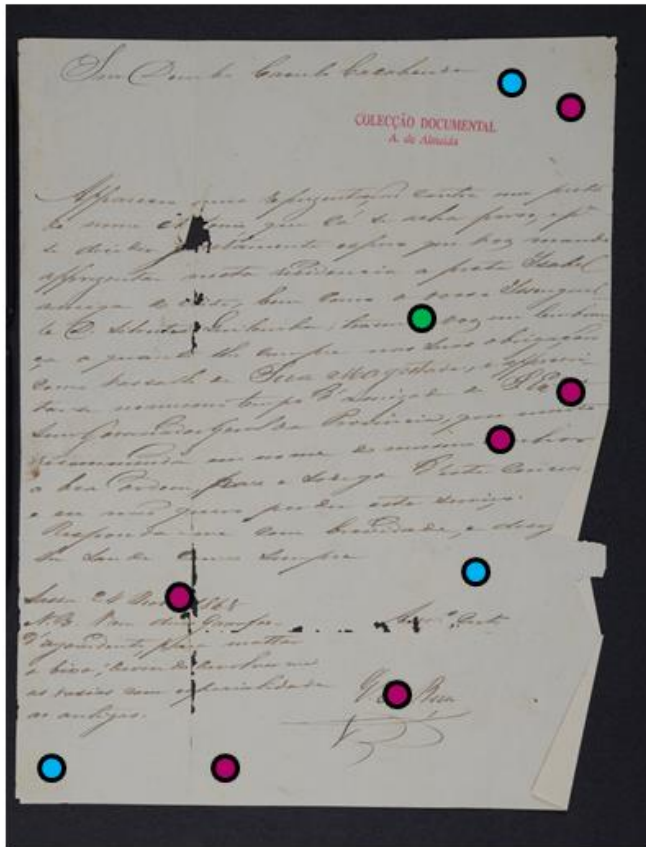


Figura A 42 Doc.72 áreas de análises de microXRF Raman in-situ , colorimetria e FTIR

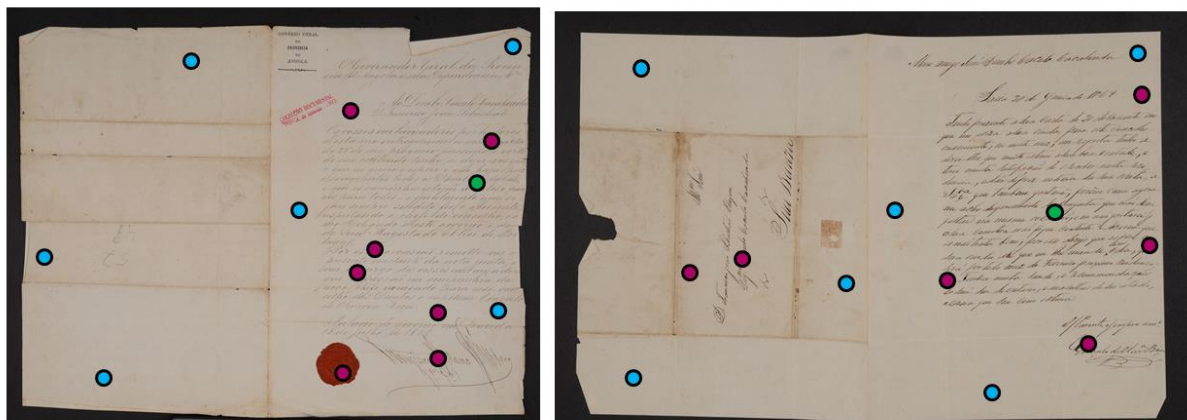


Figura A 43 Docs. 74 e 77 áreas de análises de microXRF Raman in-situ , colorimetria e FTIR

