

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

**CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO PIGMENTO
VERDIGRIS EM DOCUMENTOS HISTÓRICOS – CONTRIBUIÇÃO
PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO**

Por
Cláudia Augusto

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de
Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro
Área de Documentos Gráficos

Orientador: Professor Doutor Eurico Cabrita (FCT-UNL)
Co-orientador: Dra. Sílvia Sequeira (AHU-IICT)
Co-orientador: Dra. Conceição Casanova (AHU-IICT)

Lisboa
Junho 2008

Agradecimentos

Os agradecimentos vão para as pessoas que directa ou indirectamente estiveram envolvidos neste trabalho.

Queria agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Eurico Cabrita, por todo o apoio, boa disposição, simpatia e paciência demonstrados e pelos conselhos úteis nas horas exactas e precisas. Aos meus co-orientadores, Dra. Conceição Casanova e Dra. Sílvia Sequeira o apoio recebido. Particularmente à Dra. Sílvia Sequeira a amizade (sentimento mútuo da minha parte), a paciência e disponibilidade sem limites.

Agradeço à Doutora Ana Cannas, do AHU, pela sua simpatia e disponibilização dos 15 objectos de estudo (documentos cartográficos) deste trabalho.

Queria agradecer à Professora Doutora Elvira Gaspar, ao Professor Doutor Marco Gomes da Silva, à Doutora Márcia Vilarigues e Dra. Ana Claro, da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), e ainda ao Doutor Jorge Gominho, do Instituto Superior de Agronomia (ISA), e ao Doutor Engenheiro José Carlos Rodrigues, do Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT) pela ajuda em alguns casos pontuais na parte prática deste trabalho. Ao Instituto dos Museus e Conservação (IMC) pelo empréstimo da câmara de envelhecimento e ao Dr. José Carlos pelo auxílio prestado aquando da feitura dos testes de envelhecimento acelerado.

Queria agradecer as sugestões e carinho pela parte da Dra. Laura Moura do IICT e a enorme paciência, apoio e conselhos pertinentes do Dr. Filipe Duarte da FCT.

Agradeço o profissionalismo, boa disposição, paciência e o sempre grande sorriso no rosto da D. Ana Maria do departamento de Conservação e Restauro da FCT.

Especialmente, queria deixar aqui os agradecimentos a todos os meus colegas e amigos que fizeram parte desta jornada de seis anos, alguns já mestres e outros ainda o vão ser! Nunca esquecerei as brincadeiras, as conversas, as confidências, os dias de estudo e também os dias de festas e jantares!

☺ Um muito obrigado pelas vossas amizades e carinho e mesmo que as nossas vidas ganhem rumos diferentes, sei que permanecerá em nós o desejo de um dia abrir uma empresa de Conservação e Restauro! Aos Mestres Rui Borges e Cristina Bernardes retribui-o não só a amizade como o bom humor, disponibilidade e conselhos sábios revelados sempre que solicitados durante a vida académica e sobretudo durante este ano de estágio.

Um enorme agradecimento à minha família particularmente à minha mãe pelo seu incondicional apoio e carinho... simplesmente pelo seu amor de mãe! Obrigada por seres como és!

Por fim, agradeço a amizade e brincadeiras do grupo GPS, são todos excepcionais, cada um à sua maneira! Embora lá correr?

Sumário

O presente estudo tem como objectivos caracterizar e identificar pigmentos verdes seleccionados em documentos históricos de cartografia manuscrita. Para os pigmentos verdes identificados como verdigris, relacionar o seu estado de conservação com o tipo de ligantes e de suporte celulósico utilizado e estabelecer um valor de estágio de degradação das peças que contenham este pigmento. Estudaram-se 15 documentos cartográficos pertencentes ao Arquivo Histórico Ultramarino (AHU), em Portugal, dos séculos XVIII e XIX. A importância deste trabalho reside no facto de se ter executado pela primeira vez um estudo em que se tenta relacionar a degradação do pigmento verdigris com o seu tipo de ligante através da caracterização de documentos históricos.

Nos 15 documentos cartográficos, através das técnicas de colorimetria (parâmetros CIELab), Espectrometria de Fluorescência de raios-X (EDXRF), e Espectroscopia de Infra-vermelhos com Transformada de Fourier (FT-IR) identificou-se o pigmento verde presente como verdigris; por FT-IR e Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa (GC-MS) identificou-se o ligante presente como proteico – cola de pergaminho; na caracterização do suporte de papel por FT-IR e pela microscopia óptica observou-se a composição celulósica do papel.

De modo a complementar o estudo da existência de alguma relação entre o tipo de ligante e a degradação do pigmento verdigris, efectuaram-se testes de envelhecimento acelerado em provetes de papel pintados com verdigris e ligantes – gema de ovo, goma-arábica e cola de pergaminho. Pelas análises de colorimetria (parâmetros CIELab), medição de pH e testes de tensão conclui-se que o verdigris fragiliza o papel enquanto o ligante de certa forma protege este pigmento da degradação. Conclui-se também que testes de envelhecimento com menos tempo de exposição, inferior a 528 horas (22 dias) serão os mais indicados para este tipo de estudo.

Comunicações: apresentação de um poster

Augusto, C., Casanova, C., Sequeira, S., Cabrita, E.J., 'The characterization of verdigris pigment in historic documents – contribution for the study of degradation', in *9ª Conferência Internacional Art2008*, Jerusalém (2008).

Abstract

The aim of the present work is to characterize and identify green pigments containing verdigris, present in historical documents, to relate their state of degradation with the type of binding media and paper support and to establish one value of degradation stadium for the piece that contains this pigment. Fifteen cartographic documents of the 18th and 19th centuries belonging to Arquivo Histórico Ultramarino (AHU) in Portugal, were studied. The main aim of this work was to relate for the first time the degradation of verdigris pigment with the type of binding media, through the characterization of historical documents.

In the fifteen historic documents the green pigment present was identified as verdigris, by the techniques of colorimetry (CIELab parameters), X-ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF) and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR); the binding media was identified as being proteic – parchment glue, by FT-IR and Gas Chromatographic-Mass Spectrometry (GC-MS); through paper support characterization it was observed its cellulosic composition, by FT-IR and optical microscopy.

Accelerated ageing tests were executed in order to complement the study of any existent relationship between the degradation of verdigris and the type of binding media. For this study, paper pieces were painted with verdigris and binding media – egg yolk, arabic gum and parchment glue. The analysis of colorimetry (CIELab parameters), the pH measurement and the tensile tests allowed to conclude that verdigris fragilizes the paper, while the binding media protected in certain way this pigment of degradation. It is also possible to conclude that the accelerated ageing tests with less exposition time, lower than 528 hours (22 days), will be the most appropriate for this type of study.

Communications: poster presentation

Augusto, C., Casanova, C., Sequeira, S., Cabrita, E.J., 'The characterization of verdigris pigment in historic documents – contribution for the study of degradation', in *9th International Conference Art2008*, Jerusalem (2008).

Índice de matérias

◆ Introdução	12
• O verdigris.....	12
↳ Verdigris – formação	13
↳ Verdigris – degradação	13
◆ Parte Experimental	16
• Técnicas de exame e análise utilizadas	17
• Testes de Envelhecimento Acelerado	18
◆ Resultados e Discussão	19
• Caracterização e identificação do pigmento.....	19
• Identificação do ligante	24
• Caracterização do suporte de papel.....	29
• Testes de envelhecimento acelerado.....	32
◆ Conclusão	38
◆ Bibliografia	39
◆ Anexos	
• Anexo 1 – Imagens dos 15 documentos cartográficos estudados.....	42
• Anexo 2 – Procedimento efectuado na identificação do ligante por GC-MS	47
• Anexo 3 – Parâmetros CIELab.....	48
• Anexo 4 – Espectros de FT-IR dos pigmentos verdes de cobre mais comuns	49
• Anexo 5 – Espectros de FT-IR obtidos dos pigmentos verdes dos documentos	51
• Anexo 6 – Espectros de FT-IR do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) sobrepostos com os pigmentos verdes acetato de cobre e verde-esmeralda.....	54
• Anexo 7 – Espectros de FT-IR obtidos dos ligantes	55
• Anexo 8 – Cromatogramas de GC-MS obtidos dos ligantes	58
• Anexo 9 – Resumo do poster apresentado na conferência Art2008 – 9ª Conferência Internacional em Jerusalém, Israel de 25 a 30 de Maio de 2008	63

Índice de figuras

◆ Figura 1 – Documento Angola nº252 (frente), grupo dos azuis (40 x 55,4 cm)	16
◆ Figura 2 – Documento Brasil nº169 (frente), grupo dos verdes (44,5 x 64,7 cm).....	16
◆ Figura 3 – Documento Brasil nº7 (frente), grupo dos castanhos (35 x 43,4 cm)	16
◆ Figuras 4, 5 e 6 – Amostragem efectuada no documento Brasil nº162, grupo dos verdes: (A) imagem de uma partícula de pigmento (ampliação 90x); (B) imagem sem essa partícula (ampliação 63x); (C) pormenor dessa partícula de pigmento (ampliação 30x) após remoção	16
◆ Figuras 7 e 8 – Espectros de EDXRF: (A) amostra de pigmento do documentos Angola nº252 (grupo dos azuis) e da sua fibra de papel (B)	20
◆ Figuras 9 e 10 – Espectros de EDXRF: (A) amostra de pigmento do documentos Brasil nº169 (grupo dos verdes) e da sua fibra de papel (B)	20
◆ Figuras 11 e 12 – Espectros de EDXRF: (A) amostra de pigmento do documentos Brasil nº7 (grupo dos castanhos) e da sua fibra de papel (B)	20
◆ Figura 13 – Espectros de FTIR: (A) documento Angola nº252 (grupo dos azuis), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtracção obtida desses dois espectros.....	22
◆ Figura 14 – Espectros de FTIR: (C) subtracção obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (D) do acetato de cobre	22
◆ Figura 15 – Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº169 (grupo dos verdes), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtracção obtida desses dois espectros.....	23
◆ Figura 16 – Espectros de FTIR: (C) subtracção obtida para o documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e (D) do acetato de cobre.....	23
◆ Figura 17 – Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtracção obtida desses dois espectros.....	23
◆ Figura 18 – Espectros de FTIR: (C) subtracção obtida para o documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) e (D) do acetato de cobre	24
◆ Figura 19 – Espectros de FTIR: (C) subtracção obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.....	25
◆ Figura 20 – Espectros de FTIR: (C) subtracção obtida para o documento Brasil nº169 (grupo dos verdes), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.....	25
◆ Figura 21 – Espectros de FTIR: (C) subtracção obtida para o documento Angola nº7 (grupo dos castanhos), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.....	25
◆ Figura 22 – Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) relativo à análise de polissacarídeos	26
◆ Figura 23 – Cromatograma de GC-MS do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) relativo à análise de proteínas/ácidos gordos	27
◆ Figura 24 – Espectro de massa do açúcar xilopirranose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) na análise de polissacarídeos	28

◆ Figura 25 – Espectro de massa do ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) na análise de proteínas/ácidos gordos.....	28
◆ Figura 26 – Imagem da fibra por microscopia óptica do documento Angola nº252, grupo dos azuis – fibra de linho/cânhamo (ampliação 20x)	31
◆ Figura 27 – Imagem da fibra por microscopia óptica do documento Brasil nº169, grupo dos verdes – fibra de linho/cânhamo (ampliação 20x)	31
◆ Figura 28 – Imagem da fibra por microscopia óptica do documento Brasil nº7, grupo dos castanhos – fibra de linho/cânhamo (ampliação 20x)	31
◆ Figuras 29 e 30 – Imagens dos provetes usados nos testes de tensão, não envelhecidos e envelhecidos, à esquerda e direita respectivamente. A ordem de cima para baixo é a seguinte: padrão, verdigris sem ligante, cola de pergaminho, goma-arábica, gema de ovo, verdigris com cola de pergaminho, verdigris com goma-arábica e verdigris com gema de ovo	32
◆ Figuras 31 e 32 – Imagens dos provetes usados nas medições de colorimetria e pH, não envelhecidos e envelhecidos, à esquerda e direita respectivamente. A ordem de cima para baixo é a seguinte: padrão, verdigris sem ligante, cola de pergaminho, goma-arábica, gema de ovo, verdigris com cola de pergaminho, verdigris com goma-arábica e verdigris com gema de ovo.....	32
◆ Figuras 33 e 34 – Documento Brasil nº19 (74,5 x 53 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	42
◆ Figuras 35 e 36 – Documento Brasil nº223 (51,8 x 73,8 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	42
◆ Figuras 37 e 38 – Documento Brasil nº228 (52,3 x 71 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	43
◆ Figuras 39 e 40 – Documento Angola nº252 (40,3 x 55,4 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	43
◆ Figuras 41 e 42 – Documento Angola nº277 (33 x 52,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	43
◆ Figuras 43 e 44 – Documento Brasil nº162 (51 x 71 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	38
◆ Figuras 45 e 46 – Documento Brasil nº169 (44,5 x 64,7 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	44
◆ Figuras 47 e 48 – Documento Reino nº19 (10 x 34,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	44
◆ Figuras 49 e 50 – Documento Angola nº272 (34 x 43,4 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	45
◆ Figuras 51 e 52 – Documento Açores nº92 (23,5 x 33,8 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	45
◆ Figuras 53 e 54 – Documento Índia nº704 (72 x 44,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	45
◆ Figuras 55 e 56 – Documento Brasil nº7 (35 x 43,4 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	46
◆ Figuras 57 e 58 – Documento Brasil nº107 (50,8 x 64,6 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	46

◆ Figuras 59 e 60 – Documento Açores nº65 (21,6 x 33,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	46
◆ Figuras 61 e 62 – Documento Brasil nº90 (51 x 37 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente	47
◆ Figura 63 – Espectro de FTIR padrão do pigmento acetato de cobre	49
◆ Figura 64 – Espectro de FTIR padrão do pigmento malaquite	49
◆ Figura 65 – Espectro de FTIR padrão do pigmento verde-esmeralda	49
◆ Figura 66 – Espectro de FTIR padrão do pigmento crisocola	50
◆ Figura 67 – Espectro de FTIR padrão do pigmento verde de Scheels	50
◆ Figura 68 – Espectros de FTIR: (A) documento Angola nº252 (grupo dos azuis), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida desses dois espectros	51
◆ Figura 69 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (D) do acetato de cobre	51
◆ Figura 70 – Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº169 (grupo dos verdes), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida desses dois espectros	52
◆ Figura 71 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e (D) do acetato de cobre	52
◆ Figura 72 – Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida desses dois espectros	53
◆ Figura 73 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) e (D) do acetato de cobre	53
◆ Figura 74 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (D) do acetato de cobre	54
◆ Figura 75 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (H) do verde-esmeralda	54
◆ Figura 76 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho	55
◆ Figura 77 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº169 (grupo dos verdes), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho	56
◆ Figura 78 – Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº7 (grupo dos castanhos), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho	56
◆ Figura 79 – Cromatograma de GC-MS do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) na análise de polissacarídeos	58
◆ Figura 80 – Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) na análise de polissacarídeos	58
◆ Figura 81 – Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) na análise de polissacarídeos	59
◆ Figura 82 – Espectro de massa do açúcar xilopirranose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) na análise de polissacarídeos	59

◆ Figura 83 – Cromatograma de GC-MS do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) na análise de proteínas/ácidos gordos	61
◆ Figura 84 – Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) na análise de proteínas/ácidos gordos	61
◆ Figura 85 – Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) na análise de proteínas/ácidos gordos	61
◆ Figura 86 – Espectro de massa do ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) na análise de proteínas/ácidos gordos	62

Índice de tabelas

◆ Tabela 1 – Valores dos parâmetros CIELab obtidos na colorimetria para os 15 documentos	19
◆ Tabela 2 – Elementos químicos identificados nos espectros de EDXRF dos pigmentos dos 15 documentos	21
◆ Tabela 3 – Tabela resumo dos polissacarídeos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos)	27
◆ Tabela 4 – Tabela resumo dos ácidos gordos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos)	27
◆ Tabela 5 – Fragmentos identificados para o açúcar xilopirranose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos)	212
◆ Tabela 6 – Fragmentos identificados para o ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola nº252 (grupo dos azuis)	29
◆ Tabela 7 – Elementos químicos identificados nos espectros de EDXRF do papel dos 15 documentos	30
◆ Tabela 8 – Valores de pH obtidos para os 15 documentos	31
◆ Tabela 9 – Estádios de degradação identificados nos 15 documentos	32
◆ Tabela 10 – Valores dos parâmetros cielab obtidos na colorimetria para os 48 provetes – não envelhecidos e envelhecidos. Δ = provete envelhecido – provete não envelhecido e $\Delta E = (\sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2})$	33
◆ Tabela 11 – Valores de pH obtidos para os 48 provetes – não envelhecidos e envelhecidos	34
◆ Tabela 12 – Valores de carga/tensão de ruptura (N/m), de deformação (%) e índice de tracção (N.m/g) para os 160 provetes – não envelhecidos e envelhecidos. Carga de ruptura/tensão = carga máxima (R ruptura)/largura da amostra (0,014m) e índice de tracção = tensão/gramagem da amostra (60g)	37
◆ Tabela 13 – Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figuras 68 e 69) do documento Angola nº252	51
◆ Tabela 14 – Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figuras 70 e 71) do documento Brasil nº169	52
◆ Tabela 15 – Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figuras 72 e 73) do documento Brasil nº7	53
◆ Tabela 16 – Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figura 76) do documento Angola nº252	55
◆ Tabela 17 – Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figura 77) do documento Brasil nº169	56
◆ Tabela 18 – Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figura 78) do documento Brasil nº7	57
◆ Tabela 19 – Tabela resumo dos polissacarídeos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos)	59

◆ Tabela 20 – Fragmentos identificados para o açúcar xilopiranosose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos)	60
◆ Tabela 21 – Tabela resumo dos ácidos gordos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos)	62
◆ Tabela 22 – Fragmentos identificados para o ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola nº252 (grupo dos azuis)	62

Introdução

A caracterização dos materiais usados em obras de arte é indispensável para a compreensão dos seus mecanismos de degradação. Este trabalho teve como finalidade caracterizar o estado de conservação de documentos históricos que contenham o pigmento verdigris procurando uma relação à posteriori entre a degradação deste pigmento e o tipo de ligantes e de suporte de papel empregues. O **verdigris** é um termo genérico que designa um pigmento mineral de **acetato de cobre** ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e seus compostos relacionados que apenas diferem na proporção entre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) e seus graus de hidratação. Estas diferenças levam a uma variação da cor do pigmento entre azul e verde [1,2,3]. Também conhecido como verdete, este pigmento foi muito utilizado desde a Antiguidade Clássica (século XIII) e época Medieval até cerca do século XIX [4]. A sua formação e manufactura já eram conhecidas desde a Antiguidade, existindo descrições dos tempos dos Romanos e dos Gregos por autores como Theophrastus, Discorides, Plínio e Vitruvius [5,6]. As receitas existentes para a produção do verdigris encontram-se mencionadas em tratados e receituários antigos, como por exemplo, por Theophilus [7], no “Mappae Clavicula” [8] e nos manuscritos reunidos por Mrs. Mary Merrifield, nomeadamente o “Manuscrito de Jehan Le Begue” e o “Manuscrito de Bolonha” [9].

Este pigmento verde de cobre foi muito utilizado sobre vários tipos de documentos gráficos ao longo do tempo, nomeadamente, em documentos cartográficos (atlas, mapas, etc.) porque as suas possíveis tonalidades (azul e verde) permitiam uma reprodução mais fidedigna de zonas vegetais e representações hidrográficas (rios, mares, lagos e limites de costa) [10]. Isto verifica-se nos 15 documentos em estudo, relativos aos séculos XVIII e XIX provenientes de vários países como Brasil, Angola, Índia, Açores e Reino (Açores e Reino referem-se ao país Portugal mas naquela época fazia-se distinção entre Portugal Continental – Reino – e as ilhas dos Açores e Madeira). Estes documentos são muito valiosos historicamente, não só por representarem uma época remota mas também pela herança cartográfica que transmitem sobre os locais que representam, como por exemplo: plantas e planos de fortes e fortalezas, de conventos, de hospícios, de fábricas e mesmo de construção de naus; cartas geográficas e mapas de regiões. O objectivo principal deste trabalho é caracterizar estes documentos históricos de modo a contribuir para o estudo da degradação do verdigris, tentando encontrar uma relação entre a degradação deste pigmento e o tipo de ligante usado.

O verdigris

Existem dois tipos de acetatos de cobre: os acetatos de cobre básicos – cobre (II) e os acetatos de cobre neutros – cobre (I) e (II) [1]. Os acetatos de cobre básicos são quatro, podendo variar a sua coloração entre azul/azul-pálido/verde: 1) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul); 2) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (azul-pálido); 3) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$ (azul); 4) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (verde). O verdigris pode apenas ser composto por um destes acetatos ou resultar de uma mistura entre eles: 1) e 2) ou 2) e 4). O acetato de cobre 3) ocorre isoladamente sendo instável quando associado aos demais [1,4]. Os acetatos de cobre neutros $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentam uma cor azul-esverdeada [1,4]. Esta mudança de cor depende não só do tipo de verdigris, básico ou neutro, mas também do tipo de ligante utilizado [1].

Verdigris – formação

Relativamente à sua formação, o verdigris pode ser produzido sinteticamente como pigmento através da corrosão deliberada do cobre ou das suas ligas metálicas (bronze Cu-Sn e latão Cu-Zn) pela acção de ácidos orgânicos, como o **ácido acético** (vinagre) ou fórmico, ou pode resultar como um produto de degradação não desejável do cobre ou das suas ligas [5,6].

Tradicionalmente, com base nas receitas medievais, o verdigris era obtido através do ataque de ácido acético sobre o cobre [4,11]. Era produzido colocando as placas de cobre em suspensão dentro de um recipiente vedado (atmosfera fechada) sobre vapores ácidos como os do vinagre ou urina, a uma temperatura amena, conseguida enterrando o recipiente em terra ou em estrume. Após uns dias ou semanas de repouso formava-se na superfície do metal uma corrosão/cristais de cor verde, que era usado como pigmento após raspado e pulverizado [12]. Existem variantes nas receitas que mencionam em revestir a placa de cobre com mel, sal e sabão formando diferentes compostos de cobre com distintas cores e solubilidades [12].

Na produção deste pigmento exposto o metal a vapores de ácido acético (em condições aeróbias) dá-se uma corrosão electroquímica (reações redox) do tipo húmida, obtendo-se a sobreposição de diversas camadas de produtos de corrosão sobre o cobre: cuprite amorfa (Cu_2O) (cobre I) de cor castanho-avermelhado; tenorite (CuO) (cobre II) de cor negra e/ou hidróxidos (CuOH_2) ou óxidos de cobre ($\text{CuO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$); acetatos de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) que por vezes se encontram em misturas complexas de carbonatos e cloretos de cobre [13-15]. Estes últimos formam a camada de corrosão superficial e visível localizada sobre os hidróxidos e óxidos de cobre.

Verdigris – degradação

O verdigris é um dos colorantes verdes mais instáveis e reactivos. A sua decomposição/degradação leva a uma alteração cromática da cor original verde para uma tonalidade mais acastanhada [1,16], podendo atingir um estágio de total destruição do pigmento e dos materiais de suporte como papel [12]. O mecanismo destrutivo deste pigmento sobre o papel resulta de diferentes processos complexos como por exemplo, do envelhecimento natural do papel, da composição dos pigmentos e da sua capacidade para estabelecer reacções químicas com o suporte ou ligantes, e das condições ambientais a que se encontram expostos o pigmento e o documento [10,12,17,18]. A decomposição do verdigris é acelerada na presença de níveis elevados de radiação UV, de humidade relativa e de temperatura e, também, na presença de gases da atmosfera como por exemplo, o sulfureto de hidrogénio (H_2S) [10,12,17]. Este último origina sulfuretos de cobre (Cu_2S e CuS) que são compostos de cor acastanhada ou negra que promovem um adicional escurecimento do pigmento [1].

Na presença de elevados valores de radiação UV, humidade relativa e de temperatura, o verdigris decompõe-se em ácido acético (CH_3COOH), água (H_2O) e iões de cobre (II) (Cu^{2+}) [18]. Todos estes factores predispõem a descoloração do verdigris podendo originar efeitos desastrosos sobre os suportes celulósicos, sendo este o pigmento de cobre mais eficientemente absorvido pela celulose devido possivelmente à sua elevada solubilidade em água. O cobre pode estar nos estados de oxidação +1 ou +2, facto explicado pela existência de uma redução do Cu^{2+} (usado no pigmento original) durante a oxidação simultânea da celulose [12,17-21]. O ácido acético e os iões Cu^{2+} , produtos da decomposição do verdigris, são absorvidos pelas fibras celulósicas do papel [19]. A degradação do suporte devido a este pigmento será essencialmente provocada pelo efeito catalisador

que o cobre tem na oxidação das fibras de celulose, uma vez que o ácido acético é um ácido fraco que em conjunto com a sua base conjugada (ião acetato: CH_3COO^-) é utilizado frequentemente como uma solução tampão.