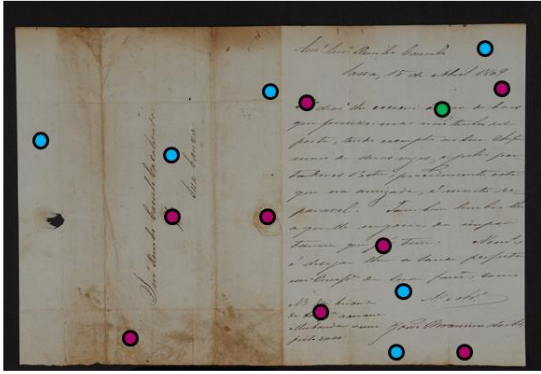


Figura A 44 Docs.81 e 85 áreas de análises de microXRF●Raman in-situ● , colorimetria● e FTIR●

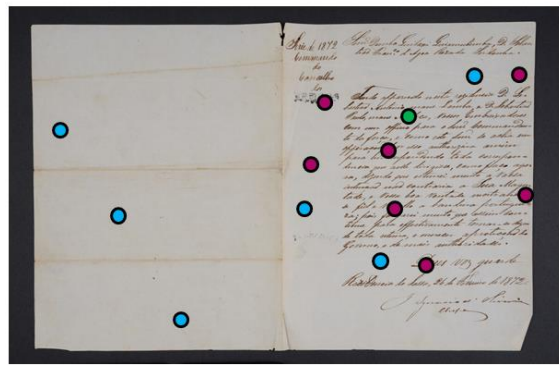
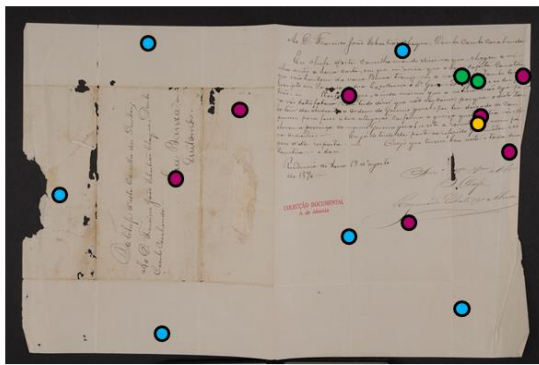


Figura A 45 Doc.94 e 105 áreas de análises de microXRF● Raman in-situ● , colorimetria● e FTIR●

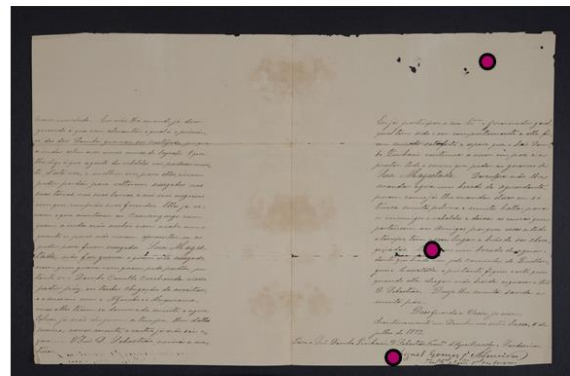
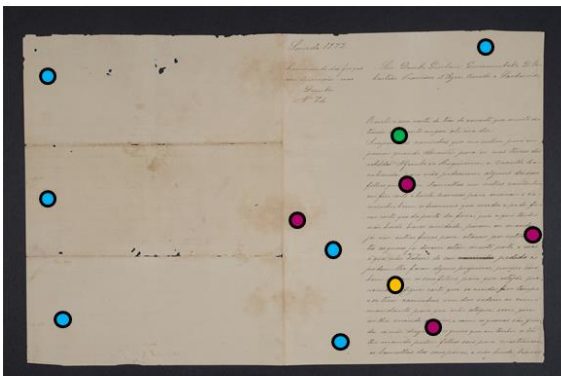


Figura A 46 Doc.111 frente e verso áreas de análises de microXRF●Raman in-situ● , colorimetria● e FTIR●