A interacção dos iões de cobre com a celulose, causando a sua oxidação, pode ocorrer sob condições ácidas ou alcalinas: [12,19,20]

↪ Num ambiente ácido ocorrerá uma auto-oxidação da celulose, catalisada pelos iões Cu^{2+} , através de um mecanismo radicalar formando grupos redutores da celulose (por exemplo aldeídos: RCOH);

↪ Num ambiente alcalino a degradação oxidativa da celulose, catalisada pelos iões de Cu^{2+} , levará à formação de grupos redutores da celulose (por exemplo aldeídos: RCOH). Estes ao reagirem com os iões Cu^{2+} , de acordo com a reacção de *Fehling* (ver equação 1), irão permitir a redução destes iões para Cu^+ e a formação de grupos oxidados de celulose (por exemplo ácidos carboxílicos: RCOOH). Estes iões de Cu^+ , por sua vez, irão reagir com os grupos carboxilos da celulose oxidada formando um complexo cobre-celulose. Os iões Cu^+ formados poderão catalisar a oxidação da celulose de uma forma similar aos iões Cu^{2+} .

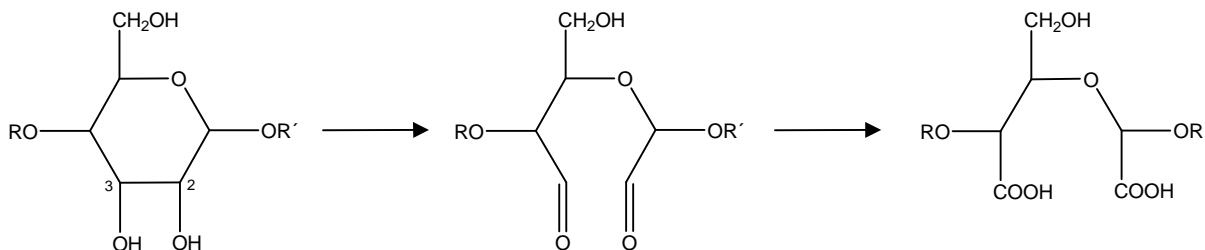


Equação 1. Mecanismo da reacção de *Fehling* em condições alcalinas.
 $\text{R}-\text{COH}$ = grupo carbohidrato redutor $\text{R}-\text{COOH}$ = grupo oxidado de celulose.

Assim, a formação do complexo cobre-celulose pode acontecer através do ião Cu^+ , que facilmente permuta com o protão (H^+) dos grupos carboxilos (COOH) da celulose oxidada ou, através da complexação do ião metálico Cu^{2+} com os grupos hidroxilos (OH) [12,19].

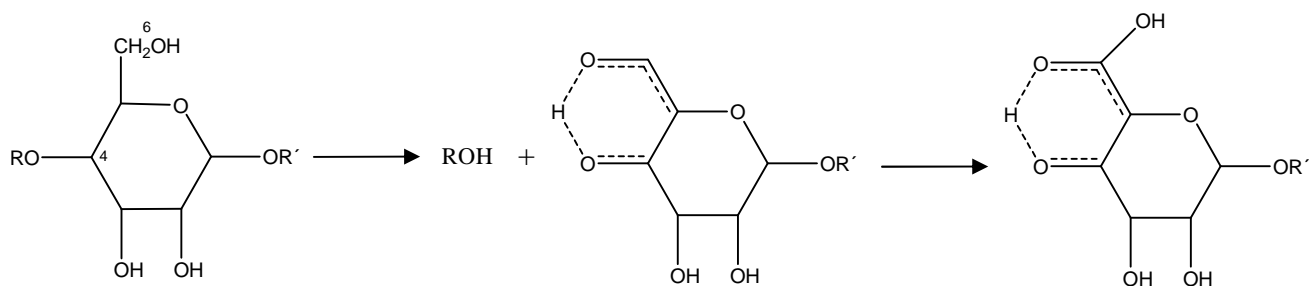
É pouco provável que a degradação da celulose se inicie de acordo com o mecanismo alcalino porque os pigmentos eram aplicados, geralmente, por meio de soluções ácidas (por exemplo, vinagre). Em meio ácido vai existir uma prevalência das reacções de oxidação sobre as de hidrólise do papel podendo existir dois mecanismos diferentes [22]:

↪ **Mecanismo I:** oxidação dos grupos OH em C_2 e C_3 (originando a quebra do anel piranose) formando grupos aldeídos (RCOH) e posteriormente grupos carboxilos (COOH) (ver equação 2).



Equação 2. Mecanismo I da oxidação da celulose em amostras de papel envelhecidas com cobre [22].

↪ **Mecanismo II:** hidrólise das cadeias de celulose, induzida pela acidez do meio, com uma imediata oxidação do grupo OH no C_4 ; oxidação para o grupo carboxilo (COOH) no C_6 e formação (juntamente com a hidrólise) de um ácido β -ceto ou um $\text{C}_4 - \text{C}_6$ β -cetoaldeído numa forma enólica $\text{C}(\text{OH})=\text{C}-\text{COOH}$ (ver equação 3).



Equação 3. Mecanismo II da oxidação da celulose em amostras de papel envelhecidas com cobre [22].

Os metais de transição, como o cobre, podem catalisar a oxidação da celulose originando a despolimerização da sua cadeia e uma diminuição da resistência mecânica numa vasta gama de pH [19,23,24]. No entanto, a velocidade desta reacção de oxidação irá depender da concentração do metal nas fibras do papel e não directamente do pH [19]. Os metais de transição promovem um processo catalítico durante a degradação oxidativa da celulose em ambiente alcalino, sendo o cobre o metal de transição cataliticamente mais activo [24]. O ferro, o cobalto e o crómio são também potencialmente corrosivos [24].

A decomposição do metal, assim como a do suporte, irá desenrolar-se desde que exista humidade suficiente. A degradação do verdigris é progressiva, ocorrendo em vários estádios: [12,19,25] 1) o pigmento sobre o papel encontra-se sujeito aos efeitos das condições ambientais: radiação, humidade e temperatura elevadas; 2) o pigmento penetra nas fibras celulósicas do suporte de papel de forma desigual. Posteriormente decompõe-se em ácido acético, água e iões Cu^{2+} . Nesta fase será possível observar a cor verde do pigmento no verso do documento; 3) a cor do pigmento altera-se de verde para castanho/sépia. Esta coloração é igualmente visível na frente e no verso do documento. Nesta fase existe a formação dos complexos cobre-celulose descritos anteriormente; 4) o papel torna-se extremamente frágil e quebradiço podendo surgir fissuras, nos locais anteriormente pintados de verde, aquando do manuseamento do documento; 5) num estádio mais avançado essas fissuras podem resultar em lacunas levando a perdas de material significativas e/ou a uma destruição total do papel.

Parte Experimental

Os 15 documentos estudados foram escolhidos aleatoriamente numa amostragem de 10% em 155 documentos (que contêm pigmentos verdes) da colecção de cartografia manuscrita pertencente ao AHU. De modo a tornar o estudo mais organizado estes foram divididos em três grupos (cada um com cinco peças) designados por: grupo dos azuis, grupo dos verdes e grupo dos castanhos (ver figuras 1 a 3, um exemplo de cada grupo) por a coloração azul e verde ser a mais comum do pigmento verdigris e a cor castanha a mais característica quando este se encontra degradado.

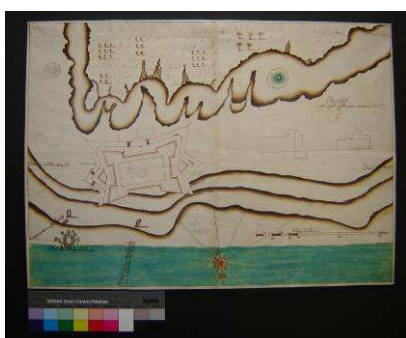


Figura 1. Documento Angola nº252 (frente), grupo dos azuis (40 x 55,4 cm).

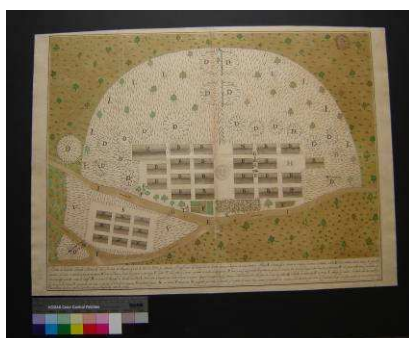


Figura 2. Documento Brasil nº169 (frente), grupo dos verdes (44,5 x 64,7 cm).

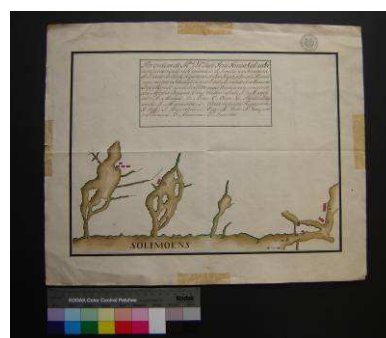
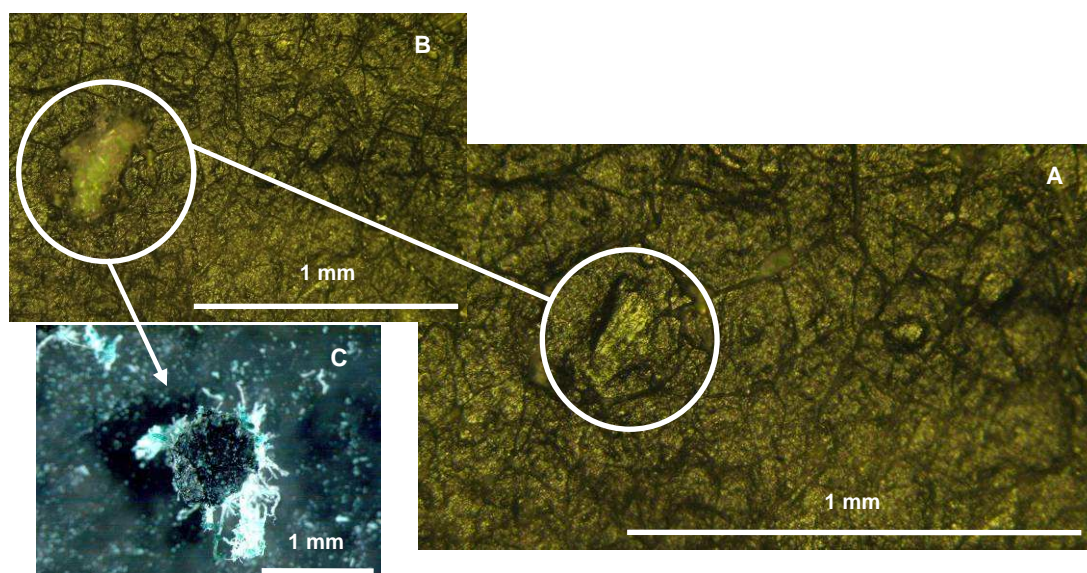


Figura 3. Documento Brasil nº7 (frente), grupo dos castanhos (35 x 43,4 cm).

De todos os documentos se retiraram amostras de pigmento e de fibra de papel (de zonas sem pigmento) para se efectuar as análises de estudo. Em seguida apresentam-se imagens exemplificativas da amostragem efectuada nos documentos (ver figuras 4-6) por lupa binocular.



Figuras 4, 5 e 6. Amostragem efectuada no documento Brasil nº162, grupo dos verdes: (A) imagem de uma partícula de pigmento (ampliação 90x); (B) imagem sem essa partícula (ampliação de 63x); (C) pormenor dessa partícula de pigmento (ampliação 30x) após remoção.

Utilizaram-se várias técnicas não destrutivas e micro-análises nos documentos amostrados. Para a caracterização e identificação do pigmento usaram-se a colorimetria (parâmetros CIELab), Espectrometria de Fluorescência de raios-X (EDXRF), Espectroscopia de Infra-vermelhos com Transformada de Fourier (FT-IR); para a análise dos ligantes o FT-IR e a Cromatografia Gasosa-

Espectrometria de Massa (GC-MS); para a caracterização do suporte de papel o EDXRF, FT-IR, microscopia óptica e medição do pH.

Realizaram-se ainda testes de envelhecimento acelerado com o objectivo de completar o estudo sobre a existência de alguma relação entre o tipo de ligante e a degradação do pigmento verdigris. Estes testes foram executados em 104 provetes, 13 provetes de cada uma das seguintes variantes: padrão (provetes que são apenas de papel) e pintados com – verdigris sem ligante, cola de pergaminho, goma-arábica, gema de ovo, verdigris com cola de pergaminho, verdigris com goma-arábica e verdigris com gema de ovo. As amostras foram envelhecidas a uma temperatura de 80°C e uma humidade relativa de 50% durante 528 horas (22 dias). Estas são as condições, geralmente, utilizadas em envelhecimento artificial de papel [26-29]. Os provetes foram estabilizados antes e depois do envelhecimento acelerado a 50% de humidade relativa e a uma temperatura de 25°C durante cerca 48 horas. Posteriormente mediram-se a cor pelos parâmetros CIELab e o pH e efectuaram-se testes de tensão.

Técnicas de exame e análise utilizadas

Colorimetria (parâmetros CIELab)

Usou-se um espectrofotómetro portátil Datacolor® – colorímetro na medição da cor. O tipo de observador foi 10° e o iluminante D65 (D65/10). Mediu-se a cor segundo os parâmetros L*, a* e b* do sistema CIELAB. Executaram-se três medições (com oito leituras) em cada documento cartográfico (pigmento verde) e em cada provete relativo aos testes de envelhecimento acelerado. Nestes últimos trataram-se de 48 provetes: 24 não envelhecidos e 24 envelhecidos, com 3 provetes de cada uma das variantes descritas anteriormente. Os provetes apresentam medidas de 0,06 x 0,06m.

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDXRF)

Utilizou-se um espectrómetro portátil ArtTAX® com uma ampola de molibdénio (Mo). A identificação foi realizada usando um feixe primário como modo de excitação, com um diâmetro de 0,3mm e um detector xFlash® com uma resolução inferior a 170eV. As condições de medição foram as seguintes: diferença de potencial de 40kV; intensidade de corrente 600µA; tempo de aquisição de 120s; distância de análise de 3mm.

Espectroscopia de Infra-Vermelhos com Transformada de Fourier (FT-IR)

Usou-se um espectrofotómetro de infra-vermelhos FT-IR, modelo Nexus Nicolet® acoplado ao microscópio modelo Continuum Nicolet®. A identificação foi efectuada usando uma célula de diamante e os espectros foram obtidos pelo método de transmissão a 128 scans.

Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa (GC-MS)

Utilizou-se um espectrómetro de massa modelo GCT Micromass® no modo de ionização de impacto electrónico com 70eV e gama de massa na aquisição de espectros foi entre 45-400uma. O cromatógrafo de gás acoplado a este espectrómetro de massa é o 6890N Agilent®. A separação foi efectuada numa coluna capilar ZB-5ms Zebron Phenomenex® com 10m de comprimento/0,25mm i.d./0,25µm de espessura de filme. As injecções realizaram-se segundo a técnica 'split' (1:10) pelo método de ionização, modo positivo. As temperaturas do injector, da fonte e da interfase foram

respectivamente 300, 250 e 260°C. Usou-se o hélio, como gás portador, com um fluxo de 1,5 ml/min. O programa de temperatura foi o seguinte: 100 a 250°C (durante 10 minutos) com uma razão de 5°C por minuto. As corridas foram de 40 minutos.

Executaram-se seis análises de GC-MS apenas a três documentos (um de cada grupo) pois existia um limite de número de análises: documento Angola nº252, grupo dos azuis; documento Brasil nº169, grupo dos verdes; documento Brasil nº7, grupo dos castanhos. Para cada documento fez-se duas análises, uma referente a amostras de polissacarídeos e, outra, respeitante a amostras de proteínas/ácidos gordos. As amostras de polissacarídeos foram tratadas com uma metanólise e siliilação [30-32] enquanto as amostras de proteínas/ácidos gordos com uma hidrólise e derivatização [30,33-35].

Microscopia Óptica

Usou-se um microscópio óptico Zeiss® Axioplan 2 imaging com uma câmara digital Nikon® DXM1200F. Identificaram-se as fibras de papel dos documentos por microscopia óptica, através de um corte longitudinal (no sentido do crescimento da planta) e luz transmitida.

Medição de pH

Utilizou-se um potenciómetro Crison® pH 25 na medição do pH. Nos documentos cartográficos mediu-se o pH em cinco zonas diferentes (quatro cantos e uma zona central) e em cada zona a medição foi efectuada três vezes a uma temperatura de 23°C. Nos provetes relativos aos testes de envelhecimento acelerado mediu-se o pH a uma temperatura de 21°C nos 48 provetes utilizados na colorimetria. Este teste foi baseado na norma Tappi T509 om-02, "Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method)".

Testes de envelhecimento acelerado

Para executar estes testes realizaram-se provetes em papel de filtro Albet® (60g/0,12mm de espessura e fibra de algodão) que foram envelhecidos numa câmara de envelhecimento Fitoclima 150 EDTU climaplust IV Aralab® durante 528 horas (22 dias) a uma temperatura de 80°C e uma humidade relativa de 50%.

Testes de tensão

Usou-se um dinamómetro Adamel LHomargy® Dy30 para executar os testes de tensão aos provetes. Mediu-se a carga de ruptura/tensão (N/m) e a deformação (%) com uma célula de carga de 1 kg/N de 160 provetes: 80 não envelhecidos e 80 envelhecidos, com 10 provetes de cada uma das variantes descritas anteriormente. Os provetes têm uma largura de 0,014m e comprimento de 0,10m que corresponde ao comprimento entre as garras. Este teste foi baseado na norma Tappi T 494 om-01, "Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus)".

Resultados e Discussão

Caracterização e identificação do pigmento

No estudo dos 15 documentos cartográficos começou-se por caracterizar e identificar os pigmentos verdes presentes nas peças através da colorimetria, EDXRF e FT-IR.

Colorimetria (parâmetros CIELab)

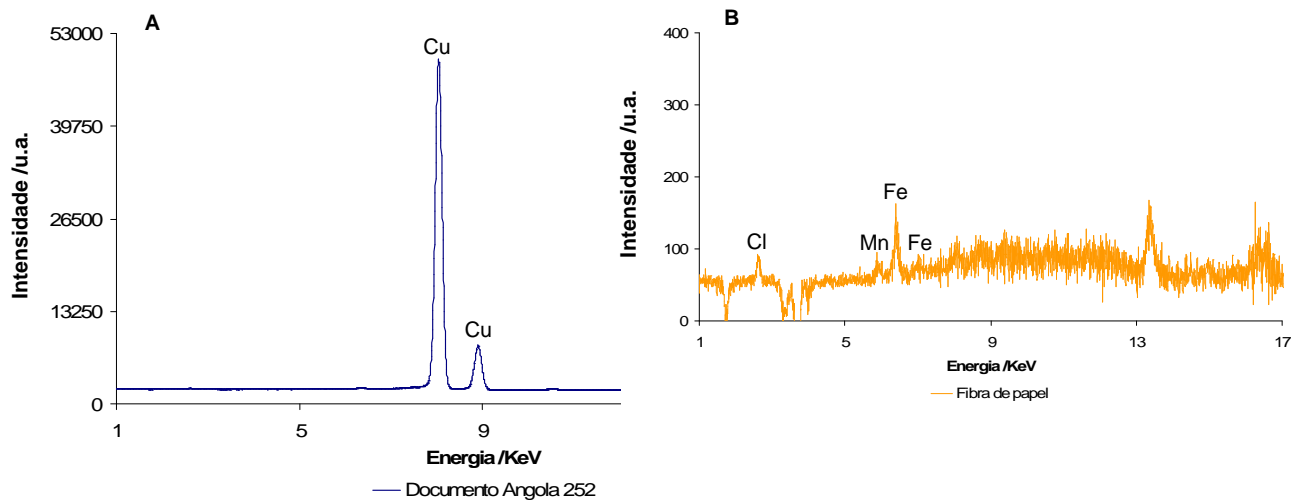
Esta caracterização e identificação iniciaram-se com a medição da cor segundo os parâmetros CIELab. Os documentos cartográficos pertencentes ao grupo dos azuis e dos verdes apresentam valores mais próximos de uma tonalidade verde (valores de a^* negativos) e manifestam igualmente um pouco de cor amarela (valores de b^* positivos). Os documentos referentes ao grupo dos azuis não demonstram valores na ordem da cor azul (valores de b^* negativos) embora a sua tonalidade seja azul-esverdeada. Os documentos do grupo dos castanhos apresentam valores colorimétricos mais próximos de uma tonalidade amarela (valores de b^* positivos) com alguma cor vermelha (valores de a^* positivos) em detrimento da cor verde. Quanto à luminosidade, os 15 documentos, têm valores semelhantes mais próximos da cor branca (valores de L^* positivos). Os resultados colorímetros obtidos estão expostos na tabela abaixo (ver tabela 1):

Tabela 1. Valores dos parâmetros CIELab obtidos na colorimetria para os 15 documentos.

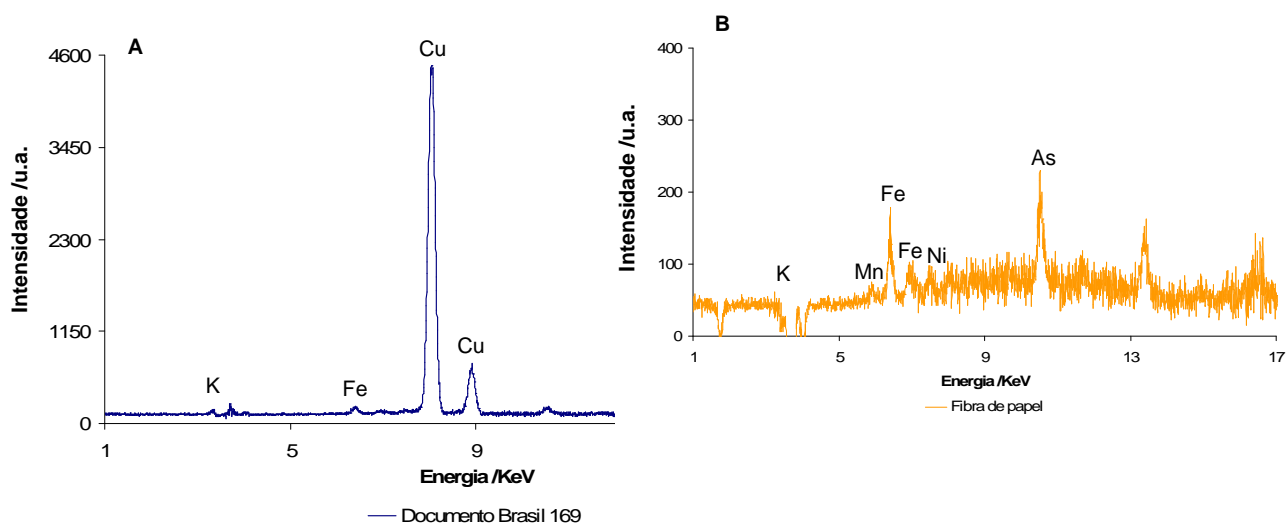
Documentos		Parâmetros CIELab		
		L^*	a^*	b^*
Grupo dos Azuis	Brasil nº 19	64,77 ± 0,05	-17,84 ± 0,10	14,83 ± 0,11
	Brasil nº 223	67,06 ± 0,08	-8,44 ± 0,06	22,47 ± 0,05
	Brasil nº 228	59,30 ± 0,28	-11,76 ± 0,25	19,36 ± 0,13
	Angola nº 252	62,52 ± 0,12	-24,95 ± 0,05	8,45 ± 0,07
	Angola nº 277	72,00 ± 0,06	-2,80 ± 0,02	19,71 ± 0,02
Grupo dos Verdes	Brasil nº 162	52,94 ± 0,20	-12,33 ± 0,03	13,96 ± 0,08
	Brasil nº 169	59,64 ± 0,06	-5,56 ± 0,08	22,55 ± 0,10
	Reino nº 19	72,92 ± 0,04	-0,20 ± 0,02	24,74 ± 0,02
	Angola nº 272	76,06 ± 0,09	4,88 ± 0,04	22,55 ± 0,05
	Açores nº 92	72,12 ± 0,12	-0,24 ± 0,11	20,75 ± 0,06
Grupo dos Castanhos	Índia nº 704	72,08 ± 0,03	4,83 ± 0,04	23,63 ± 0,01
	Brasil nº 7	68,27 ± 0,10	5,64 ± 0,01	23,40 ± 0,03
	Brasil nº 90	69,40 ± 0,05	5,33 ± 0,03	25,28 ± 0,48
	Brasil nº 107	76,28 ± 0,02	2,92 ± 0,04	25,33 ± 0,03
	Açores nº 65	68,85 ± 0,08	4,63 ± 0,10	23,10 ± 0,07

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDXRF)

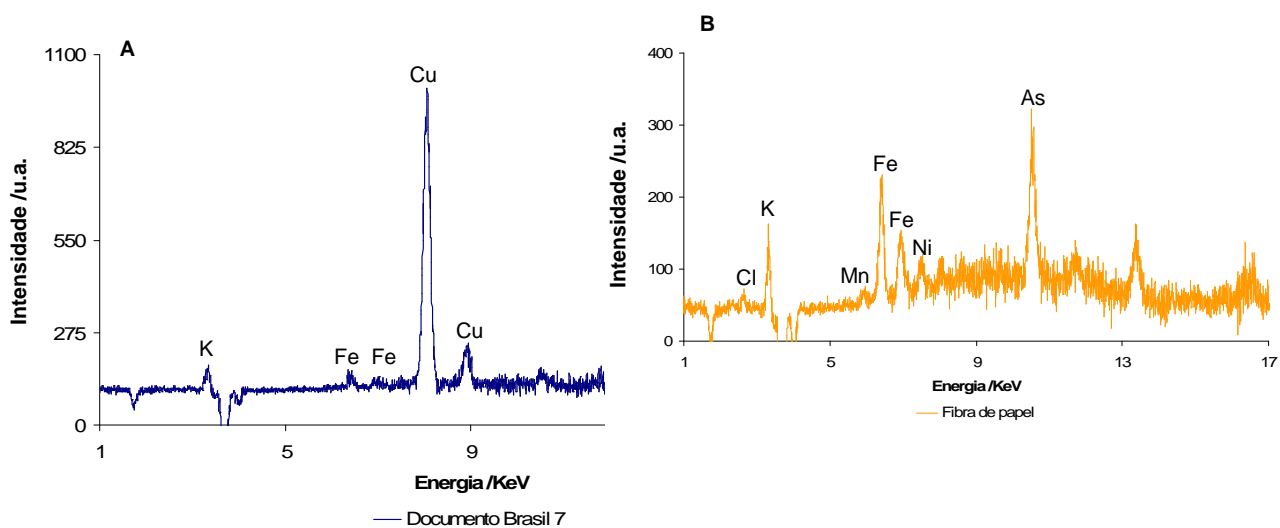
Utilizou-se o EDXRF para caracterizar e identificar os pigmentos verdes presentes nos documentos porque esta técnica analítica permite uma análise elementar qualitativa acerca da composição química das amostras analisadas. Assim, com esta análise pretendeu-se verificar a presença do cobre pois este é o elemento químico chave que compõem o pigmento verdigris, que é um acetato de cobre. Executaram-se espectros de EDXRF aos pigmentos verdes dos documentos e às fibras de papel destes últimos. Nas figuras seguintes (ver figuras 7-12) apresentam-se dois espectros de EDXRF para cada grupo – documento Angola nº252 (grupo dos azuis), documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos).