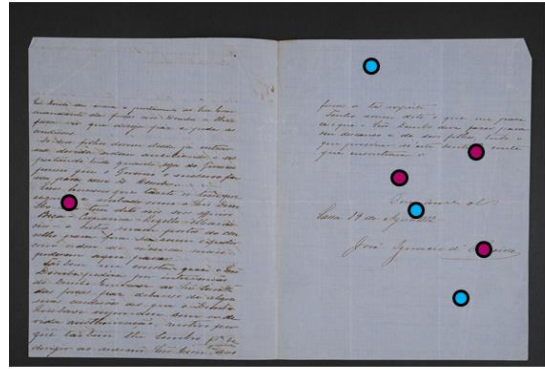
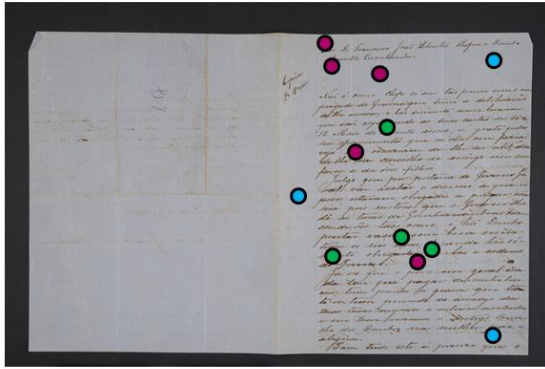


Figura A 47 Doc.114 frente e verso áreas de análises de microXRF ● Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR ●

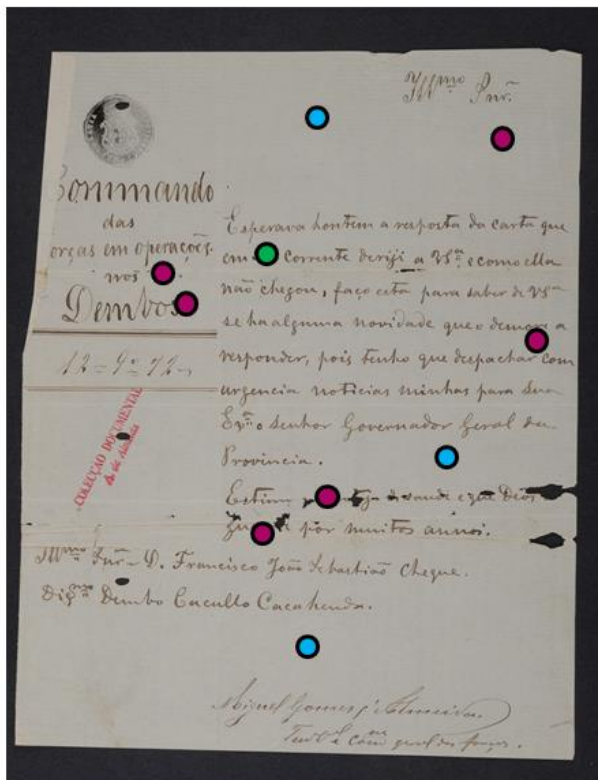


Figura A 48 Doc.120 áreas de análises de microXRF ● Raman in-situ ●, colorimetria ● e FTIR ●



Figura A 49 Docs.147 frente e verso áreas de análises de microXRF (●) Raman in-situ (●), colorimetria (●) e FTIR (●)