Figuras 7 e 8. Espectros de EDXRF: (A) amostra de pigmento do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e da sua fibra de papel (B).



Figuras 9 e 10. Espectros de EDXRF: (A) amostra de pigmento do documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e da sua fibra de papel (B).



Figuras 11 e 12. Espectros de EDXRF: (A) amostra de pigmento do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) e da sua fibra de papel (B).

Em todos os espectros de EDXRF dos pigmentos dos documentos (ver tabela 2) detectou-se o elemento cobre que se encontra presente no pigmento verdigris. Os elementos potássio, ferro, arsénio e chumbo identificados em alguns espectros dos pigmentos dos documentos pertencem à composição do papel. A presença do elemento titânio, que apenas se identificou num espectro do pigmento de um documento do grupo dos castanhos (documento Índia nº704) e em oito espectros das fibras de papel (ver tabela 7 na página 30), deve-se às cargas que são adicionadas ao papel [36]. Geralmente são pós minerais, por exemplo dióxido de titânio e hidróxido de cálcio, pouco solúveis que estabelecem ligações mecânicas com os elementos base da matéria fibrosa [36].

Tabela 2. Elementos químicos identificados nos espectros de EDXRF dos pigmentos dos 15 documentos.

Documentos		Elementos identificados nos espectros de EDXRF						
		K	Ti	Fe	Ni	Cu	As	Pb
Grupo dos Azuis	Brasil nº 19	■		■		■		
	Brasil nº 223	■		■		■		
	Brasil nº 228	■		■		■		
	Angola nº 252					■		
	Angola nº 277	■		■		■		
Grupo dos Verdes	Brasil nº 162			■		■		■
	Brasil nº 169	■		■		■		
	Reino nº 19	■		■		■		
	Angola nº 272	■		■		■	■	
	Açores nº 92			■		■	■	
Grupo dos Castanhos	Índia nº 704	■	■	■		■		
	Brasil nº 7	■		■		■		
	Brasil nº 90	■		■	■	■	■	
	Brasil nº 107	■		■		■	■	
	Açores nº 65			■		■		

Espectroscopia de Infra-Vermelhos com Transformada de Fourier (FT-IR)

Embora o verdigris tenha sido o pigmento verde de cobre mais comumente utilizado em documentos gráficos (desde a Idade Média até cerca século XIX), existem porém outros pigmentos verdes de cobre que também poderiam ter sido empregues, tais como: malaquite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Idade Média até cerca século XIX), verde-esmeralda $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ (século XIX até aproximadamente o século XX), crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Idade Média até cerca século XIX) e verde de Scheels CuHAsO_3 (século XVIII) [37,38]. As análises de EDXRF possibilitaram concluir que os pigmentos verdes presentes nos 15 documentos são de cobre. Deste modo, para se diferenciar e identificar qual o pigmento presente nos documentos em estudo executaram-se análises de FT-IR. Esta técnica permite uma análise molecular qualitativa de uma ampla gama de substâncias através das vibrações características dos grupos funcionais.

Executaram-se espectros de FT-IR dos pigmentos verdes dos documentos e das fibras de papel destes últimos. Como não foi possível retirar amostras de pigmento livres de fibras, dado a camada pictórica ser muito fina, as bandas pertencentes à fibra de papel podem mascarar a análise. Assim, posteriormente à análise realizou-se uma subtração espectral (operação matemática) entre o espectro do pigmento verde e da fibra de papel de cada documento em questão. De seguida efectuou-se uma sobreposição destes espectros de subtração com os espectros padrão dos cinco pigmentos verdes de cobre descritos anteriormente (ver no anexo 4, na página 49 os espectros de FT-IR padrão destes cinco pigmentos verdes), de forma a identificar qual o pigmento presente.

Nas figuras seguintes (ver figuras 13-18) apresentam-se dois espectros de FT-TIR para cada grupo – documento Angola nº252 (grupo dos azuis), documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

Os espectros de FT-IR dos 15 documentos revelaram as bandas mais características do pigmento verdigris como por exemplo: distensão simétrica e assimétrica do grupo O—H (H_2O hidratação) entre $3482\text{-}3278\text{ cm}^{-1}$; distensão do grupo acetato CH_3COOH acerca de 1635 e entre $1560\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$; distensão e flexão do ião acetato CH_3COO^- aproximadamente a 1432 cm^{-1} ; o grupo C—H acerca de $2962, 2872, 1450, 1053$ e 1356 cm^{-1} ; distensão assimétrica do grupo C—O acerca de 1605 cm^{-1} ; o grupo C—OH aproximadamente a 1449 cm^{-1} e flexão do grupo COO acerca de 691 cm^{-1} . Conclui-se assim, que nos 15 documentos se identificou o verdigris como o pigmento verde de cobre presente. No documento Angola nº252 (grupo dos azuis) poderia existir a dúvida entre os pigmentos verdigris e verde-esmeralda (ver no anexo 6, na página 43 os espectros de FT-IR obtidos do documento Angola nº252 sobrepostos com os pigmentos acetato de cobre e verde esmeralda). O verde-esmeralda apresenta na sua composição o elemento arsénio, que não foi detectado nas análises de EDXRF efectuadas a este documento (ver tabelas 2 e 7 nas páginas 21 e 30 respectivamente), pelo que se concluiu que o pigmento verde presente também é o verdigris. Os espectros de FT-IR obtidos para o suporte de papel são claramente espectros de material celulósico pois apresentam as bandas características da celulose numa zona de impressão digital entre aproximadamente $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$.

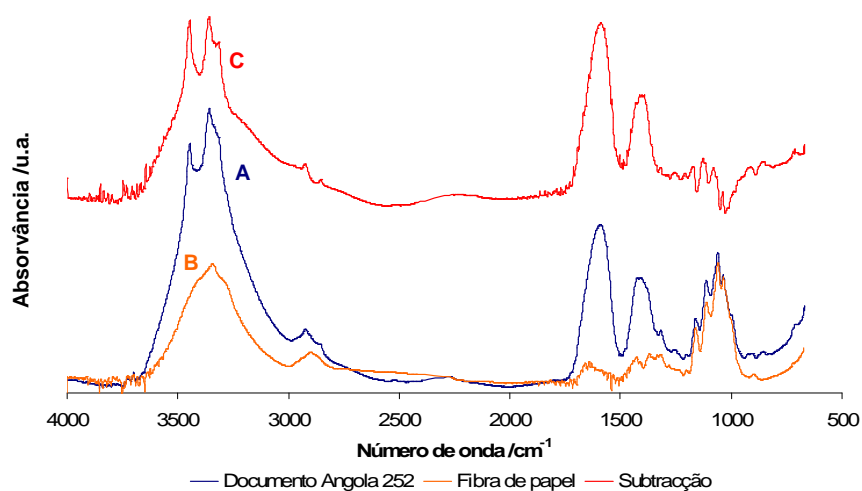


Figura 13. Espectros de FTIR: (A) documento Angola nº252 (grupo dos azuis), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida destes dois espectros.

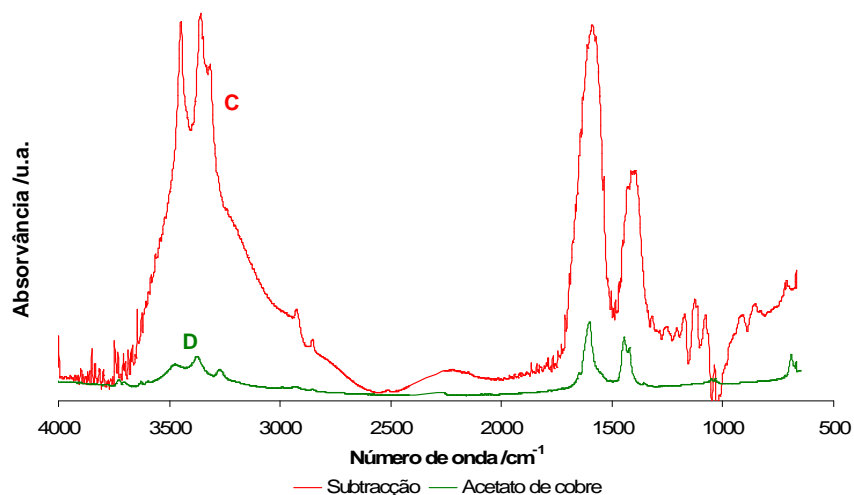


Figura 14. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (D) do acetato de cobre.

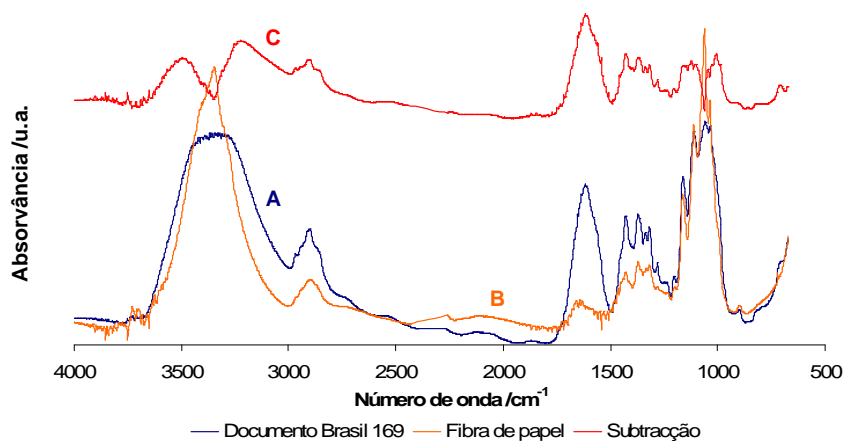


Figura 15. Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº169 (grupo dos verdes), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida destes dois espectros.

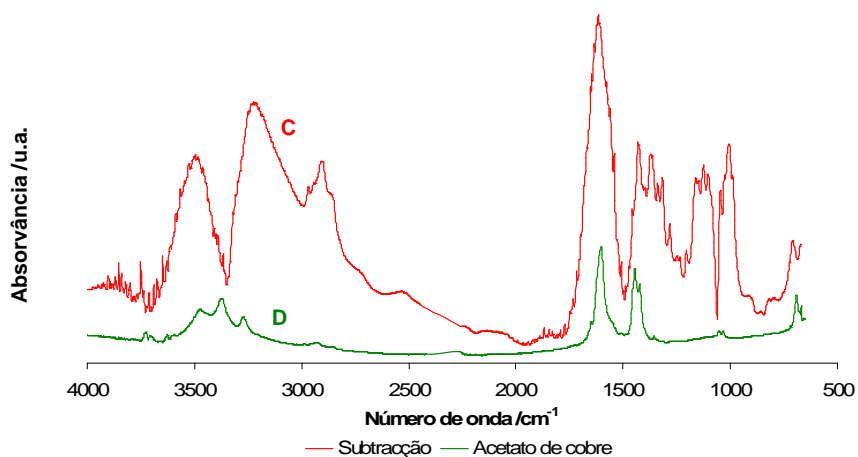


Figura 16. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e (D) do acetato de cobre.

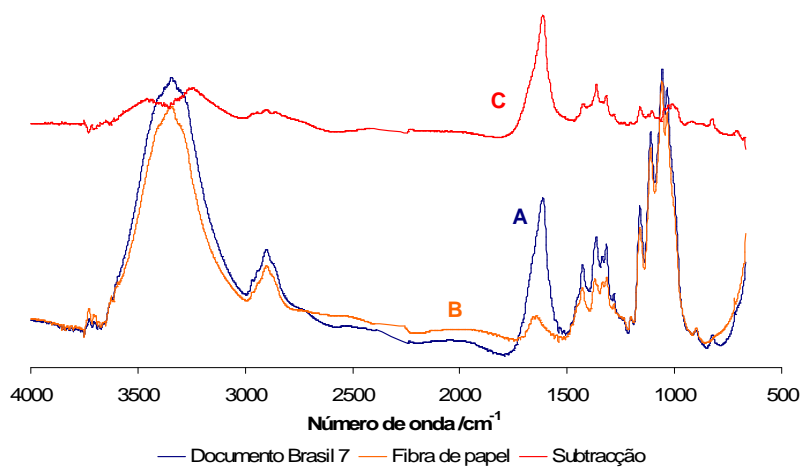


Figura 17. Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida destes dois espectros.

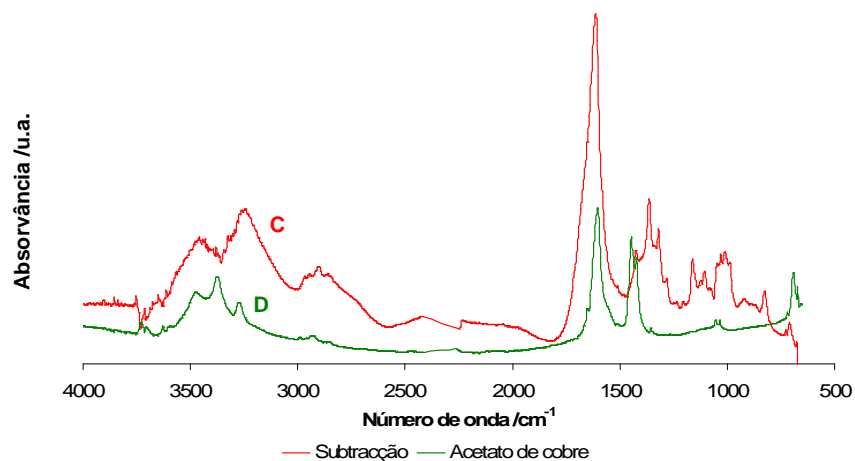


Figura 18. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) e (D) do acetato de cobre.

Como conclusão deste estudo, na caracterização e identificação do pigmento verde, ao se analisar os resultados colorimétricos e os espectros de EDXRF e de FT-IR obtidos pode concluir-se que o pigmento verde presente nos 15 documentos cartográficos é o verdigris.

Identificação do ligante

Após a caracterização e identificação do pigmento verde – verdigris – passou-se à identificação do ligante que o aglutina utilizando as técnicas de FT-IR e GC-MS.

Espectroscopia de Infra-Vermelhos com Transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação do ligante iniciou-se através de uma análise molecular qualitativa por FT-IR.

Executaram-se espectros padrão do pigmento verdigris aglutinado com os ligantes – gema de ovo, goma-arábica e cola de pergaminho, por serem os ligantes antigamente mais usados sobre suportes de papel. Posteriormente compararam-se os espectros de FT-IR obtidos dos pigmentos verdes dos documentos com estes espectros padrão.

Nas figuras seguintes (ver figuras 19-21) apresenta-se um espectro de FT-TIR para cada grupo – documento Angola nº252 (grupo dos azuis), documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

Nos espectros de FT-IR dos 15 documentos observam-se as seguintes bandas proteicas: distensão assimétrica do grupo N—H entre 3400-3200 cm^{-1} e distensão do grupo C—N entre 1440-1080 cm^{-1} . A gema de ovo não poderá estar presente pois na análise não se identificaram as bandas mais características da gema do ovo como por exemplo: o grupo amida II (CNH) entre 1565-1500 cm^{-1} ; o grupo amida I (CNH₂) a aproximadamente 1650 cm^{-1} e o grupo carbonilo (C=O), que confirma a presença da amida I, entre 1750-1600 cm^{-1} . Conclui-se assim, que nos 15 documentos estará presente um ligante proteico, possivelmente cola de pergaminho, ao comparar com os espectros padrão. O ligante goma-arábica poderia estar presente pelo facto de se ter observado nas análises os grupos O—H, C—O e C—H, no entanto, estas bandas podem corresponder à absorção por parte do pigmento acetato de cobre. Assim, efectuaram-se ainda as análises por GC-MS de modo a confirmar a suspeita da natureza proteica do ligante.

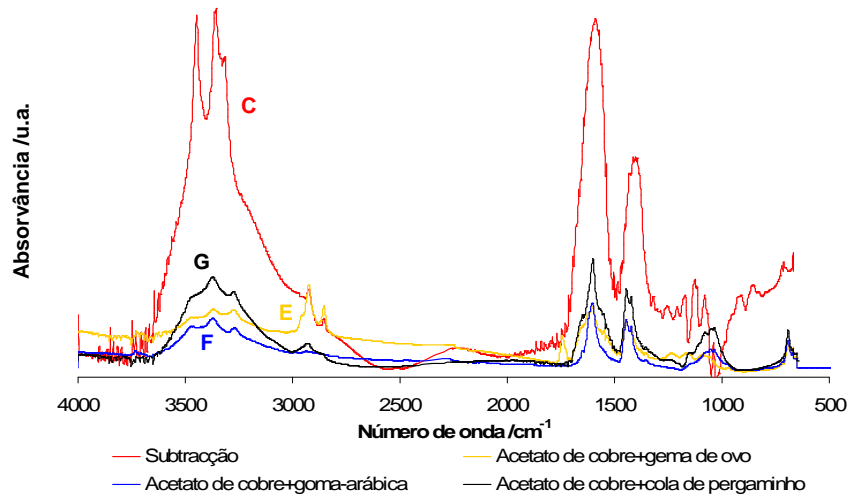


Figura 19. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola n°252 (grupo dos azuis), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.

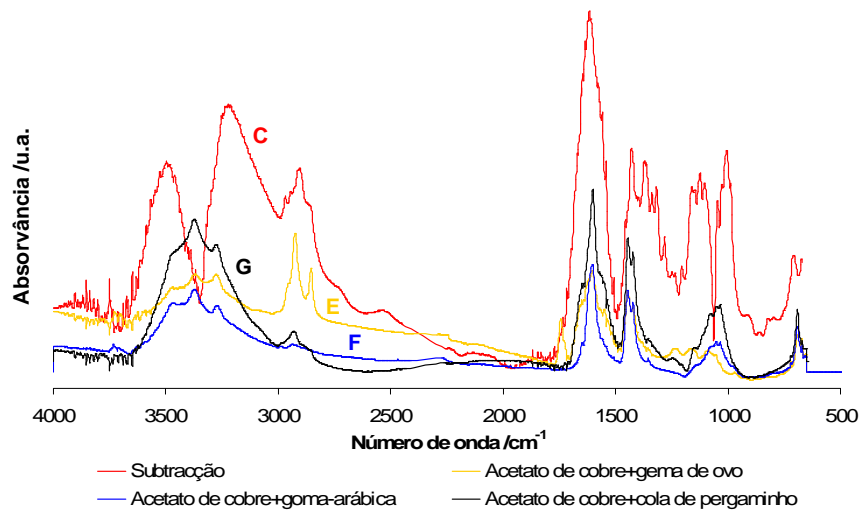


Figura 20. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil n°169 (grupo dos verdes), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.

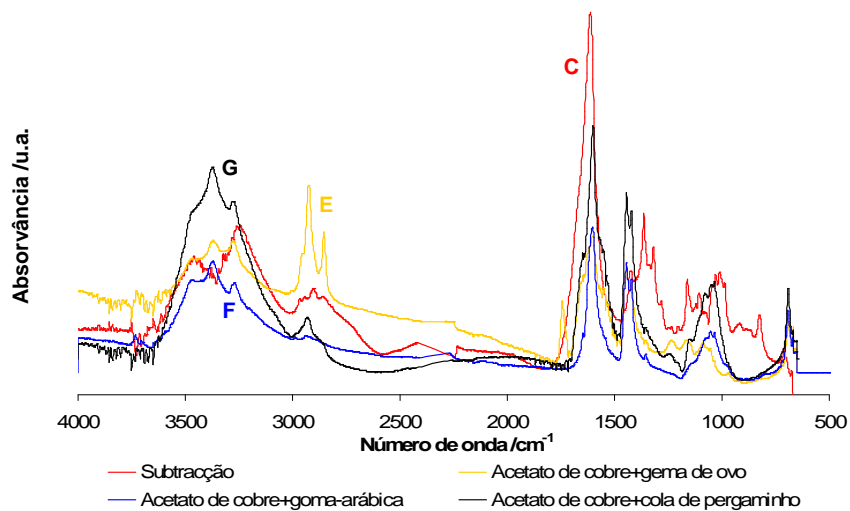


Figura 21. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil n°7 (grupo dos castanhos), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.

Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa (GC-MS)

As análises de FT-IR permitiram concluir que em todos os documentos cartográficos em estudo o pigmento verdigris se encontra aglutinado com um ligante proteico, possivelmente cola de pergaminho. Numa tentativa de confirmar e complementar os resultados obtidos nas análises de FT-IR tentou-se identificar a natureza do ligante de proveniência proteica por GC-MS em consonância com os dados encontrados na literatura [30-35]. Esta técnica analítica permite executar uma análise elementar e molecular através das razões massa/carga dos iões formados a partir de moléculas ou átomos individuais.

Executaram-se cromatogramas de GC-MS padrão com os ligantes gema de ovo, goma-arábica e cola de pergaminho e cromatogramas dos três documentos (Angola nº252, grupo dos azuis, Brasil nº169, grupo dos verdes e Brasil nº7, grupo dos castanhos) para as duas análises referentes às amostras de polissacarídeos e de proteínas/ácidos gordos. Seguidamente, estes últimos cromatogramas foram simultaneamente comparados com os cromatogramas padrão efectuados para os ligantes.

De seguida apresentam-se dois cromatogramas de GS-MS: um relativo às análises de polissacarídeos (ver figura 22) e outro às análises de proteínas/ácidos gordos (ver figura 23) (ver no anexo 8, na página 58 todos os cromatogramas de GC-MS obtidos na análise do tipo de ligante).

Identificaram-se nos três documentos em questão os mesmos polissacarídeos – galactopirranose e xilopirranose (ver tabela 3). Ainda se identificaram em todos os cromatogramas um ácido gordo – tetra decanoide a um tempo de retenção entre 18,23 e 18,24 com uma percentagem aproximada de 2, 10 e 15% para os documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos) respectivamente. O composto A corresponde aos reagentes utilizados no procedimento experimental, enquanto o composto B surge devido a uma contaminação originada pela borracha utilizada nas tampas dos *vials* usados para guardar as amostras (ver figura 22).

Identificaram-se igualmente nos três documentos em questão os mesmos ácidos gordos – ácido tetra decanoide, hexa decanoide e octa decanoide (ver tabela 4). Os compostos A, B e D correspondem aos reagentes utilizados no procedimento experimental, enquanto os compostos C e E surgem devido à mesma contaminação descrita anteriormente na análise dos polissacarídeos (ver figura 23).

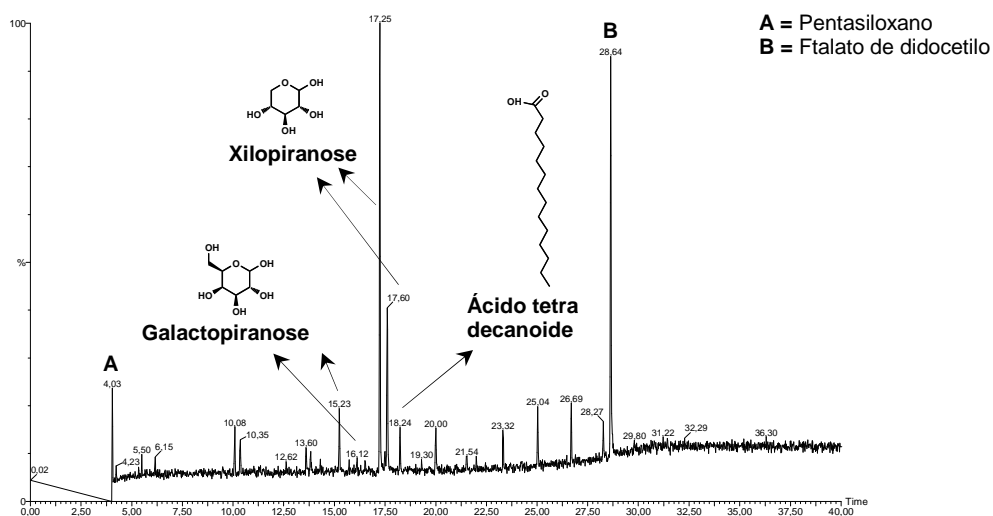


Figura 22. Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) relativo à análise de polissacarídeos.

Tabela 3. Tabela resumo dos polissacarídeos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

Documentos	Composto	Tempo de retenção (min)	Porcentagem aproximada (%)
Angola nº 252 (grupo dos azuis)	Galactopirranose	11,00; 16,10	25; 20
	Xilopirranose	17,25; 17,37; 17,60	27; 17; 10
Brasil nº 169 (grupo dos verdes)	Galactopirranose	11,00; 15,23	6; 6,3
	Xilopirranose	17,25; 17,37; 17,60	23; 22; 12
Brasil nº 7 (grupo dos castanhos)	Galactopirranose	15,23	20
	Xilopirranose	17,25; 17,60	100; 40

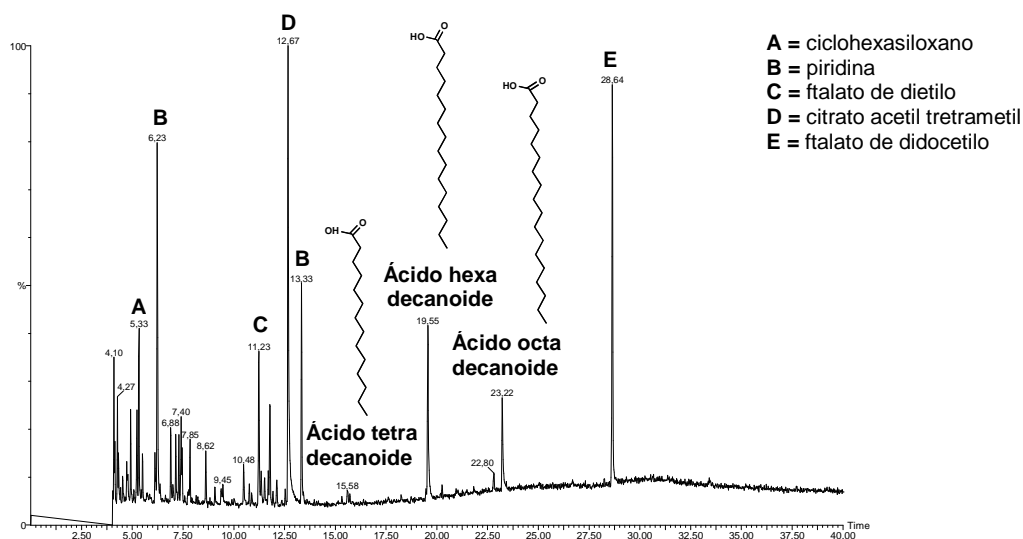


Figura 23. Cromatograma de GC-MS do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) relativo à análise de proteínas/ácidos gordos.

Tabela 4. Tabela resumo dos ácidos gordos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

Documentos	Composto	Tempo de retenção (min)	Porcentagem aproximada (%)
Angola nº 252 (grupo dos azuis)	Ácido tetra decanoide	15,58	7
	Ácido hexa decanoide	19,55	41
	Ácido octa decanoide	23,22	27,5
Brasil nº 169 (grupo dos verdes)	Ácido tetra decanoide	15,58	3,5
	Ácido hexa decanoide	19,55	20
	Ácido octa decanoide	23,22	7
Brasil nº 7 (grupo dos castanhos)	Ácido tetra decanoide	15,58	4,5
	Ácido hexa decanoide	19,55	25
	Ácido octa decanoide	23,22	12

Os cromatogramas são constituídos por picos (sinais) onde por fragmentação de massa consegue-se identificar a estrutura química do composto. Apresenta-se em baixo nas figuras 24 e 25 respectivamente os espectros de massa do açúcar xilopirranose do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) e do ácido hexa decanoide do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) (ver no anexo 8, na página 47 todos os espectros de massa obtidos na análise do tipo de ligante).

Estão também representados os fragmentos identificados para este açúcar na tabela 5, e para este ácido na tabela 6.

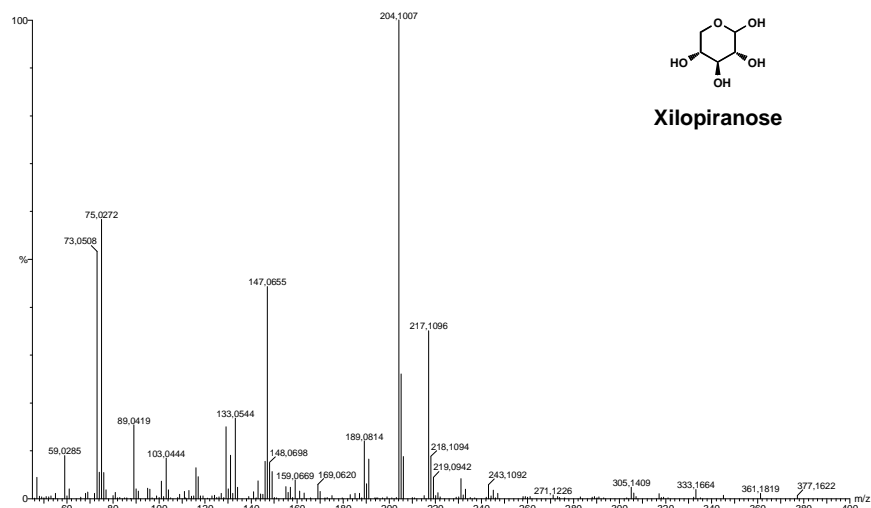
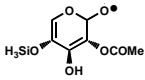
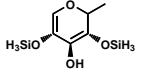
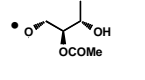
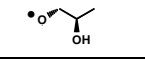
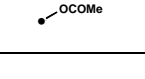


Figura 24. Espectro de massa do açúcar xilopiranoose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil n^o7 (grupo dos castanhos) na análise de polissacarídeos.

Tabela 5. Fragmentos identificados para o açúcar xilopiranoose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil n^o7 (grupo dos castanhos).

Porcentagem aproximada (%)	m/z	Estrutura do fragmento	Fórmula química
xilopiranoose			
35	217,11		C ₇ H ₉ O ₆ Si ⁺
100	204,10		C ₆ H ₁₂ O ₄ Si ₂
45	147,06		C ₆ H ₁₁ O ₄ ⁺
58	75,02		C ₃ H ₇ O ₂ ⁺
52	73,05		C ₃ H ₅ O ₂ ⁺

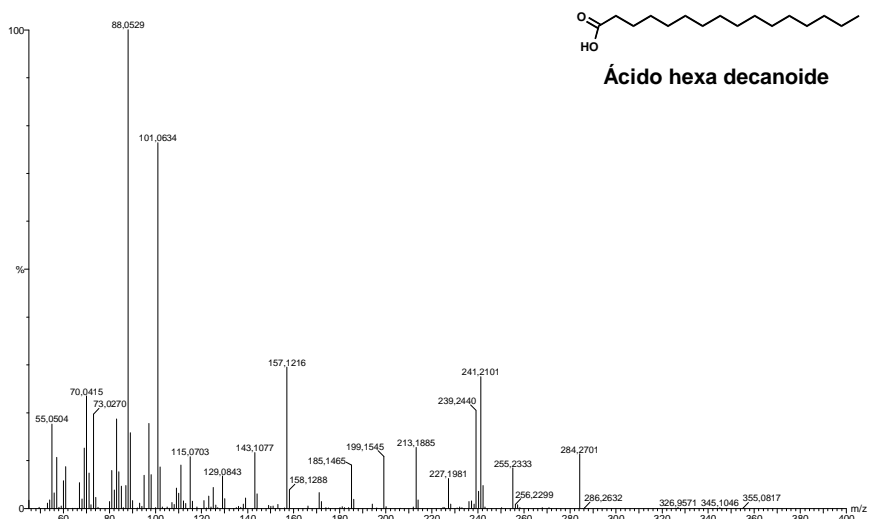
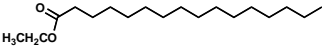
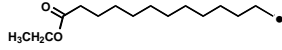
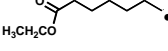
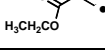

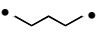


Figura 25. Espectro de massa do ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola n^o252 (grupo dos azuis) na análise de proteínas/ácidos gordos.

Tabela 6. Fragmentos identificados para o ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola nº252 (grupo dos azuis).

Porcentagem aproximada (%)	m/z	Estrutura do fragmento	Fórmula química
Ácido hexa decanoide			
11	284,27		C ₁₈ H ₃₆ O ₂
28	241,21		C ₁₅ H ₂₉ O ₂ [•]
30	157,12		C ₉ H ₁₇ O ₂ [•]
77	101,06		C ₅ H ₉ O ₂ [•]
100	88,05		C ₄ H ₈ O ₂
25	70,04		C ₅ H ₁₀ ^{••}

Os cromatogramas de GC-MS nas análises de proteínas/ácidos gordos dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos) revelaram um ligante proteico porque se identificaram ácidos gordos – ácido tetra, hexa e octa decanoide. Identificaram-se também açúcares – galactopiranosose e xilopiranosose nas análises de polissacarídeos. Estes açúcares são derivados do papel (que é um polissacárido linear organizado em monómeros β-D-glucose (C₆H₁₀O₅)), não constituindo os polissacarídeos que poderiam pertencer ao ligante goma-arábica – L-arabinose, D-galactose, L-ranose e ácido D-glucurónico. Nas análises de polissacarídeos ainda se identificou nos três documentos um ácido gordo – tetra decanoide o que confirma a natureza proteica do ligante.

Na identificação do ligante concluiu-se que este é proteico pelos resultados obtidos nas análises de FT-IR que são corroborados pelas análises de GC-MS. O ligante presente em todos os documentos será a cola de pergaminho, pois apesar de nas análises de FT-IR existir a dúvida entre a cola de pergaminho e a goma-arábica, pelas análises de GC-MS o ligante em questão é de natureza proteica e não um polissacarídeo.

Caracterização do suporte de papel

Identificado o pigmento verde como verdigris e o ligante como cola de pergaminho iniciou-se a caracterização do suporte de papel dos 15 documentos cartográficos através de análises de EDXRF, FT-IR, microscopia óptica e medição do pH.

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDXRF)

Utilizou-se novamente o EDXRF mas para caracterizar o suporte de papel dos 15 documentos.

Executaram-se espectros de EDXRF às fibras de papel dos documentos (ver figuras 8, 10 e 12 na página 20 relativas aos espectros dos documentos Angola nº252, grupo dos azuis, Brasil nº169, grupo dos verdes e Brasil nº7, grupo dos castanhos respectivamente).

Nos espectros de EDXRF das fibras de papel dos 15 documentos, para além, do potássio, ferro, arsénio e chumbo ainda se identificaram os elementos cloro, manganésio, níquel, cobre e zinco (ver tabela 7). Num estudo efectuado a documentos, também do século XVIII, usando as técnicas de EDXRF e PIXE (Emissão de raios – X induzida por protões) identificaram-se estes metais no papel. A presença

destes poderá estar relacionada com as condições ambientais e de manufactura dos documentos, observando-se elevados níveis de zinco, manganésio e cobre em zonas com foxing [39]. A presença do chumbo pode estar relacionada com o facto de este ser uma impureza comum, ou devido, ao processo de fundição do cobre, onde se usava o chumbo para purificar o anterior separando-o dos metais ouro e prata que surgiam frequentemente associados aos minérios de cobre [40]. Antigamente o arsénio era utilizado como insecticida no papel e, como tal, a sua detecção pode dever-se a este facto. O cloro e o níquel poderão provir da água utilizada na manufactura do papel.

Tabela 7. Elementos químicos identificados nos espectros de EDXRF do papel dos 15 documentos.

Documentos		Elementos identificados nos espectros de EDXRF									
		Cl	K	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Grupo dos Azuis	Brasil nº 19		■	■	■	■	■			■	
	Brasil nº 223		■		■	■	■			■	
	Brasil nº 228	■	■	■	■	■		■	■		
	Angola nº 252	■			■	■					
	Angola nº 277		■	■	■	■	■			■	
Grupo dos Verdes	Brasil nº 162			■	■	■					■
	Brasil nº 169		■		■	■	■			■	
	Reino nº 19		■	■	■	■	■			■	
	Angola nº 272	■	■	■	■	■	■			■	
	Açores nº 92			■	■	■	■	■	■	■	
Grupo dos Castanhos	Índia nº 704	■	■			■	■			■	
	Brasil nº 7	■	■		■	■	■			■	
	Brasil nº 90		■		■	■	■			■	
	Brasil nº 107	■	■		■	■	■			■	
	Açores nº 65			■	■	■	■			■	

Espectroscopia de Infra-Vermelhos com Transformada de Fourier (FT-IR)

Aliado ao EDXRF usou-se também o FT-IR para caracterizar o suporte de papel dos 15 documentos em questão.

Executaram-se espectros de FT-IR às fibras de papel dos documentos (ver figura 13 na página 22 relativa ao espectro da fibra de papel do documento Angola nº252, grupo dos azuis e ver figuras 15 e 17 ambas na página 23 relativas aos espectros dos documentos Brasil nº169, grupo dos verdes e Brasil nº7, grupo dos castanhos respectivamente).

Os espectros de FT-IR obtidos da fibra de papel dos 15 documentos apresentam bandas características da celulose: distensão assimétrica do grupo C—C acerca de 1160 cm^{-1} ; distensão assimétrica do grupo C—O—C (ligações glicosídicas éteres) acerca 1111 cm^{-1} e distensão do grupo C—OH álcoois secundários e álcoois primários aproximadamente a 1060 e 1035 cm^{-1} respectivamente.

Microscopia Óptica

Com a microscopia óptica pretendeu-se identificar o tipo de fibra presente nos suportes celulósicos dos documentos cartográficos através de um corte longitudinal e luz transmitida.

Através do corte longitudinal observou-se que em todos os documentos o papel é composto por fibras de linho ou cânhamo (ver figuras 26-28), fabricado através da desfibrilação de trapos. Dever-se-ia ter executado um corte transversal com o propósito de distinção entre as fibras de linho e cânhamo, pois através do corte longitudinal tal não é permitido. No entanto, não se efectuou o corte transversal porque apenas se pretendia saber a origem da manufactura do papel, se por fibras de trapos ou de pasta de madeira. Pela microscopia óptica pode concluir-se que o papel dos 15 documentos é

composto por fibras vegetais do talo (linho e cânhamo), que são de origem celulósica, o que corrobora as análises obtidas por FT-IR.



Figura 26. Imagem da fibra por microscopia óptica do documento Angola n°252, grupo dos azuis – fibra de linho/cânhamo (ampliação 20x).

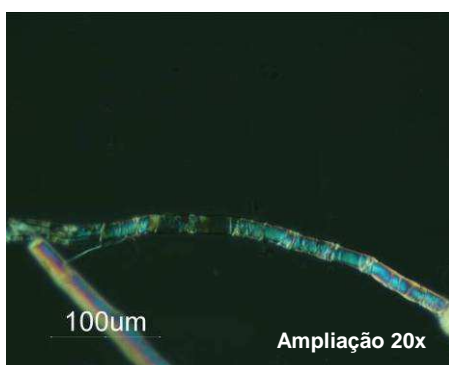


Figura 27. Imagem da fibra por microscopia óptica do documento Brasil n°169, grupo dos verdes – fibra de linho/cânhamo (ampliação 20x).

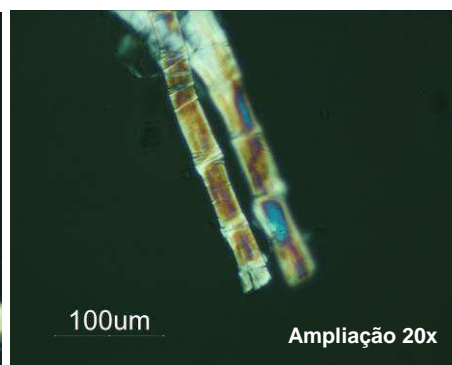


Figura 28. Imagem da fibra por microscopia óptica do documento Brasil n°7, grupo dos castanhos – fibra de linho/cânhamo (ampliação 20x).

Medição de pH

Mediu-se o pH dos documentos de modo a completar a caracterização do seu suporte celulósico.

Observaram-se algumas diferenças entre os valores do pH dos 15 documentos (ver tabela 8): 10 apresentam um pH ácido ($\text{pH} < 7$) e 5 apresentam um pH básico ($\text{pH} > 7$). As pequenas diferenças observadas nos valores de pH poderão ser devido a um conjunto de factores, tais como, a poluição do ar, más condições de armazenamento, entre outros [39].

Tabela 8. Valores de pH obtidos para os 15 documentos.

Documentos		pH
Grupo dos Azuis	Brasil n° 19	5,03
	Brasil n° 223	5,92
	Brasil n° 228	6,22
	Angola n° 252	8,54
	Angola n° 277	5,42
Grupo dos Verdes	Brasil n° 162	5,51
	Brasil n° 169	5,67
	Reino n° 19	5,52
	Angola n° 272	5,56
	Açores n° 92	6,80
Grupo dos Castanhos	Índia n° 704	5,13
	Brasil n° 7	5,36
	Brasil n° 90	7,01
	Brasil n° 107	5,64
	Açores n° 65	6,78

Na caracterização do suporte de papel, pela análise dos espectros de FT-IR e pela microscopia óptica pode concluir-se que o papel dos 15 documentos é composto por fibras celulósicas obtidas pela desfibrilação de trapos.

Um dos objectivos deste trabalho era estabelecer um valor de estágio de degradação das peças que contenham o pigmento verdigris relacionando-o com o tipo de ligante e suporte de papel utilizados. Para tal, elaborou-se uma escala de 1 a 5 com os seguintes parâmetros: 1) Observa-se a cor verde do pigmento na frente e no verso do documento; 2) A cor do pigmento altera-se para castanho/sépiea e é visível apenas no verso do documento mantendo-se com a coloração verde na frente; 3) A cor castanha/sépiea de alteração é evidente à frente e no verso do papel; 4) Surgem fissuras; 5)

Observam-se lacunas. Na tabela seguinte (tabela 9) apresentam-se os subseqüentes estádios de degradação dos 15 documentos.

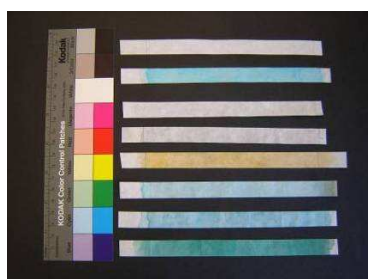
Tabela 9. Estádios de degradação identificados nos 15 documentos.

Documentos		Estádios de degradação
Grupo dos Azuis	Brasil nº 19	2
	Brasil nº 223	2 e 3
	Brasil nº 228	2 e 3
	Angola nº 252	1
	Angola nº 277	2 e 3
Grupo dos Verdes	Brasil nº 162	2
	Brasil nº 169	2 e 3
	Reino nº 19	2
	Angola nº 272	2 e 3
	Açores nº 92	1, 3 e 5
Grupo dos Castanhos	Índia nº 704	3
	Brasil nº 7	3
	Brasil nº 90	3
	Brasil nº 107	3
	Açores nº 65	3, 4 e 5

Testes de envelhecimento acelerado

Com o propósito de complementar o estudo de caracterização efectuado nos documentos históricos realizaram-se testes de envelhecimento acelerado em provetes com o objectivo de verificar a existência de alguma relação entre o tipo de ligante e a degradação do pigmento verdigris.

Antes e depois do envelhecimento acelerado mediram-se a cor pelos parâmetros CIELab e o pH e efectuaram-se testes de tensão. Seguidamente apresentam-se as imagens dos provetes usados nos testes de tensão (ver figuras 29 e 30) e dos provetes usados nas medições de colorimetria e de pH (ver figuras 31 e 32) antes e após o envelhecimento acelerado.



Figuras 29 e 30. Imagens dos provetes usados nos testes de tensão, não envelhecidos e envelhecidos, à esquerda e à direita respectivamente. A ordem de cima para baixo é a seguinte: padrão, verdigris sem ligante, cola de pergaminho, goma-arábica, gema de ovo, verdigris com cola de pergaminho, verdigris com goma-arábica e verdigris com gema de ovo.



Figuras 31 e 32. Imagens dos provetes usados nas medições de colorimetria e pH, não envelhecidos e envelhecidos, à esquerda e à direita respectivamente. A ordem de cima para baixo é a seguinte: padrão, verdigris sem ligante, cola de pergaminho, goma-arábica, gema de ovo, verdigris com cola de pergaminho, verdigris com goma-arábica e verdigris com gema de ovo.

Colorimetria (parâmetros CIELab)

Efectuaram-se medições de cor em 48 provetes não envelhecidos e envelhecidos segundo as variantes descritas anteriormente. Os valores dos parâmetros CIELab obtidos na colorimetria destes provetes encontram-se expostos na tabela 10.

Os provetes que apresentam uma maior variação de cor, antes e após o envelhecimento acelerado, são os provetes pintados com verdigris mais cola de pergaminho ($\Delta E = 96,97$), enquanto que a menor variação se regista nos provetes padrão ($\Delta E = 5,18$). De referir que o olho humano apenas detecta variações de cor (ΔE) superiores a 3 [41]. Observou-se em todos os provetes uma menor luminosidade (valores de ΔL^* negativos) após o envelhecimento, registando os provetes padrão uma menor variação e os provetes verdigris sem ligante e verdigris aglutinado com goma-arábica a maior variação. Os provetes pintados com verdigris, nas duas variantes sem e com ligantes, registam após o envelhecimento valores de a^* positivos, menos próximos da cor verde, observando-se a maior variação de cor nos provetes pintados com verdigris e a menor nos provetes de verdigris mais cola de pergaminho. Após o envelhecimento, nos provetes padrão, cola de pergaminho, goma-arábica e gema de ovo observou-se uma ligeira diferença nos valores de a^* , registando-se valores mais próximos de uma tonalidade vermelha para os provetes padrão e gema de ovo e uma tonalidade mais verde nos de cola de pergaminho e goma-arábica. Como espectável, após o envelhecimento, todos os provetes apresentam valores mais próximos de uma tonalidade amarela (valores de b^* positivos), observando-se uma maior variação de cor nos provetes pintados com verdigris sem ligante e verdigris aglutinado com cola de pergaminho e a menor nos provetes padrão e verdigris mais gema de ovo. Os provetes de verdigris sem ligante apresentam uma maior variação da cor nos parâmetros L^* , a^* e b^* (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) em relação aos provetes de verdigris aglutinados com os três ligantes.