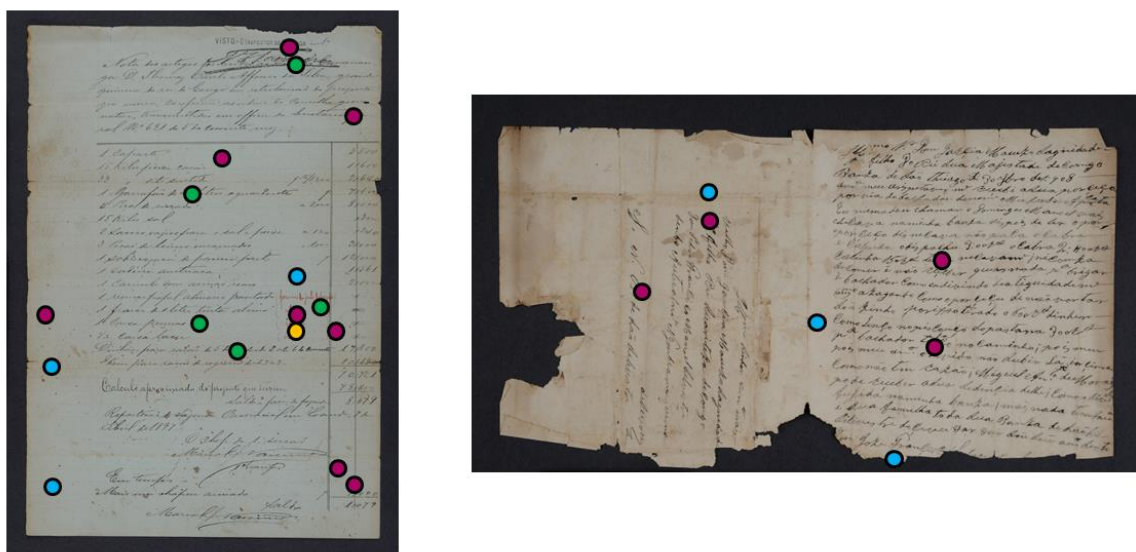
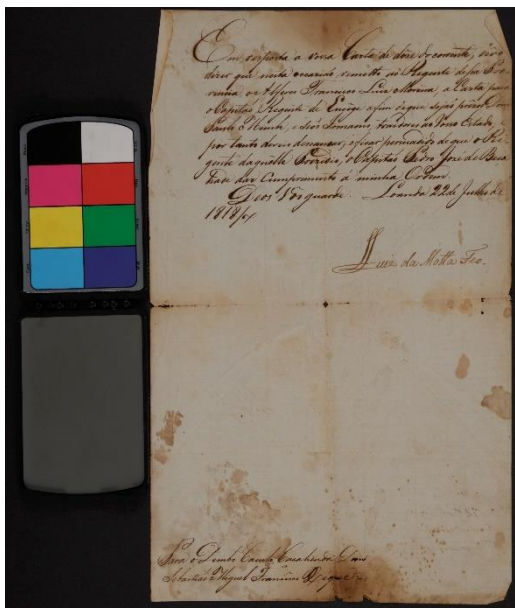


Figura A 50 Docs. 163 e 184 áreas de análises de microXRF (●) Raman in-situ (●), colorimetria (●) e FTIR (●)

**ANEXO V – IMAGENS DOS DOC RESTAURADOS ANTES E DEPOIS**



Doc. 027 - 1818 - cx. 9 antes



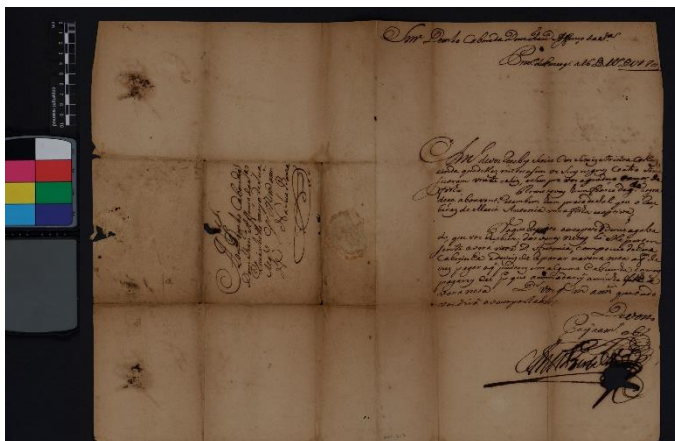
Doc. 027 - 1818 - cx. 9 depois



Doc. 322 - 1723 - cx 3 antes



Doc. 322 - 1723 - cx 3 depois



Doc. 317 - 1723 - cx 3 antes



Doc. 317 - 1723 - cx 3 depois

## ANEXO VI – PRÉ TESTES DOS DOCUMENTOS ESCOLHIDOS PARA ANÁLISE.

Tabela A.1 – Pré testes dos documentos escolhidos para tratamento aquoso.