Tabela 10. Valores dos parâmetros CIELab obtidos na colorimetria para os 48 provetes – não envelhecidos e envelhecidos. Δ = provete envelhecido – provete não envelhecido e $\Delta E = (\sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2})$.

Provetes		Parâmetros CIELab			ΔE
		L^*	a^*	b^*	
Padrão	Não envelhecido	95,56 ± 0,03	-0,09 ± 0,01	0,65 ± 0,03	5,18
	Envelhecido	93,55 ± 0,27	-0,07 ± 0,03	5,42 ± 0,79	
	Variação	$\Delta L^* = -2,01 \pm 0,27$	$\Delta a^* = 0,02 \pm 0,03$	$\Delta b^* = 4,77 \pm 0,79$	
Verdigris sem ligante	Não envelhecido	72,29 ± 0,08	-42,85 ± 0,05	-13,62 ± 0,01	68,69
	Envelhecido	33,23 ± 0,72	6,48 ± 0,16	13,94 ± 0,65	
	Variação	$\Delta L^* = -39,06 \pm 0,72$	$\Delta a^* = 49,33 \pm 0,17$	$\Delta b^* = 27,56 \pm 0,65$	
Cola de pergaminho	Não envelhecido	94,68 ± 0,02	-0,05 ± 0,01	0,68 ± 0,05	11,49
	Envelhecido	91,50 ± 0,55	-0,14 ± 0,08	11,72 ± 0,57	
	Variação	$\Delta L^* = -3,18 \pm 0,55$	$\Delta a^* = -0,09 \pm 0,08$	$\Delta b^* = 11,04 \pm 0,57$	
Goma-arábica	Não envelhecido	94,53 ± 0,27	-0,12 ± 0,06	0,39 ± 0,07	15,60
	Envelhecido	88,61 ± 0,64	-1,40 ± 0,29	14,77 ± 0,45	
	Variação	$\Delta L^* = -5,92 \pm 0,69$	$\Delta a^* = -1,28 \pm 0,30$	$\Delta b^* = 14,38 \pm 0,46$	
Gema de ovo	Não envelhecido	86,64 ± 0,05	10,76 ± 0,09	32,87 ± 0,22	29,64
	Envelhecido	69,95 ± 0,79	19,23 ± 0,56	55,85 ± 0,58	
	Variação	$\Delta L^* = -16,69 \pm 0,79$	$\Delta a^* = 8,47 \pm 0,57$	$\Delta b^* = 22,98 \pm 0,62$	
Verdigris + cola de pergaminho	Não envelhecido	85,39 ± 0,50	-18,85 ± 0,57	-5,79 ± 0,53	46,97
	Envelhecido	54,59 ± 0,69	4,06 ± 0,39	21,28 ± 0,36	
	Variação	$\Delta L^* = -30,80 \pm 0,85$	$\Delta a^* = 22,91 \pm 0,69$	$\Delta b^* = 27,07 \pm 0,64$	
Verdigris + goma-arábica	Não envelhecido	79,96 ± 0,30	-27,18 ± 0,62	-8,37 ± 0,61	57,07
	Envelhecido	40,35 ± 0,66	6,49 ± 0,57	15,18 ± 0,50	
	Variação	$\Delta L^* = -39,61 \pm 0,72$	$\Delta a^* = 33,67 \pm 0,84$	$\Delta b^* = 23,55 \pm 0,79$	
Verdigris + gema de ovo	Não envelhecido	66,20 ± 0,50	-35,88 ± 0,63	11,76 ± 0,47	48,90
	Envelhecido	38,97 ± 0,45	4,49 ± 0,58	16,26 ± 0,54	
	Variação	$\Delta L^* = -27,23 \pm 0,67$	$\Delta a^* = 40,37 \pm 0,86$	$\Delta b^* = 4,50 \pm 0,72$	

Medição de pH

Efectuaram-se medições de pH nos 48 provetes não envelhecidos e envelhecidos usados na colorimetria. Os valores de pH obtidos destes provetes encontram-se descritos na tabela 11.

Em todos os provetes se registou um pH ácido ($\text{pH} < 7,0$) antes e depois do envelhecimento acelerado. Todos os provetes após o envelhecimento registaram valores de pH menores, observando-se uma maior variação nos provetes com cola de pergaminho e uma menor variação nos provetes de gema de ovo e verdigris com gema de ovo. No entanto esta variação de pH foi mínima, muito semelhante à registada no padrão, o que valida a teoria apresentada anteriormente na introdução sobre o ácido acético ser um ácido fraco e, como tal não irá contribuir para a degradação do suporte porque não acidifica em grandes proporções o papel.

Tabela 11. Valores de pH obtidos para os 48 provetes – não envelhecidos e envelhecidos.

Provetes		pH
Padrão	Não envelhecido	$6,27 \pm 0,04$
	Envelhecido	$6,16 \pm 0,05$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,11 \pm 0,06$
Verdigris sem ligante	Não envelhecido	$5,63 \pm 0,03$
	Envelhecido	$5,09 \pm 0,03$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,54 \pm 0,04$
Cola de pergaminho	Não envelhecido	$6,72 \pm 0,03$
	Envelhecido	$5,98 \pm 0,01$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,74 \pm 0,03$
Goma-arábica	Não envelhecido	$5,77 \pm 0,03$
	Envelhecido	$5,34 \pm 0,05$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,43 \pm 0,06$
Gema de ovo	Não envelhecido	$5,94 \pm 0,04$
	Envelhecido	$5,85 \pm 0,05$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,09 \pm 0,06$
Verdigris + cola de pergaminho	Não envelhecido	$5,74 \pm 0,05$
	Envelhecido	$5,53 \pm 0,06$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,21 \pm 0,45$
Verdigris + goma-arábica	Não envelhecido	$5,50 \pm 0,41$
	Envelhecido	$4,86 \pm 0,16$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,64 \pm 0,45$
Verdigris + gema de ovo	Não envelhecido	$5,82 \pm 0,03$
	Envelhecido	$5,74 \pm 0,02$
	Variação	$\Delta\text{pH} = -0,08 \pm 0,04$

Testes de tensão

Os testes de tensão foram aplicados em 160 provetes – não envelhecidos e envelhecidos e os valores obtidos encontram-se explanados na tabela 12. Estes testes consistiram em aplicar uma carga/tensão sobre as amostras até rasgarem. Para se proceder aos cálculos é necessário, segundo a norma, no mínimo cinco ensaios válidos. Consideram-se ensaios válidos apenas os provetes que não rasgam junto às garras.

De salientar, que nos provetes envelhecidos de verdigris sem ligante, verdigris mais cola de pergaminho, verdigris mais goma-arábica e verdigris mais gema de ovo não foi possível determinar os valores dos testes de tensão porque não existem pelo menos cinco ensaios válidos. As amostras rasgavam junto às garras ou rasgavam quando colocadas entre estas, sem aplicar qualquer tensão, pois os provetes estavam muito fragilizadas após o envelhecimento acelerado. Embora, as condições do envelhecimento acelerado aplicadas tenham sido baseadas na literatura [26-29] não existe nenhum caso exactamente igual a este estudo – não usam ligantes e as amostras não estão completamente pintadas nos artigos em que se efectuaram testes de tensão. Apesar de o tempo de

exposição usado ter sido o vulgarmente praticado em amostras de papel [26-29], dever-se-ia ter executado testes de envelhecimento com menos tempo de exposição porque o pigmento verdigris provoca uma intensa degradação do papel.

Nos testes de tensão, relativamente à carga/tensão de ruptura (N/m) calculada observou-se que é necessário aplicar uma maior tensão (valores Δt positivos) para rasgar os provetes envelhecidos com cola de pergaminho em comparação com os não envelhecidos. Os restantes provetes envelhecidos rasgaram com valores de tensão menores (valores Δt negativos) em relação aos não envelhecidos. Conclui-se que os provetes de cola de pergaminho adquiriram maior resistência após o envelhecimento, enquanto os restantes (aqueles onde foi possível efectuar os testes) se tornaram mais frágeis, menos resistentes, logo rasgam mais facilmente quando se aplica uma menor tensão. Esta maior resistência adquirida pelos provetes de cola de pergaminho, após o envelhecimento acelerado, poderá ser devido à uma reticulação das cadeias de proteína da cola. Comparando com o padrão, todos os provetes apresentam valores de tensão aplicada mais elevados para rasgarem, com excepção dos provetes não envelhecidos de verdigris sem ligante e envelhecidos pintados com gema de ovo.

Em resumo, por ordem crescente de tensão aplicada necessária para rasgar os provetes não envelhecidos:

verdigris sem ligante <padrão <verdigris mais gema de ovo <gema de ovo <verdigris mais cola de pergaminho <cola de pergaminho <verdigris mais goma-arábica <goma-arábica. Conclui-se que nos provetes não envelhecidos: o pigmento fragiliza o papel pois este suporta uma tensão menor em relação ao padrão; os três ligantes conferem resistência ao papel porque este só rasga aquando da aplicação de tensões superiores relativas ao padrão; a goma-arábica confere mais resistência ao papel que a cola de pergaminho e esta mais que a gema de ovo; quando se aplica o pigmento aglutinado com o ligante o papel torna-se mais frágil em relação ao pintado apenas com o respectivo ligante.

Em resumo, por ordem crescente de tensão aplicada necessária para rasgar os provetes envelhecidos:

gema de ovo <padrão <goma-arábica <cola de pergaminho. Conclui-se que nos provetes envelhecidos: o ligante gema de ovo fragiliza o papel pois este suporta uma tensão menor em relação ao padrão, em oposição à goma-arábica e à cola de pergaminho que aumentam a resistência deste, uma vez que, apenas rasga a tensões superiores àquelas aplicadas no padrão; os provetes de cola de pergaminho adquiriram maior resistência após o envelhecimento relativamente aos de goma-arábica, talvez devido a uma reticulação das cadeias proteicas.

Em resumo, por ordem crescente de variação de tensão (Δt):

padrão <gema de ovo <cola de pergaminho <goma-arábica. Conclui-se que dentro de cada variante, os provetes pintados com os três ligantes apresentam maiores variações de tensão (entre o antes e após o envelhecimento) em relação ao padrão.

Relativamente aos valores do índice de tracção (N.m/g) os provetes de cola de pergaminho envelhecidos exigem uma maior tensão por grama de papel (valores Δit positivos), enquanto, os restantes envelhecidos (aqueles onde foi possível efectuar os testes) necessitam de uma menor tensão por unidade de área de papel (valores Δt negativos). Uma vez que o índice de tracção é calculado através da tensão aplicada, os resultados e as conclusões são análogos aos descritos

anteriormente. Com o índice de tracção poder-se-á efectuar a comparação com outros tipos de papel de igual ou diferente gramagem.

Em todos os provetes onde foi possível efectuar os testes observou-se uma menor deformação (valores Δ_{def} negativos) após o envelhecimento, isto é, perderam elasticidade. Comparando com as amostras padrão, todos os provetes apresentam valores de deformação superiores, com excepção dos provetes envelhecidos pintados com goma-arábica.

Em resumo, por ordem crescente de deformação dos provetes não envelhecidos:

padrão <gema de ovo <verdigris mais gema de ovo <verdigris mais goma-arábica <verdigris sem ligante <verdigris mais cola de pergaminho <goma-arábica <cola de pergaminho. Conclui-se que nos provetes não envelhecidos: as amostras padrão são as menos elásticas porque tiveram a menor deformação enquanto que os pintados com cola de pergaminho apresentam a maior deformação, logo são os mais elásticos; o ligante cola de pergaminho confere maior elasticidade ao papel em comparação com a goma-arábica e esta mais que a gema de ovo; quando aglutinado com gema de ovo ou goma-arábica o pigmento perde elasticidade, ganhando-a quando pintado com cola de pergaminho.

Em resumo, por ordem crescente de deformação dos provetes envelhecidos:

goma-arábica <padrão <gema de ovo <cola de pergaminho. Conclui-se que nos provetes envelhecidos: as amostras pintadas com goma-arábica apresentam a menor deformação, logo são menos elásticas, enquanto que os pintados com cola de pergaminho são novamente os mais elásticos porque têm a maior deformação; o ligante goma-arábica perdeu elasticidade em relação às amostras padrão e às de gema de ovo.

Em resumo, por ordem crescente de variação de deformação (Δ_{def}):

padrão <cola de pergaminho <gema de ovo <goma-arábica. Conclui-se que dentro de cada variante os provetes padrão são os que deformaram menos, logo perderam elasticidade, versus os de goma-arábica que deformaram mais porque ganharam elasticidade, antes e após o envelhecimento.

Tabela 12. Valores de carga/tensão de ruptura (N/m), de deformação (%) e índice de tracção (N.m/g) para os 160 provetes – não envelhecidos e envelhecidos. Carga de ruptura/tensão = carga máxima (R ruptura)/largura da amostra (0,014m) e índice de tracção = tensão/gramagem da amostra (60g).

Provetes		Carga/Tensão de ruptura (N/m)	Índice de Tracção (N.m/g)	Deformação (%)	Nº de provetes analisados	Nº de provetes que rasgaram junto às garras
Padrão	Não envelhecido	684,29 ± 7,82	11,40 ± 0,13	2,27 ± 0,00	10	0
	Envelhecido	615,71 ± 9,31	10,26 ± 0,16	1,95 ± 0,00	10	1
	Varição	$\Delta t = -68,57 \pm 1,49$	$\Delta it = -1,14 \pm 0,02$	$\Delta def = -0,32 \pm 0,00$		
Verdigris sem ligante	Não envelhecido	598,57 ± 25,46	9,98 ± 0,38	3,53 ± 0,00	10	1
	Envelhecido	*	*	*	5	4
	Varição	*	*	*		
Cola de pergaminho	Não envelhecido	1345,71 ± 36,98	22,43 ± 0,55	4,73 ± 0,01	10	3
	Envelhecido	1701,43 ± 40,22	28,36 ± 0,60	4,16 ± 0,01	10	4
	Varição	$\Delta t = 355,71 \pm 3,24$	$\Delta it = 5,93 \pm 0,05$	$\Delta def = -0,57 \pm 0,00$		
Goma-arábica	Não envelhecido	1550,00 ± 23,69	25,83 ± 0,39	3,94 ± 0,00	10	4
	Envelhecido	1108,57 ± 23,90	18,48 ± 0,40	1,91 ± 0,01	8	3
	Varição	$\Delta t = -441,42 \pm 0,21$	$\Delta it = -7,36 \pm 0,00$	$\Delta def = -2,03 \pm 0,00$		
Gema de ovo	Não envelhecido	690,00 ± 17,20	11,50 ± 0,29	2,82 ± 0,00	10	1
	Envelhecido	602,86 ± 34,11	10,05 ± 0,57	1,96 ± 0,01	10	1
	Varição	$\Delta t = -87,14 \pm 16,90$	$\Delta it = -1,45 \pm 0,28$	$\Delta def = -0,86 \pm 0,00$		
Verdigris + cola de pergaminho	Não envelhecido	1320,71 ± 40,85	22,01 ± 0,68	3,75 ± 0,01	9	0
	Envelhecido	*	*	*	8	8
	Varição	*	*	*		
Verdigris + goma-arábica	Não envelhecido	1485,71 ± 44,32	24,76 ± 0,66	2,97 ± 0,01	10	4
	Envelhecido	*	*	*	6	6
	Varição	*	*	*		
Verdigris + gema de ovo	Não envelhecido	688,43 ± 36,28	11,47 ± 0,60	2,84 ± 0,00	10	4
	Envelhecido	*	*	*	10	8
	Varição	*	*	*		

* Teste sem sensibilidade (ensaios não válidos).

Conclusão

Conclui-se que o pigmento verde presente nos 15 documentos históricos, pertencentes aos séculos XVIII e XIX, é o acetato de cobre aglutinado com um ligante de natureza proteica, a cola de pergaminho. Nos diversos documentos em estudo, que apresentam vários estágios de degradação, não se pode conjecturar uma relação directa entre o estado de conservação dos documentos e o tipo de ligante e suporte celulósico utilizados, uma vez que estes últimos se revelaram semelhantes em todos os documentos. Para mais conclusões seria necessário analisar mais documentos gráficos com diferentes tipos de ligantes. Estes resultados poderão ser um indicativo de que a cola de pergaminho era o ligante predominantemente usado neste período histórico em documentos gráficos, visto que, se obtiveram os mesmos resultados para as 15 peças numa amostragem aleatória.

A cor acastanhada é observada em todos os documentos pertencentes ao grupo dos castanhos e em alguns documentos referentes aos grupos dos azuis e dos verdes (juntamente com a cor azul-esverdeada e verde destes últimos) e em todos estes documentos a tinta foi aplicada de forma mais diluída (numa aguada). Poder-se-á especular que o pigmento se degrada mais quando aplicado sobre esta técnica, porque numa camada mais fina de pigmento irá haver uma maior percentagem de pigmento e ligante expostos à degradação, em oposição a camadas mais espessas onde o pigmento se encontra mais “protegido” e como tal levará mais tempo a degradar.

As técnicas não destrutivas e micro-análises utilizadas neste trabalho – colorimetria (parâmetros CIELab), EDXRF, FT-IR, GC-MS, microscopia óptica e medição do pH – revelaram-se complementares no estudo do verdigris.

Para um melhor entendimento do mecanismo de envelhecimento, dever-se-iam ter executado testes de envelhecimento com menos tempo de exposição, inferior a 528 horas (22 dias) com medições após cada semana. Conclui-se que o pigmento fragiliza o papel pois este apenas se tornou quebradiço nas amostras onde se pintou com o verdigris com ou sem ligante. O ligante, independentemente da sua natureza, protege o pigmento da degradação, facto observado pela colorimetria onde se registaram maiores alterações de cor após o envelhecimento acelerado nas amostras pintadas com verdigris sem ligante. Embora os ensaios de envelhecimento acelerado não tenham permitido concluir directamente acerca da influência do ligante na degradação do pigmento, apontam no sentido do ligante atrasar o processo de degradação do suporte celulósico catalisado pelo pigmento.

O interesse deste trabalho assentou no estudo efectuado de caracterização de documentos históricos tentando encontrar, pela primeira vez, uma relação entre a degradação do pigmento verdigris e o seu tipo de ligante. Esta relação não foi consolidada porque todas as peças cartográficas, embora com estádios de degradação diferentes, apresentam o mesmo tipo de ligante e pelo facto de os resultados obtidos nos testes de tensão não terem permitido este tipo de análise. Trata-se no entanto de uma discussão que continua em aberto, e futuramente seria interessante levar a cabo ensaios neste sentido.

Bibliografia

- [1] Kühn, Hermann, *Verdigris and Copper Resinate. Artist's Pigments – A Handbook of Their History and Characteristics*, volume 2, Ashok Roy Editor, Oxford University Press, New York (1993).
- [2] Chaplin, Tracey D., Clark, Robin J. H., Scott, David A., 'Study by Raman microscopy of nine variants of the green-blue pigment verdigris', in *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 (2006), 223-229.
- [3] Cabral, João M. Peixoto, 'História Breve dos Pigmentos: III – Das Artes Grega e Romana', in *Boletim da Sociedade Portuguesa da Química*, nº 82 (2001), 17-24.
- [4] Scott, David A., *Copper and Bronze in Art: corrosion, colorants, conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (2002).
- [5] Gilbert, B., Denoël, S., Weber, G., Allart, D., 'Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy', in *The Royal Society of Chemistry*, 128 (2003), 1213-1217.
- [6] Scott, David A., Taniguchi, Yoko, Koseto, Emi, *The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates*, reviews in *Conservation – The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 2 (2001).
- [7] Theophilus, *On Divers Arts, The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork*, Dover Publications, Inc., New York (1979).
- [8] Mappae Clavicula, volume 64, Part 4, Transactions of the American Philosophical Society, New Series, Philadelphia (1974).
- [9] Merrifield, Mrs. Mary P., *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, Dover Publications, Inc., New York (1999).
- [10] Roja, José Manuel de la, Andrés, Margarita, Cubino, Natália Sancho, 'Tintas de Verdigrís: Síntesis, Envejecimiento y Valoración de sus Efectos sobre el Papel', in *II Congresso del GEIC – Investigación en Conservación*, nº 9,10 e 11 (2005).
- [11] Gettens, Rutherford J., Stout, George, L., *Painting Materials – a Short Encyclopaedia*, 2ª edição, Dover Publications, Inc., New York (1966).
- [12] Banik, Gerhard, 'Green copper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art – Pigments&Colorants De L'antiquite et du Moyen Age', in *Colloque International du CNRS, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris (1990).
- [13] Stambolov, T., *The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Art.*, CL Publication, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, Amsterdam, (1985).
- [14] López-Delgado, A., Cano, E., Bastidas, J. M., López, F. A., 'A Comparative Study on Copper Corrosion Originated by Formic and Acetic Acid Vapours', in *Journal of Materials Science*, 36 (2001), 5203-5211.
- [15] Woudhuysen-Keller, Renate, Woudhysen, Paul, *Thoughts on the Use of the Green Glaze called "Copper resinate" and its Colour-changes*, "Looking through paintings: the study of painting techniques and materials in support of art historical research", Archetype Publications (1998).
- [16] Thompson, Daniel V., *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, Dover Publications, Inc., New York (1956).
- [17] Daniels, Vincent, Leese, Morven, 'The Degradation of Silk by Verdigris', in *Restaurator*, volume 16, 1 (1995), 45-63.

- [18] Bhowmik, S., 'A note on the use and deterioration of verdigris in Indian watercolour painting', in *Studies in Conservation*, 15 (1970), 154-156.
- [19] Banik, G., 'Discoloration of Green Copper Pigments in Manuscripts and Works of Graphic Art', in *Restaurator*, volume 10, 2 (1989), 61-73.
- [20] Banik, G., Stachelberger, H., Wächter, O., 'Investigation of the destructive action of copper pigments on paper and consequences for conservation', in *Contributions to the investigation congress 3-9 September 1982*, Science and Technology in the service of conservation (1982).
- [21] Quillet, Véronique [et al], 'Dégradation du papier provoquée par l'emploi de verts de cuivre: test sur des éprouvettes de laboratoire d'un traitement de restauration a base d'acide phytique et de carbonate de calcium', in *Actes des Quatrièmes Journées Internationales D'études de L'ARSAG, ARSAG, Paris (2002)*.
- [22] Calvini, P., Gorassini, A., 'The Degrading Action of Iron and Copper on Paper a FTIR-Deconvolution Analysis', in *Restaurator*, 23 (2002), 205-221.
- [23] Sequeira, Sílvia, Casanova, C., Cabrita, E.J., 'Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency', in *Journal of Cultural Heritage*, 7 (2006), 264-272.
- [24] Šelih, Vid Simon [et al], 'The role of transition metals in oxidative degradation of cellulose' in *Polymer degradation and Stability*, 92 (2007), 1476-1481.
- [25] Carlson, Lage, *An Interim Treatment for Paper Degraded by Verdigris*, The Book and Paper Annual, volume 16 (1997).
- [26] Havermans, John B.G.A., 'Ageing Behaviour of Encapsulated Paper' in *Restaurator*, 20 (1999), 108-115.
- [27] Bicchieri, Marina, Pepa, Sabrina, 'The Degradation of Cellulose with Ferric and Cupric Ions in a Low-acid Medium' in *Restaurator*, 17 (1996), 165-183.
- [28] Neevel, Johan G., 'Phytate: a Potencial Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron Gall Inks', in *Restaurator*, 16 (1995), 143-160.
- [29] Kolar, Jana [et al], 'Stabilisation of Corrosive Iron Gall Inks', in *Acta Chim. Slov.*, 50 (2003), 763-770.
- [30] Marinach, Carine, Papillon, Marie-Christine, Pepe, Claude, 'Identification of binding media in works of art by gas chromatography-mass spectrometry', in *Journal of Cultural Heritage*, 5 (2004), 231-240.
- [31] Bleton, J. [et al], 'Characterization of neutral sugars and uronic acids after methanolysis and trimethylsilylation for recognition of plant gums', in *Journal of Chromatography A*, 720 (1996), 27-49.
- [32] Arpino, P. [et al], 'Gas Chromatographic-Mass Spectrometric analysis of tannin hydrolysates from the ink of ancient manuscripts (xith to xvith century)', in *Journal of Chromatography*, 134 (1977), 433-439.
- [33] Nowik, Witold, 'Acides amines et acides gras sur un meme chromatogramme – un autre regard sur l'analyse des liants en peinture', in *Studies in Conservation*, 40 (1995), 120-126.
- [34] Derieux, Agnès [et al], 'Identification des colles protéiques présentes dans les oeuvres d'art par couplage CG/SM à trappe d'ions', in *C.R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry*, 4 (2001), 295-300.
- [35] Husêk, Peter, 'Rapid derivatization and gas chromatographic determination of amino acids', in *Journal of Chromatography*, 552 (1991), 289-299.

- [36] Casanova, Conceição, *O Papel como Material a Preservar*, Cadernos BAD, Lisboa (1991).
- [37] Correia, Andreia M. [et al], 'Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859-1884)', in *Journal of Raman Spectroscopy*, 38 (2007), 1390-1405.
- [38] Cruz, António João, 'A matéria de que é feita a cor. Os pigmentos utilizados em pintura e sua identificação e caracterização', in *Comunicação aos 1.ºs Encontros de Conservação e Restauro – Tecnologias*, Instituto Politécnico de Tomar (2000).
- [39] Barret, Timothy, 'Analysis of Historical Paper Specimens', in *Paper Conservator*, 13 (1989), 31-73.
- [40] Tylecote, R. F., *The Early History of Metallurgy in Europe*, Longman, New York and London (1987).
- [41] Timar-Balázs, Ágnes, Eastop, Dinah, *Chemical Principles of Textiles Conservation*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1998).
- [42] Derrick, Michele R., Stulik, Dusan, Landry, James M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science – Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1999).
- [43] Calvini, P., Gorassini, A., 'FTIR Deconvolution Spectra of Paper Documents', in *Restaurator*, 23 (2002), 48-66.

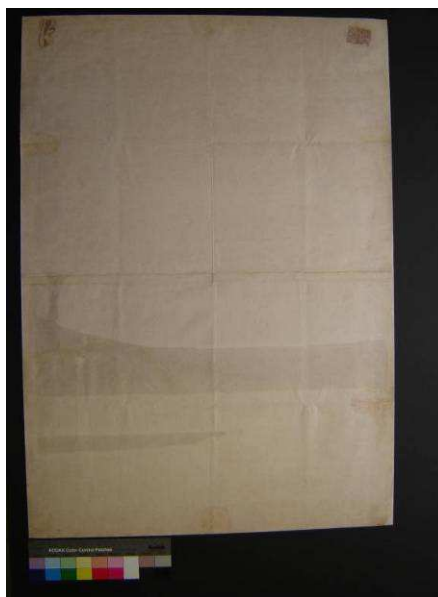
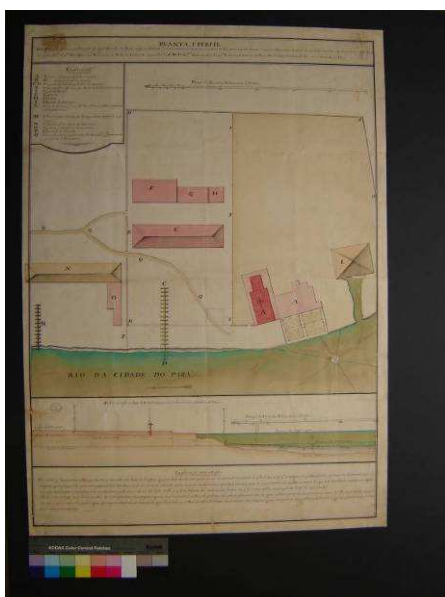
Anexos

Anexo 1 – Imagens dos 15 documentos cartográficos estudados

Imagens dos 15 documentos gráficos – cartografia manuscrita pertencentes ao AHU. Os 15 documentos estão divididos pelos três grupos (cinco em cada grupo): grupo dos azuis, grupo dos verdes e grupo dos castanhos.

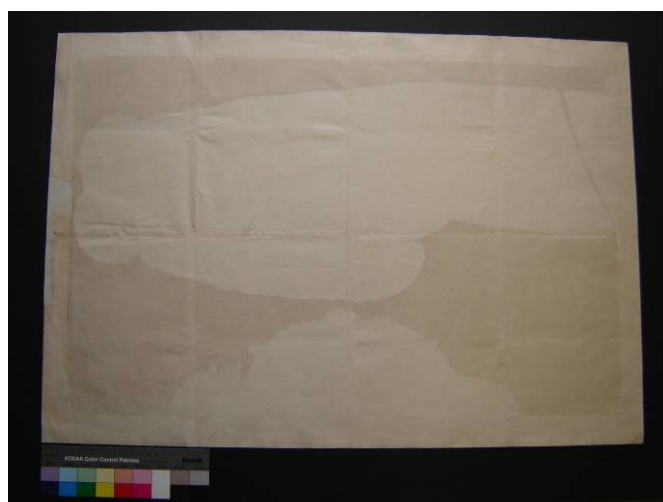
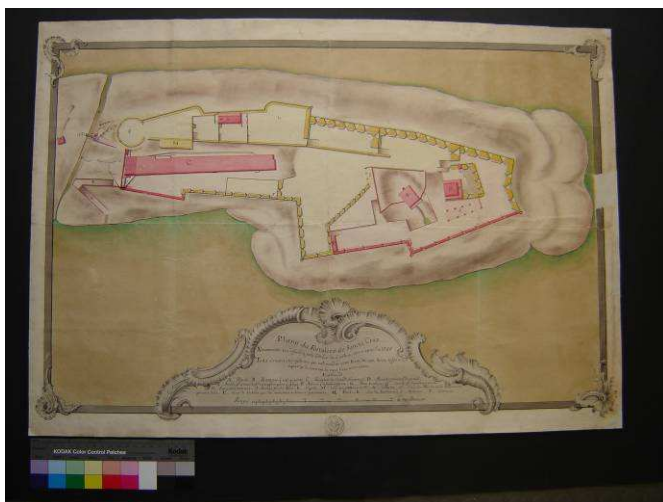
↳ Grupo dos Azuis:

↳ Brasil nº19: “Planta e perfil do Arsenal para a construção de uma nau de 50 peças (...)”, anexo ao documento de 1761, Junho 26; 1761, Pará; peça intervencionada.



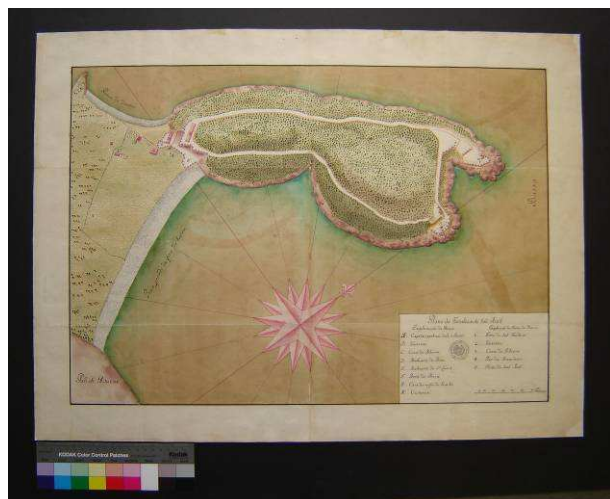
Figuras 33 e 34. Documento Brasil nº19 (74,5 x 53 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↳ Brasil nº223: “Plano da Fortaleza de Santa Cruz”; 1765, Rio de Janeiro; peça intervencionada.



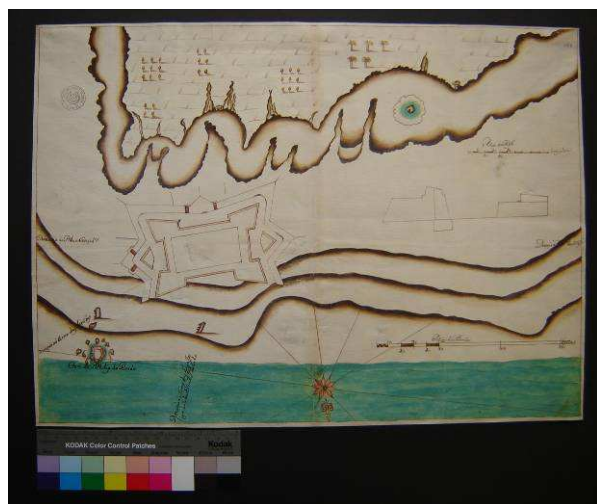
Figuras 35 e 36. Documento Brasil nº223 (51,8 x 73,8 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↪ Brasil nº228: “Plano da Fortaleza de São João”; cerca de 1767/68, Rio de Janeiro; peça intervencionada.



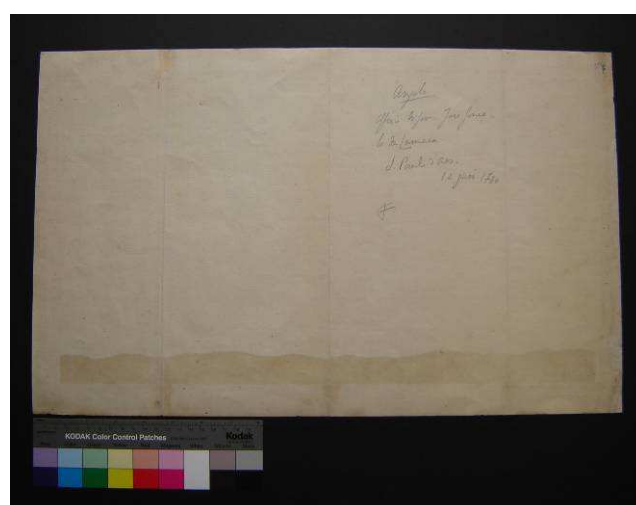
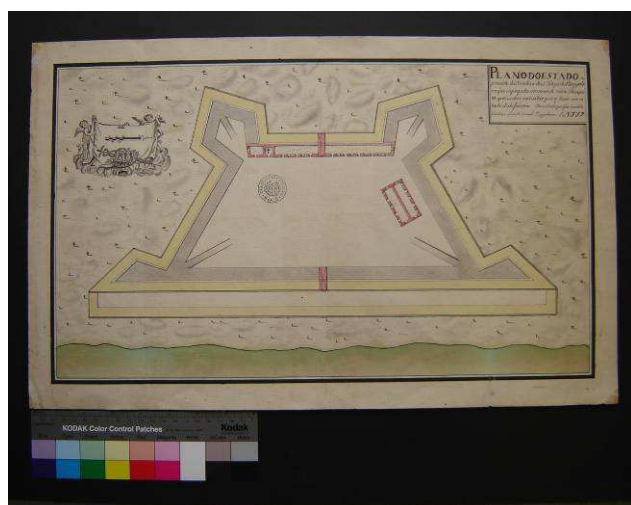
Figuras 37 e 38. Documento Brasil nº228 (52,3 x 71 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↪ Angola nº252: “Planta de uma projectada Fortaleza”; 1754, Angola; peça intervencionada.



Figuras 39 e 40. Documento Angola nº252 (40,3 x 55,4 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

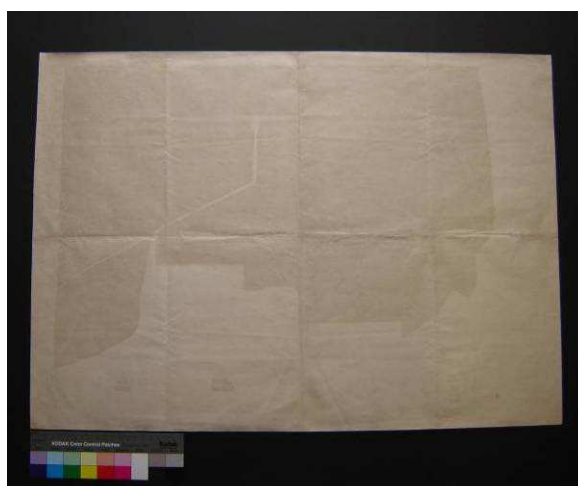
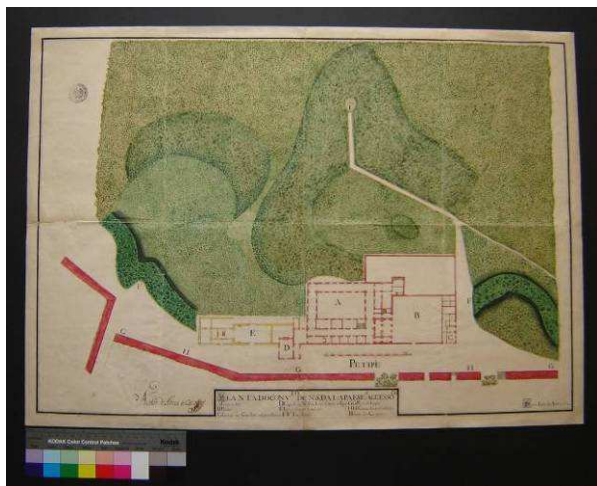
↪ Angola nº277: “Fortaleza de São Filipe de Benguela”; 1779, Angola; peça não intervencionada.



Figuras 41 e 42. Documento Angola nº277 (33 x 52,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

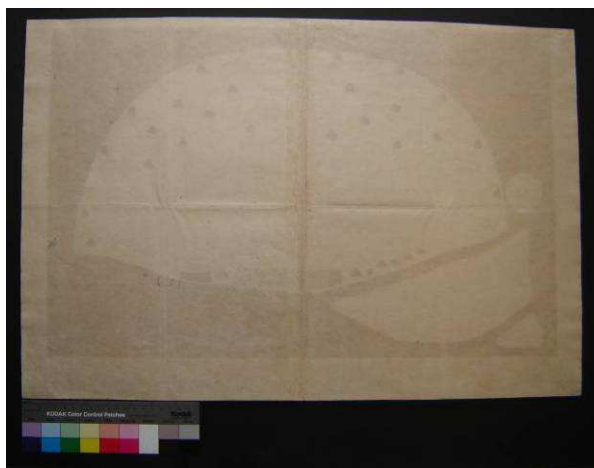
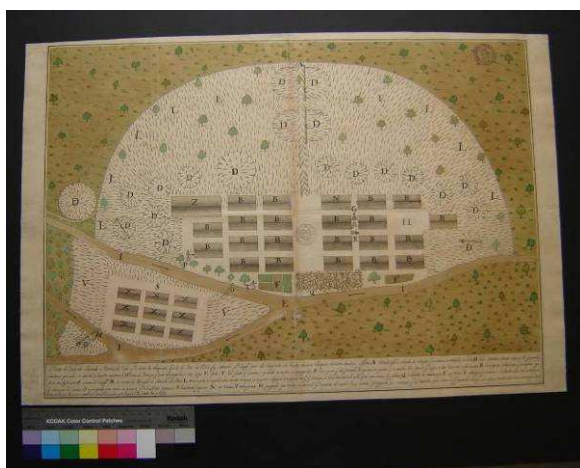
↳ **Grupo dos Verdes:**

↳ Brasil nº162: “Planta do Convento de N^a Sr.^a da Lapa”; cerca de 1756, Baía; peça intervencionada.



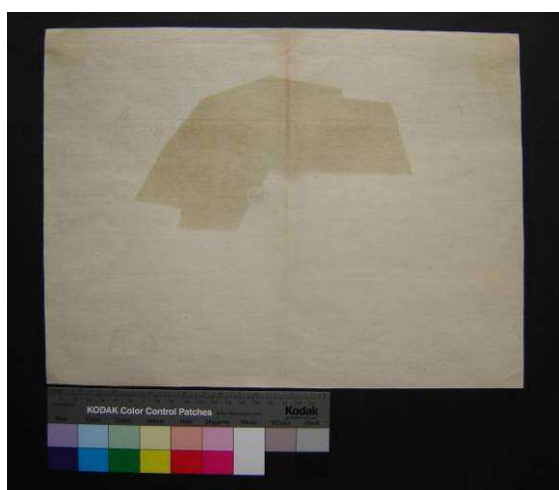
Figuras 43 e 44. Documento Brasil nº162 (51 x 71 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↳ Brasil nº169: “Planta do Quilombo chamado o buraco do Tatu”; cerca de 1764, Baía; peça intervencionada.



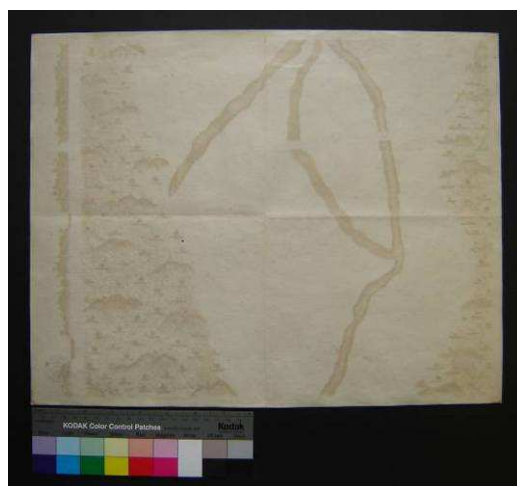
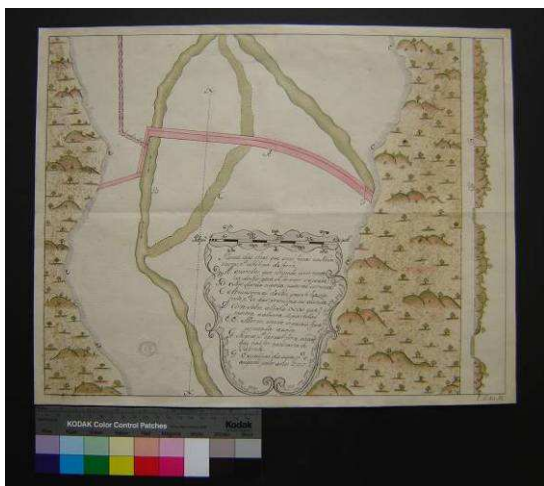
Figuras 45 e 46. Documento Brasil nº169 (44,5 x 64,7 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↳ Reino nº19: “Terreno ocupado pelo hospício dos Padres Jesuítas”; cerca de 1797, Reino; peça intervencionada.



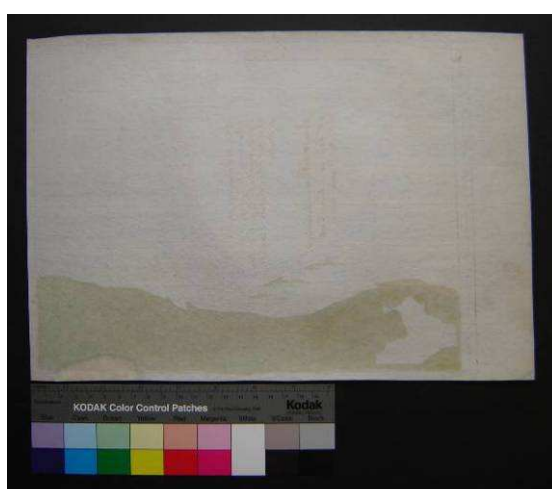
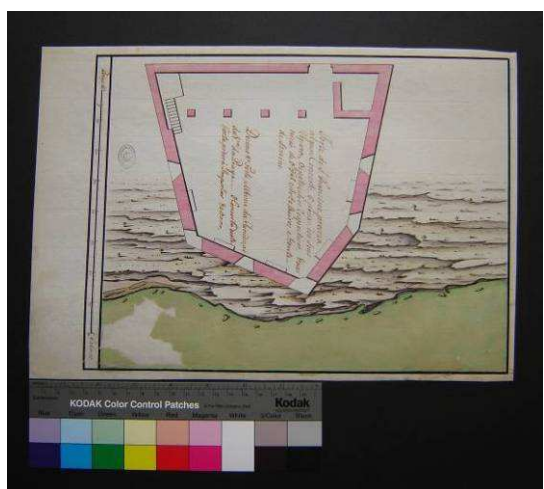
Figuras 47 e 48. Documento Reino nº19 (10 x 34,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente

↪ Angola nº 272: “Planta das obras, Nova Oeiras, fábrica do ferro”; cerca de 1769, Angola; peça intervencionada.



Figuras 49 e 50. Documento Angola nº272 (34 x 43,4 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

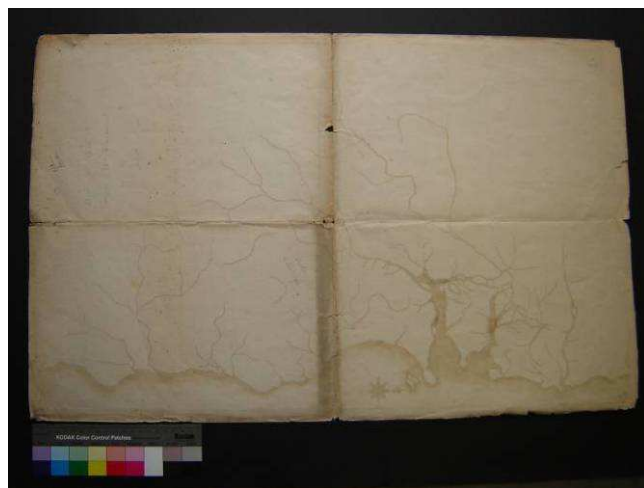
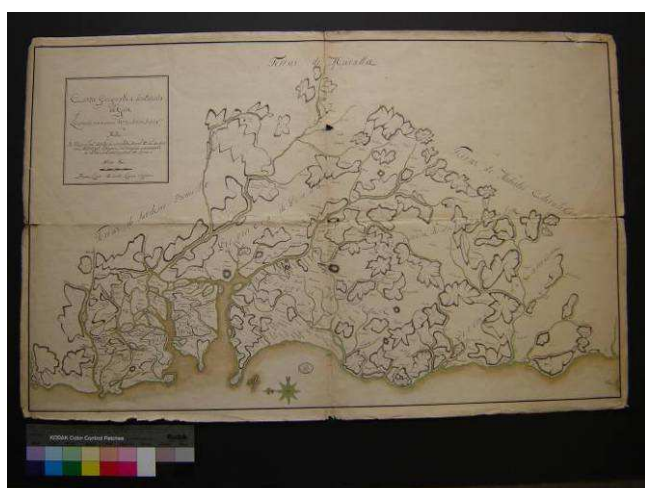
↪ Açores nº92: “33 plantas provenientes do Encadernado III”; cerca de 1777, Açores; peça intervencionada.



Figuras 51 e 52. Documento Açores nº92 (23,5 x 33,8 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

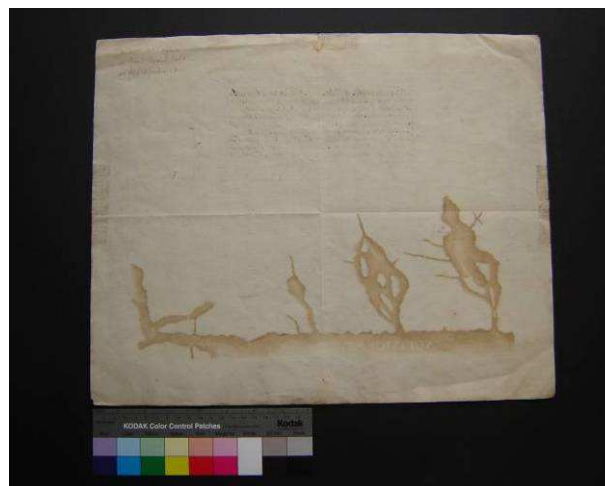
↪ **Grupo dos Castanhos:**

↪ Índia nº704: “Carta geográfica dos estados de Goa (...)”; 1776/78, Índia; peça não intervencionada.



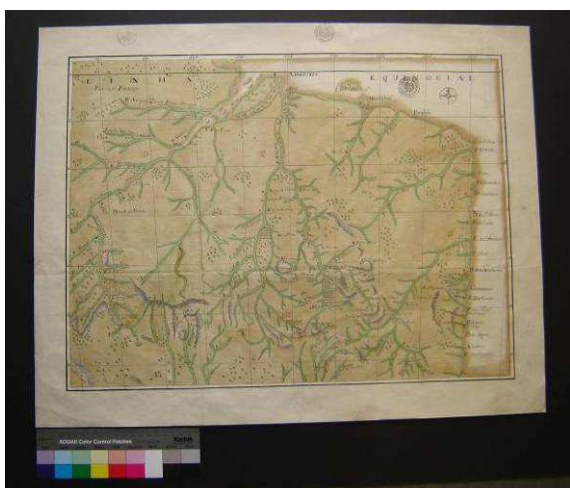
Figuras 53 e 54. Documento Índia nº704 (72 x 44,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↪ Brasil nº7: “Novo estabelecimento dos muros no lago Mamiá”; cerca de 1786, Rio Negro; peça não intervencionada.