	Áreas com grande quantidade de tinta	Tintas dissolvidas em zonas com manchas em veiculo aquosos:	Camadas de tinta espessa	Presença de materiais de secagem da tinta	Depositos na tinta	Tinta aparece escura	Auréolas em torno da tinta	Fissuras em zonas de tinta	Fe <sub>2+</sub>	Fe <sub>3+</sub>	Solub.*
Doc. 002	0	2	0	0	0	0	0	3	-	x	x carimbo
Doc. 003	0	0	1	0	1	0	2	2	x	-	X carimbo
Doc. 016	0	0	0	0	0	0	2	3	x	-	X carimbo
Doc. 027	1	1	0	0	0	0	2	2	x	-	ñ
Doc. 051	0	0	0	0	0	0	2	2	x	-	X carimbo
Doc.184	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	X carimbo
Doc.317	2	1	0	0	1	2	2	2	x	-	ñ
Doc.322	1	1	0	0	0	1	1	3	x	-	ñ
Doc.332	1	2	2	0	1	1	1	2	-	x	x

\*Solubilidade em água; ñ: não solúvel em água.

## ANEXO VII – TIPOLOGIA DOS DOCUMENTOS

Tabela A.2 Tipologia proposta inicialmente e após análise aos documentos (XRF, RAMAN)

Documentos	Tipologia proposta inicialmente	Tipologia indicada após análises	
		XRF	Raman
Doc.002	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.003	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.005	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.007	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.009	Ferrogálica	Fe	Ferrogálica
Doc.010	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.014	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.016	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.017	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.022	Carbono	Fe/Cu	Fe/Cu
Doc.026	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.027	Ferrogálica	Fe	Ferrogálica
Doc.029	Carbono	Fe/Cu	Fe/Cu
Doc.037	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.047	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.051	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.053	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.055	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.057	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.058	Ferrogálica	Fe	Ferrogálica
Doc.064	Carbono	Sem Fe	Carbono
Doc.070	Sintética	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.072	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.074	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.077	Ferrogálica + sint ou	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.081	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.085	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.094	Ferrogálica + sint ou	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.105	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.111	Ferrogálica + sint ou	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.114	Ferrogálica	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.120	Sintética	Fe	Mista Fe/Carbono
Doc.147	Ferrogálica + sint ou	Fe	Sintética
Doc.163	Carbono	Fe	Sintética
Doc.184	Carbono	Fe	Mista Fe/Carbono

**ANEXO VIII - DADOS DA COLORIMETRIA**

<b>Documento</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Doc.002	81,70	3,68	18,35
Doc.003	73,31	1,88	15,39
Doc.005	83,36	3,52	19,19
Doc.007	82,94	2,99	18,28
Doc.009	86,10	2,04	16,52
Doc.010	88,02	1,47	15,62
Doc.014	81,10	-1,82	12,97
Doc.016	87,60	0,84	16,50
Doc.017	80,35	0,87	15,49
Doc.022	86,51	1,62	18,59
Doc.026	83,10	-0,81	12,76
Doc.027	77,19	2,63	18,22
Doc.029	82,79	2,59	19,07
Doc.037	78,74	-2,33	10,53
Doc.047	82,87	2,26	17,77
Doc.051	79,70	5,79	23,44
Doc.053	84,86	1,32	13,15
Doc.055	82,94	-5,31	6,85
Doc.057	84,34	2,02	15,05
Doc.058	73,36	-5,50	9,87
Doc.064	84,05	2,48	17,06
Doc.070	85,76	1,83	13,71
Doc.072	85,39	1,93	13,18
Doc.074	84,88	1,65	13,08
Doc.077	84,07	1,15	15,05
Doc.081	79,05	-2,66	10,33
Doc.085	84,87	2,41	19,04
Doc.094	84,15	1,95	13,87

Doc.105	87,24	1,57	12,64
Doc.111	78,99	4,22	20,83
Doc.114	72,64	-3,31	-1,5
Doc.120	86,27	2,11	15,07
Doc.147	81,14	2,84	18,53
Doc.163	74,29	-4,15	11,33
Doc.184	79,58	4,03	18,36

Média da medição de 5 pontos.