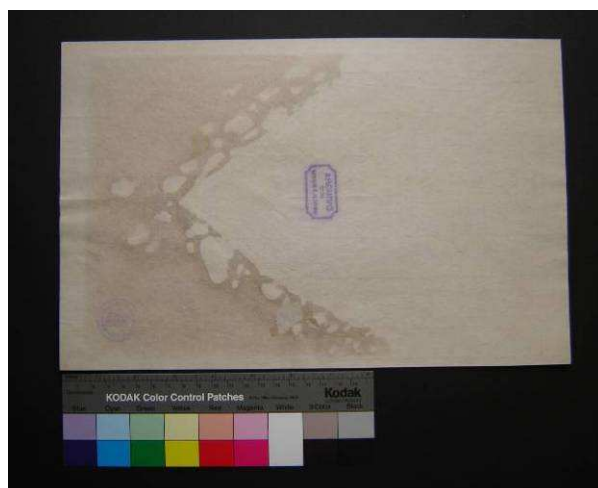
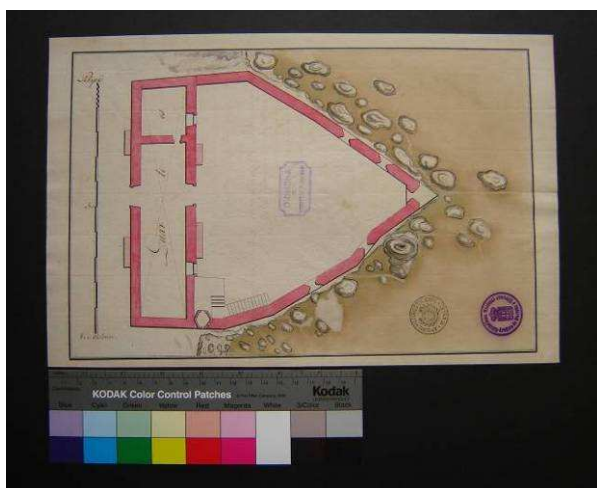
Figuras 55 e 56. Documento Brasil nº7 (35 x 43,4 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↪ Brasil nº107: “Mapa da região da costa do Brasil e interior, desde a foz do rio Amazonas até Porto Alegre, abrangendo a capitania de Goíás”; cerca de 1805, Goíás; peça intervencionada.



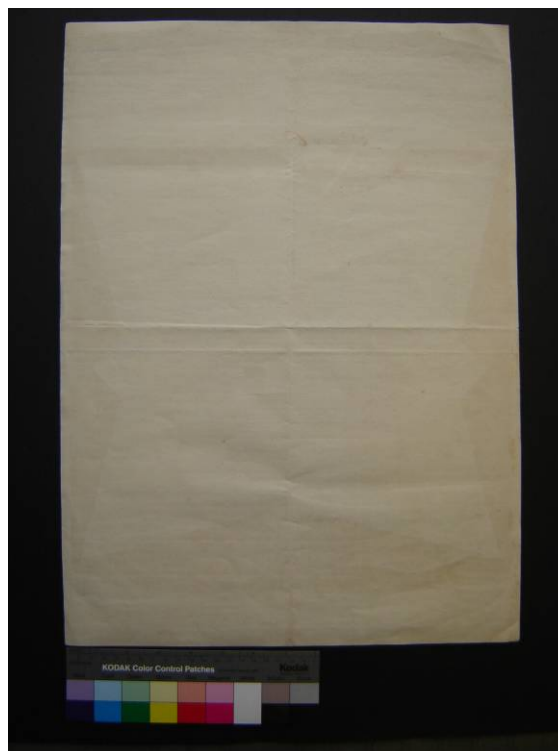
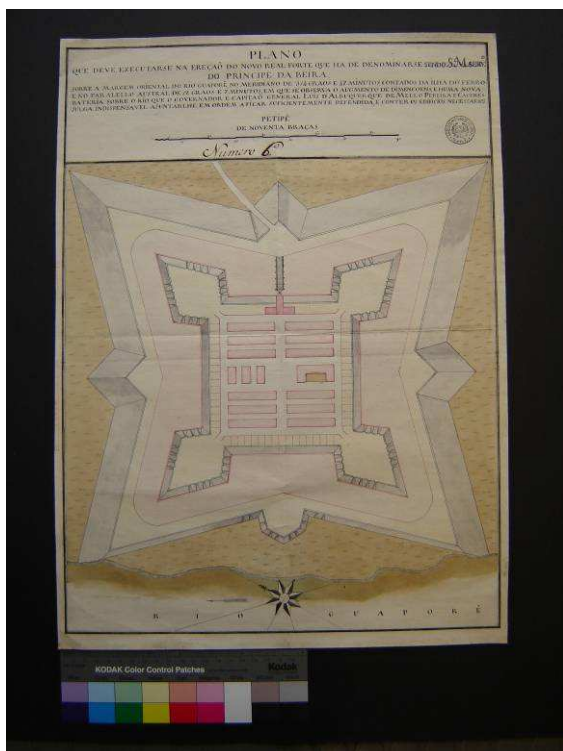
Figuras 57 e 58. Documento Brasil nº107 (50,8 x 64,6 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↪ Açores nº65: “17 plantas provenientes do Encadernado II”; cerca de 1769, Açores; peça intervencionada.



Figuras 59 e 60. Documento Açores nº65 (21,6 x 33,5 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

↪ Brasil nº90: “Plano que deve executar-se na secção do Novo Real Forte (...)”; cerca de 1775, Mato Grosso; peça intervencionada.



Figuras 61 e 62. Documento Brasil nº90 (51 x 37 cm), frente e verso à esquerda e direita respectivamente.

Anexo 2 – Procedimento efectuado na identificação do ligante por GC-MS

Procedimento aplicado nas amostras de polissacarídeos e de proteínas/ácidos gordos para a identificação do tipo de ligante por GC-MS:

Polissacarídeos [30-32]

Quantidade de amostra: 0,1-0,3mg

Reagentes: cloreto de acetilo (Merk), metanol (Pronalab), hexametildissilano (98%, Aldrich), trimetilclorossilano redestilado (99+%, Aldrich), piridina (Fluka), hexano (José Vaz Pereira, S.A).

▪ Metanólise

Adicionou-se às amostras 0,5 ml de uma solução de cloreto de acetilo/ metanol (preparada através da junção de 0,4 ml de cloreto de acetilo a 15 ml de metanol) e aqueceu-se durante 24h a 80°C¹. Após a hidrólise terminar evaporou-se o ácido clorídrico num rota-vapor.

▪ Sililação

A solução resultante da metanólise foi misturada com 0,5 ml de hexametildissilano/trimetilclorossilano/piridina (3:1:9, v:v:v) durante 2h a 80°C. Seguidamente as amostras foram evaporadas a 50-60°C usando um rota-vapor e o resíduo foi imediatamente dissolvido em 0,5 ml de hexano. Injectou-se um 1 µl desta solução.

¹ Os aquecimentos efectuaram-se num Reacti-Therm da Multi-blok®.

Proteínas e Ácidos Gordos [30,33-35]

Quantidade de amostra: 0,1-0,3mg

Reagentes: ácido clorídrico (6M, Pronalab), carbonato de cálcio (Riedel-de Haën), etanol (96%, Aga), piridina (Fluka), cloroformiato de etilo (CFE) (97%, Aldrich), clorofórmio (José Vaz Pereira, S.A).

▪ **Hidrólise**

Adicionou-se às amostras 100 µl de ácido clorídrico (6M) e aqueceu-se durante 24h a 110°C. Posteriormente estas foram neutralizadas com 0,0035g de carbonato de cálcio.

▪ **Derivatização**

Por 100 µl da solução anterior adicionou-se 100 µl de uma solução de etanol/piridina (4:1, v:v) e 15 µl de cloroformiato de etilo (CFE). Após o fim da reacção (fim da efervescência), que dura alguns segundos, os derivados são extraídos com 100 µl de uma solução de cloroformiato de etilo em 1% de clorofórmio: agita-se durante 10 segundos e após a separação das fases orgânica e aquosa injecta-se 1 µl da fase clorofórmica. A camada de clorofórmio fica transparente enquanto a fase aquosa fica opaca. Uma parte alíquota da fase orgânica é injectada.

Nota: Todos os reagentes foram utilizados como fornecidos com excepção do cloreto de acetilo que foi purificado através de uma refluxão com pentaclorato de fósforo (Fluka), durante cerca 3 horas, e depois destilado antes da sua utilização. A solução de ácido clorídrico (6M) foi preparada a partir de uma solução de ácido clorídrico (12M, Pronalab).

Anexo 3 – Parâmetros CIELab

Os parâmetros CIELab podem variar do seguinte modo:

L*	a*	b*
-L* = preto = 0	-a* = verde = -60	-b* = azul = -60
+L* = branco = 100	+a* = vermelho = +60	+b* = amarelo = +60

Anexo 4 – Espectros de FT-IR dos pigmentos verdes de cobre mais comuns

Espectros de FT-IR padrão dos pigmentos verdes de cobre mais comuns – acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), malaquite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, verde-esmeralda $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e verde de Scheels CuHAsO_3 .

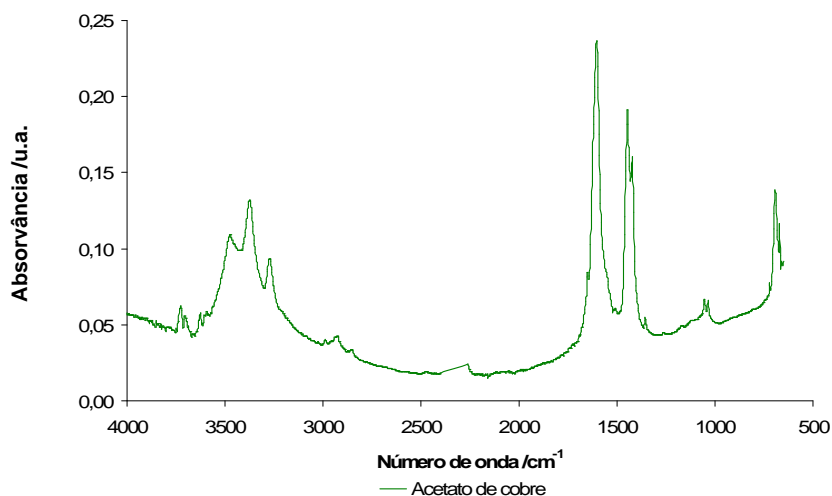


Figura 63. Espectro de FTIR padrão do pigmento acetato de cobre.

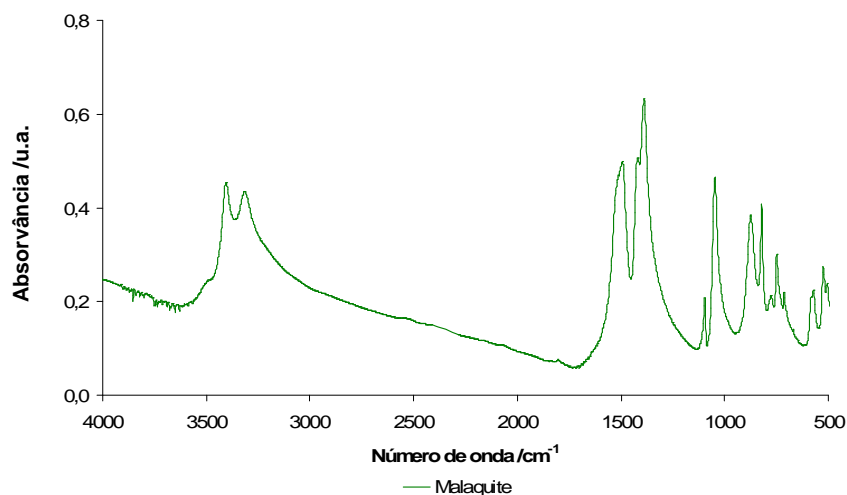


Figura 64. Espectro de FTIR padrão do pigmento malaquite.

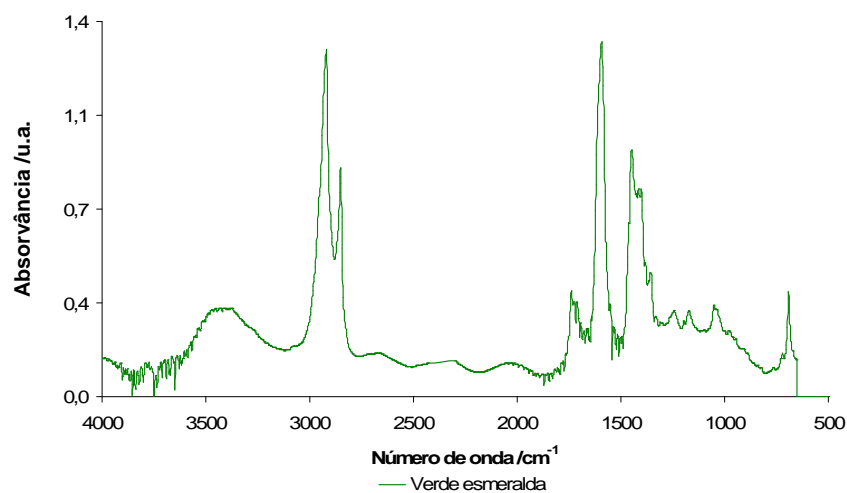


Figura 65. Espectro de FTIR padrão do pigmento verde-esmeralda.

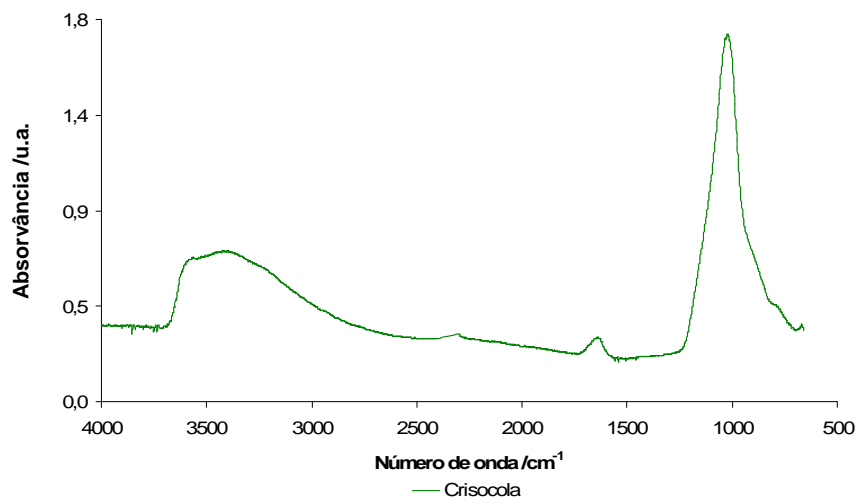


Figura 66. Espectro de FTIR padrão do pigmento crisocola.

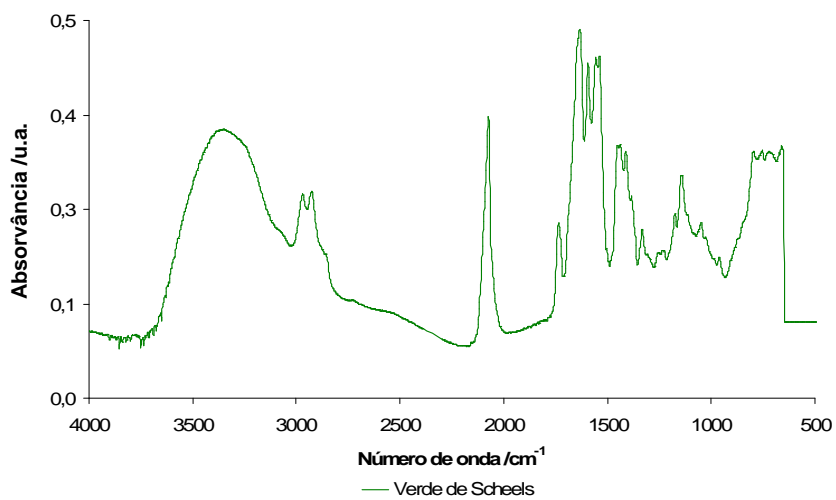


Figura 67. Espectro de FTIR padrão do pigmento verde de Scheels.

Anexo 5 – Espectros de FT-IR obtidos dos pigmentos verdes dos documentos

Estudo mais pormenorizado sobre os espectros de FT-IR obtidos dos pigmentos verdes para os documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

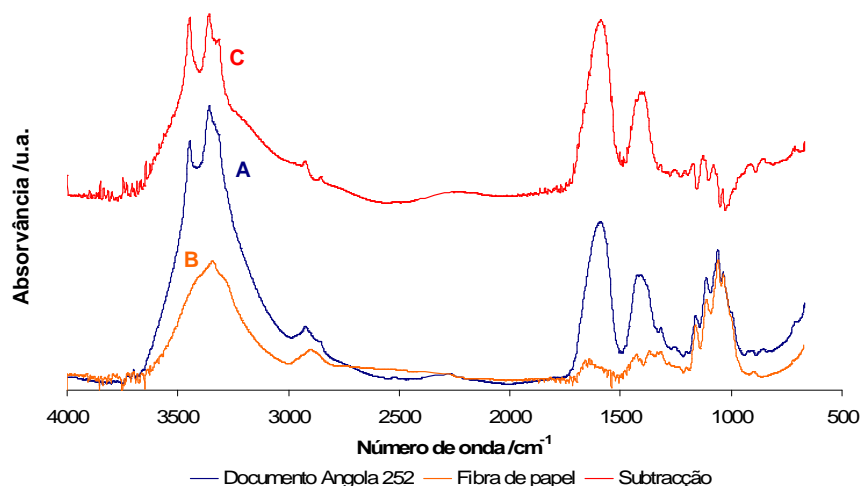


Figura 68. Espectros de FTIR: (A) documento Angola nº252 (grupo dos azuis), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida destes dois espectros.

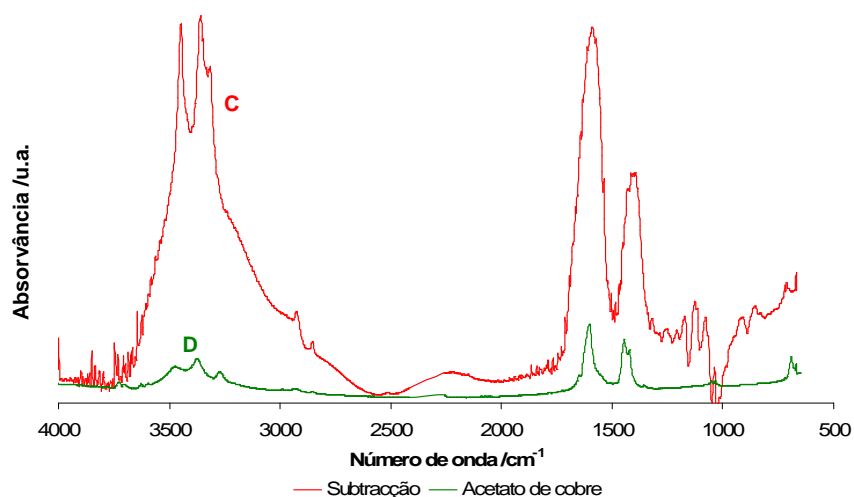


Figura 69. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (D) do acetato de cobre.

Tabela 13. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figuras 68 e 69) do documento Angola nº252.

Dados do espectro de FTIR (número de onda em cm^{-1})	Dados da literatura (número de onda em cm^{-1}) [1,42,43]	Grupos funcionais correspondentes
Bandas pertencentes ao pigmento acetato de cobre		
3460	3482-3278	O—H distensão simétrica e assimétrica (H_2O de hidratação)
3363		
2933	2962	C—H distensão assimétrica
2875	2872	C—H distensão simétrica
1601	1605	C—O distensão assimétrica
1433	1432	CH_3COO^- (ião acetato) distensão e flexão
1420	1421	C—O distensão simétrica
696	691	COO flexão
Bandas pertencentes à Celulose		
1165	1160	C—C distensão assimétrica
1115	1111	C—O—C distensão assimétrica (ligações glicosídicas éteres)
1063	1060	C—OH distensão (álcoois secundários)
1053	1035	C—OH distensão (álcoois primários)

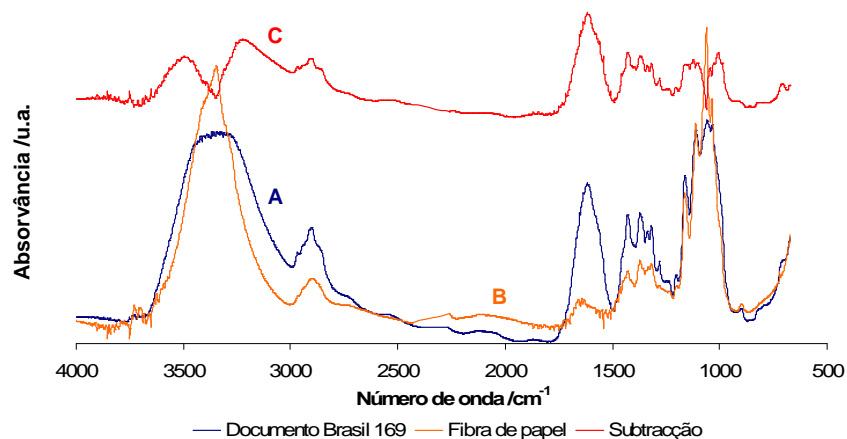


Figura 70. Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº169 (grupo dos verdes), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida destes dois espectros.

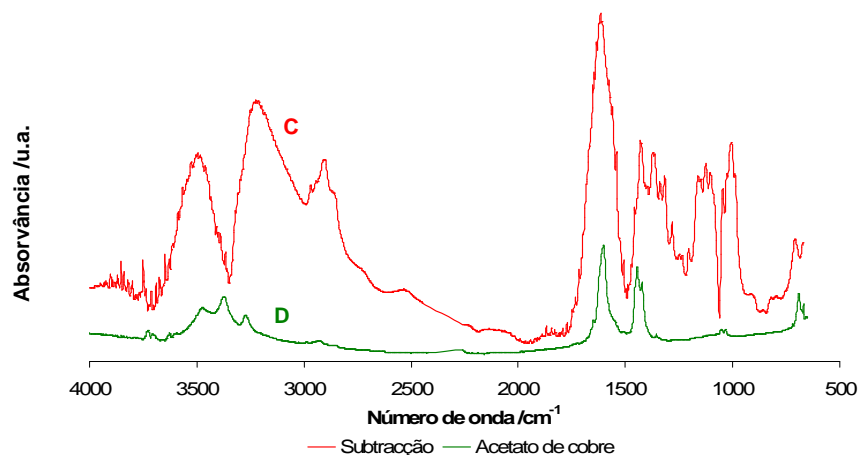


Figura 71. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) e (D) do acetato de cobre.

Tabela 14. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figuras 70 e 71) do documento Brasil nº169.

Dados do espectro de FTIR (número de onda em cm⁻¹)	Dados da literatura (número de onda em cm⁻¹) [1,42,43]	Grupos funcionais correspondentes
Bandas pertencentes ao pigmento acetato de cobre		
3480	3482-3278	O—H distensão simétrica e assimétrica (H₂O de hidratação)
3328		
1616	1560-1610	CH₃COOH (grupo acetato) distensão
1431	1432	CH₃COO⁻ (ião acetato) distensão e flexão
1354	1356	C—H
1050	1053	C—H
698	691	COO flexão
Bandas pertencentes à Celulose		
1165	1160	C—C distensão assimétrica
1113	1111	C—O—C distensão assimétrica (ligações glicosídicas éteres)
1063	1060	C—OH distensão (álcoois secundários)
1051	1035	C—OH distensão (álcoois primários)

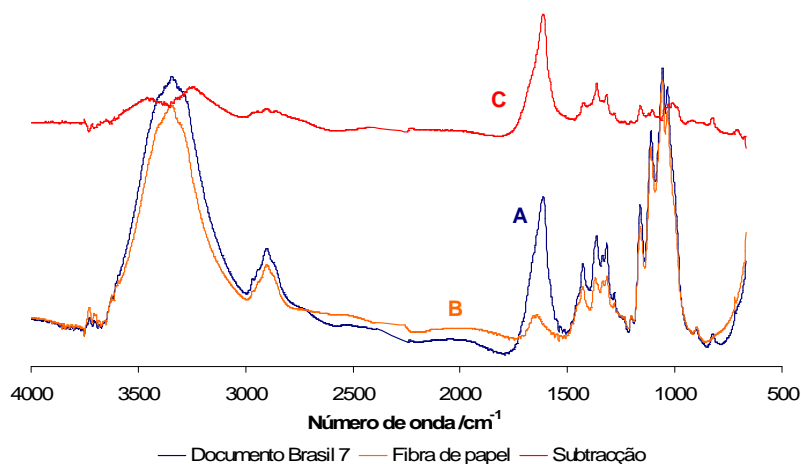


Figura 72. Espectros de FTIR: (A) documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos), (B) da fibra de papel desse mesmo documento e (C) da subtração obtida destes dois espectros.