### DADOS DA COLORIMETRIA DO DOC.027 - TRATADO

Antes do tratamento

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Doc.027	77,19	2,63	18,22

Após o tratamento

Doc.027	75,25	2,04	15,82
---------	-------	------	-------

**ANEXO – IX -DADOS DE EDXRF DA RAZÃO PAPEL / TINTA DE TODOS OS ELEMENTOS.**

	Doc.003-1744	Doc.055-1867	Doc.064-1868	Doc.070-1969	Doc.072-1868	Doc.074-1868	Doc.077-1869	Doc.081-1869	Doc.085-1869	Doc.094-1870	Doc.147-1893	Doc.163-1904	Doc.184-1897
Fe	5.3	4.56	1	3.1	1.59	2.67	3.96	4.98	5.19	2.24	1.37	1.5	1.37
Si	-	-	-	0.8	0.97	225 t	-	-	-	-	0.79	-	-
S	0.35	1.18	1.1	1.0	1.79	1.24	0.85	1.03	-	1.01	1.13	0.9	1,3
Cl	0.54	1.31	0.8	0.8	0.80	0.59	0.79	0.79	0.99	1.14	0.63	1.2	0.75
K	2.63	2.33	1.3	1.9	1.32	1.95	3.14	1.69	1.72	3.34	1.42	1.2	0.24
Ca	0.81	1.88	1	2.1	1.59	2.06	2.24	2	1.74	2.16	1.26	1.2	1.85
Ti	0.75	2.09	0.7	10	0.88	0.64	1.30	-	4.68	0.65	3.19	2.6	1.33
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2718 t	1000t	-	2334t
Ba	-	1.26	-	0.8	0.43	1.33	1.24	1.12	1.82	5.10	0.53	-	0.53

Docs. Fe – Razão Fe/papel menor que 6. t =apenas em tinta

	Doc.002-1739	Doc.005-1769	Doc.007-1780	Doc.009-1868	Doc.017-1813	Doc.022-1817	Doc.027-1818	Doc.029-1822	Doc.047-1851	Doc.053-1866	Doc.057-1867	Doc.058-1867	Doc.111-1872	Doc.114-1872
Fe	6	11.79	12.50	9.52	8.59	8.02	8.08	6.13	14.45	11.62	11.62	29.95	13.02	11
Al	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	0.71	-	-	-	1.21	185t	-	1.09	177t	-	1.2
S	-	1.42	0.43	2.78	1.11	-	0.67	0.50	1.69	1.16	0.85	1.21	0.74	-
Cl	0.50	0.35	-	0.75	0.18	0.58	0.52	0.75	0.72	0.57	0.46	0.72	-	0.9
K	7.21	3.55	4.13	1.34	6.74	5.41	4.16	1.33	2.10	1.99	8.36	10.40	2.57	4.6
Ca	1.87	2.11	1.58	2.02	1	1.59	1.68	1.11	1.47	1.02	1.50	2.45	0.94	2
Mn	-	-	-	-	-	834t	-	-	818t	-	-	-	-	-
Ti	0.69	1.11	-	0.45	0.51	-	1.21	0.41	0.25	1	-	0.33	1.58	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	921t	-
Cu	-	-	-	-	-	9759t	-	2.05	-	-	-	-	-	-
Ba	-	1.26	1.29	3.41	2.34	1.63	1.89	1.09	1.03	1.03	-	1.51	0.5	3

Docs. Fe – Razão Fe/papel maior ou igual a 6.

	Doc.010-1795	Doc.014-1795	Doc.016-1812	Doc.026-1818	Doc.037-1840	Doc.051-1863	Doc.105-1872	Doc.029-1822
Fe	23209	111312	68197	14226	152833	20748	24522	14878
S	0.87	0.93	0.93	0.79	0.57	0.92	1.11	0.89
Cl	0.58	-	-	1.04	1.01	0.75	0.39	0.95
K	1.37	8.24	9.38	1.62	7.59	5.32	5.47	2.49
Ca	1.05	2.90	1.77	1.38	1.75	0.90	0.80	2.50
Ti	1.10	-	-	0.83	4.36	0.32	0.48	1.45
Cr	-	-	-	-	-	-	-	2078t
Ba	1.19	2.35	2.35	0.67	1.93	1.12	0.76	2.63

Doc. Fe – apenas na tinta