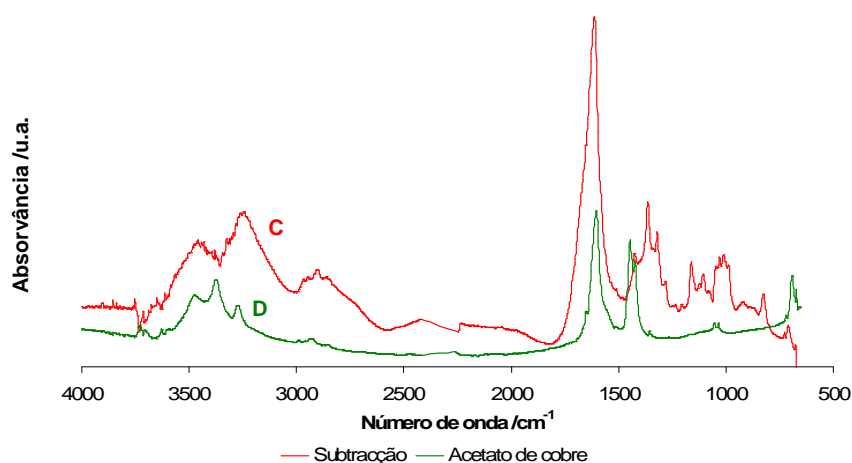


Figura 73. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) e (D) do acetato de cobre.

Tabela 15. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figuras 72 e 73) do documento Brasil nº7.

Dados do espectro de FTIR (número de onda em cm^{-1})	Dados da literatura (número de onda em cm^{-1}) [1,42,43]	Grupos funcionais correspondentes
Bandas pertencentes ao pigmento acetato de cobre		
3475 3265	3482-3278	O—H distensão simétrica e assimétrica (H_2O de hidratação)
2966	2962	C—H distensão assimétrica
2873	2872	C—H distensão simétrica
1616	1560-1610	CH_3COOH (grupo acetato) distensão
1445	1450 1449	C—H deformação assimétrica C—OH
1049	1053	C—H
696	691	COO flexão
Bandas pertencentes à Celulose		
1163	1160	C—C distensão assimétrica
1113	1111	C—O—C distensão assimétrica (ligações glicosídicas éteres)
1061	1060	C—OH distensão (álcoois secundários)
1055	1035	C—OH distensão (álcoois primários)

Anexo 6 – Espectros de FT-IR do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) sobrepostos com os pigmentos verdes acetato de cobre e verde-esmeralda

Espectros de FT-IR obtidos para os documentos Angola nº252 (grupo dos azuis) sobrepostos com os espectros padrão dos pigmentos verdes de cobre – acetato de cobre e verde-esmeralda.

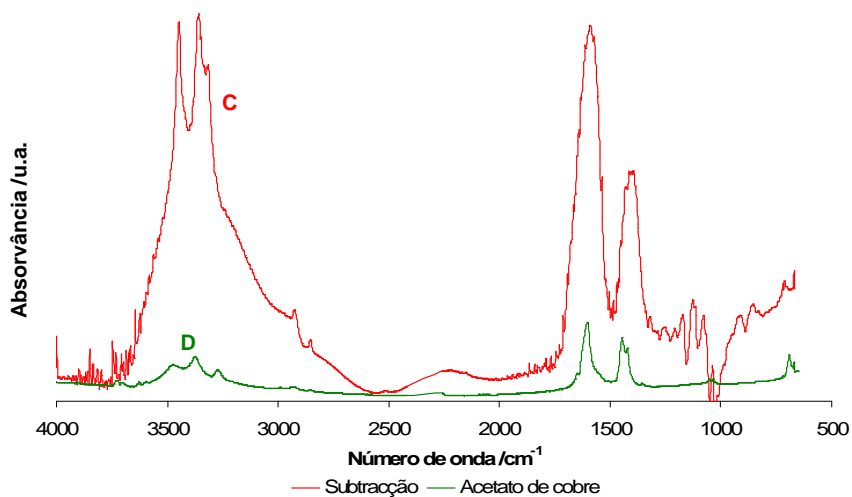


Figura 74. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (D) do acetato de cobre.

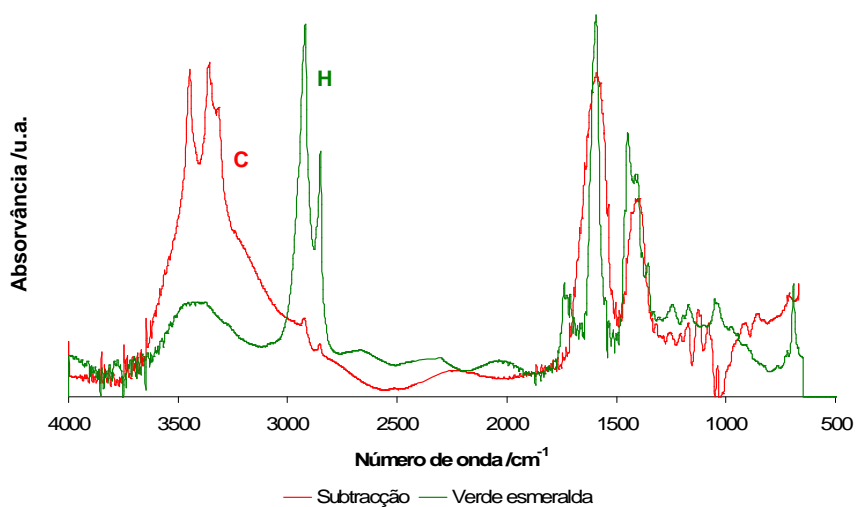


Figura 75. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis) e (H) do verde-esmeralda.

Anexo 7 – Espectros de FT-IR obtidos dos ligantes

Estudo mais pormenorizado sobre os espectros de FT-IR obtidos dos ligantes para os documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

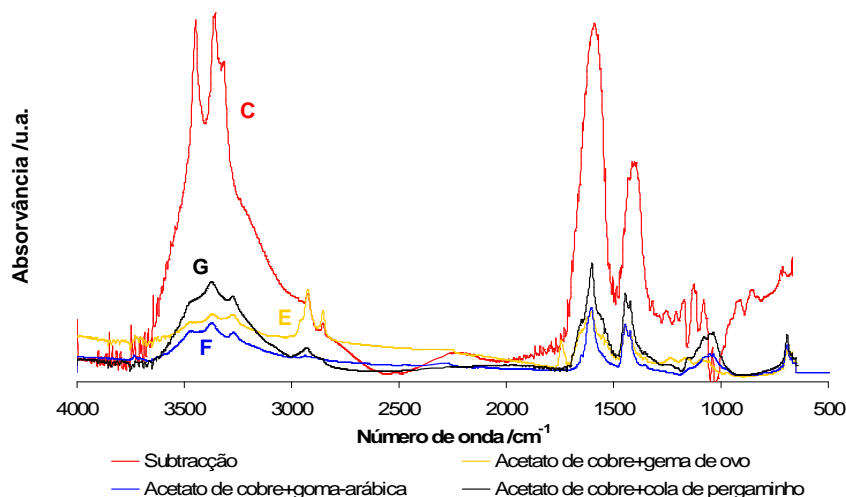


Figura 76. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Angola nº252 (grupo dos azuis), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.

Tabela 16. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figura 76) do documento Angola nº252.

Dados do espectro de FTIR (número de onda em cm^{-1})	Dados da literatura (número de onda em cm^{-1}) [1,42,43]	Grupos funcionais correspondentes
Bandas de natureza proteica		
3479-3230	3400-3200	N—H distensão assimétrica
3014	3100-2800	C—H distensão
1394	1480-1300	C—H flexão
1365		
1342		
1186	1400-1000	C—O distensão
	1360-1180	C—N flexão
1132	1400-1000	C—O distensão
1084	1400-1000	C—O distensão
	1140-1080	C—N distensão
694	1000-600	C—H flexão
Outras Bandas		
3479-3230	3600-3200	O—H distensão
3014	3100-2800	C—H distensão
1394	1480-1300	C—H flexão
1365		
1342	1400-1000	C—O distensão
1186	1400-1000	C—O distensão
1132	1300-900	C—O flexão
1084		
694	1000-600	C—H flexão

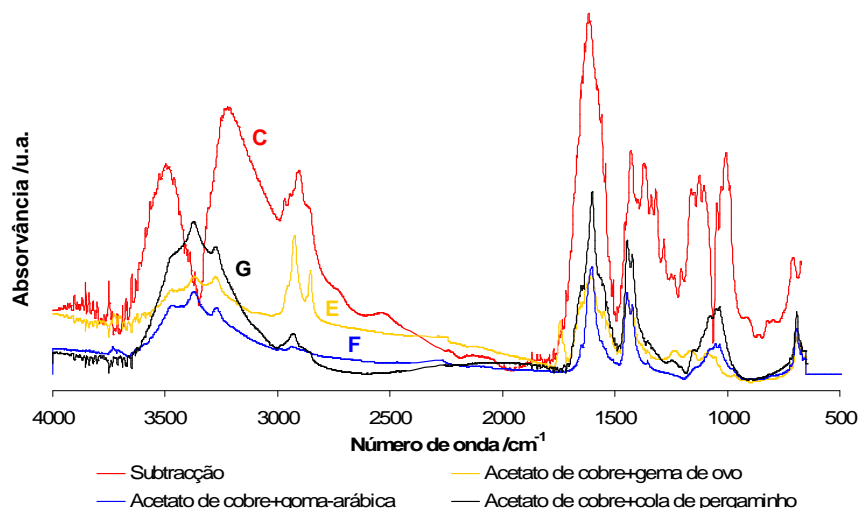


Figura 77. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº169 (grupo dos verdes), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica e (G) com cola de pergaminho.

Tabela 17. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figura 77) do documento Brasil nº169.

Dados do espectro de FTIR (número de onda em cm^{-1})	Dados da literatura (número de onda em cm^{-1}) [1,42,43]	Grupos funcionais correspondentes
Bandas de natureza proteica		
3238	3400-3200	N—H distensão assimétrica
2914	3100-2800	C—H distensão
1373	1480-1300	C—H flexão
1319	1400-1000	C—O distensão
1011	1400-1000	C—O distensão
698	1000-600	C—H flexão
Outras Bandas		
3480	3600-3200	O—H distensão
3238		
2914	3100-2800	C—H distensão
1373	1480-1300	C—H flexão
1319	1400-1000	C—O distensão
1011	1400-1000	C—O distensão
698	1000-600	C—H flexão

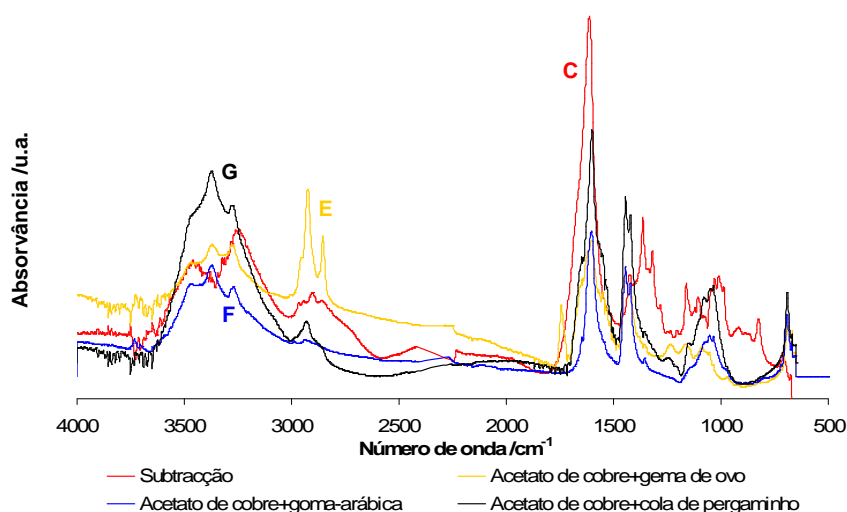


Figura 78. Espectros de FTIR: (C) subtração obtida para o documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos), (E) do acetato de cobre com gema de ovo, (F) com goma-arábica (G) e com cola de pergaminho.

Tabela 18. Grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR (figura 78) do documento Brasil nº7.

Dados do espectro de FTIR (número de onda em cm^{-1})	Dados da literatura (número de onda em cm^{-1}) [1,42,43]	Grupos funcionais correspondentes
Bandas de natureza proteica		
3475 3265	3400-3200	N—H distensão assimétrica
2966 2873	3100-2800	C—H distensão
1363	1480-1300	C—H flexão
1163	1400-1000	C—O distensão
1109	1140-1080	C—N distensão
1049	1400-1000	C—O distensão
696	1000-600	C—H flexão
Outras Bandas		
3475 3265	3600-3200	O—H distensão
2966 2873	3100-2800	C—H distensão
1363	1480-1300	C—H flexão
	1400-1000	C—O distensão
1163	1400-1000	C—O distensão
1109	1300-900	C—O flexão
1049		C—O flexão
696	1000-600	C—H flexão

Anexo 8 – Cromatogramas de GC-MS obtidos dos ligantes

Estudo mais pormenorizado sobre os cromatogramas de GC-MS obtidos dos ligantes para os documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos) nas análises relativas aos polissacarídeos e proteínas/ácidos gordos.

Cromatogramas de GC-MS relativos às análises de polissacarídeos

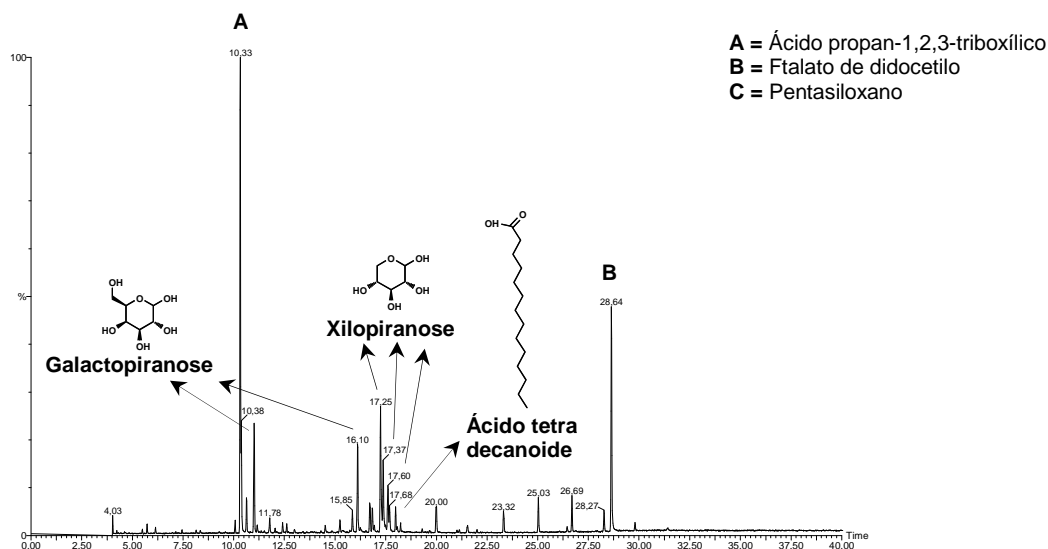


Figura 79. Cromatograma de GC-MS do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) na análise de polissacarídeos.

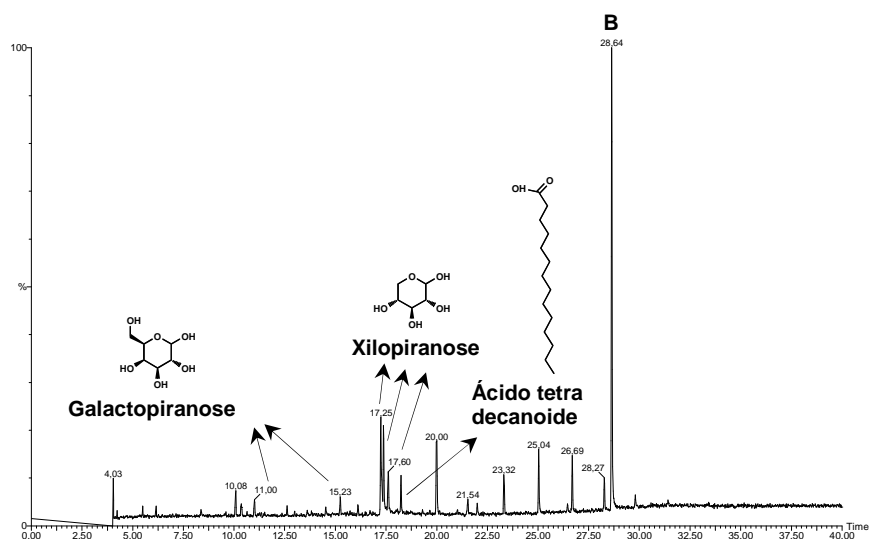


Figura 80. Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº169 (grupo dos verdes) na análise de polissacarídeos.

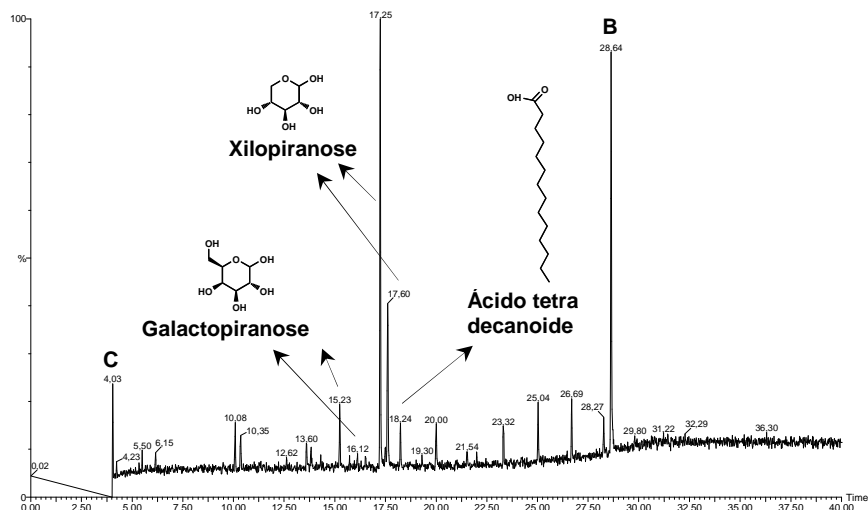


Figura 81. Cromatograma de GC-MS do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) na análise de polissacarídeos.

Os compostos A e C correspondem aos reagentes utilizados no procedimento experimental, enquanto o composto B surge devido a uma contaminação originada pela borracha utilizada nas tampas dos *vials* usados para guardar as amostras.

Tabela 19. Tabela resumo dos polissacarídeos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

Documentos	Composto	Tempo de retenção (min)	Porcentagem aproximada (%)
Angola nº 252 (grupo dos azuis)	Galactopiranosose	11,00; 16,10	25; 20
	Xilopiranosose	17,25; 17,37; 17,60	27; 17; 10
Brasil nº 169 (grupo dos verdes)	Galactopiranosose	11,00; 15,23	6; 6,3
	Xilopiranosose	17,25; 17,37; 17,60	23; 22; 12
Brasil nº 7 (grupo dos castanhos)	Galactopiranosose	15,23	20
	Xilopiranosose	17,25; 17,60	100; 40

Espectro de massa do açúcar xilopiranosose do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos)

Pico = 17,25 min com ~ 100%

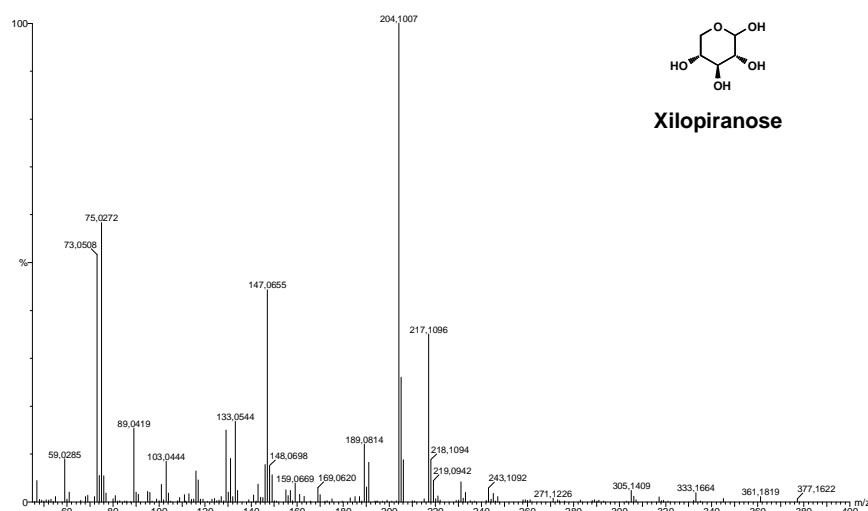
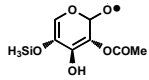
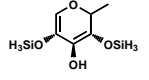
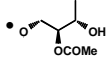




Figura 82. Espectro de massa do açúcar xilopiranosose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil nº7 (grupo dos castanhos) na análise de polissacarídeos.

Tabela 20. Fragmentos identificados para o açúcar xilopiranosose (17,25 min com ~ 100%) do documento Brasil n°7 (grupo dos castanhos).

Percentagem aproximada (%)	m/z	Estrutura do fragmento	Fórmula química
xilopiranosose			
35	217,11		$C_7H_9O_8Si^+$
100	204,10		$C_6H_{12}O_4Si_2$
45	147,06		$C_6H_{11}O_4^+$
58	75,02		$C_3H_7O_2^+$
52	73,05		$C_3H_5O_2^+$

Cromatogramas de GC-MS relativos às análises de proteínas/ácidos gordos

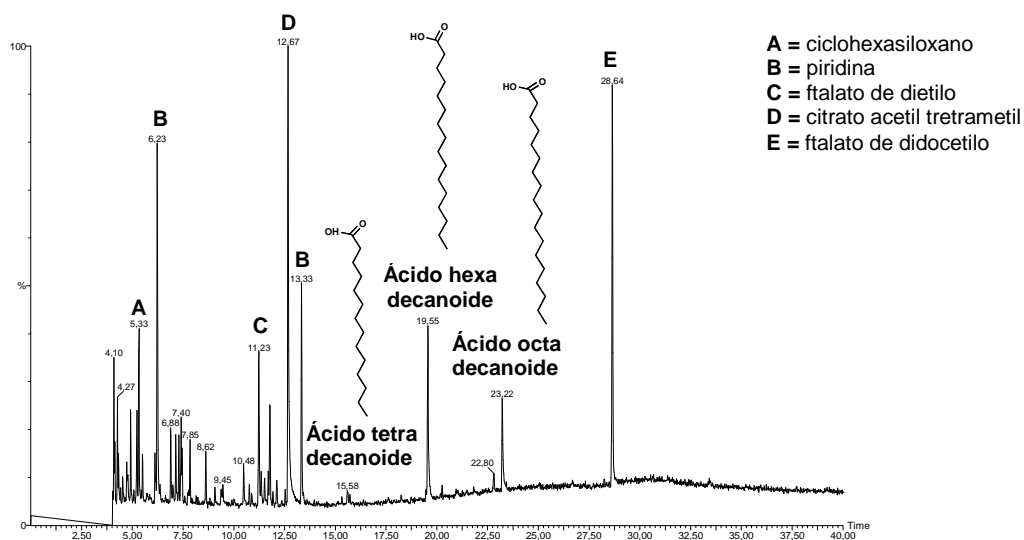


Figura 83. Cromatograma de GC-MS do documento Angola n°252 (grupo dos azuis) na análise de proteínas/ácidos gordos.

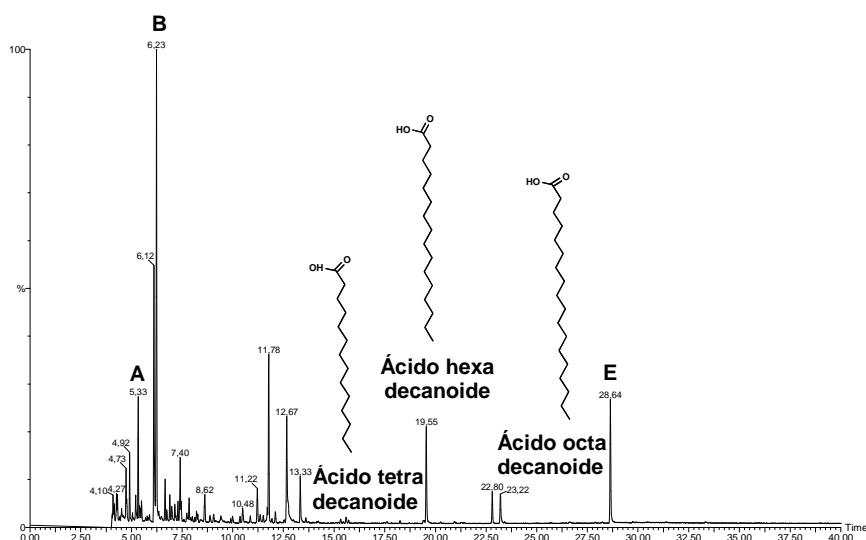


Figura 84. Cromatograma de GC-MS do documento Brasil n°169 (grupo dos verdes) na análise de proteínas/ácidos gordos.

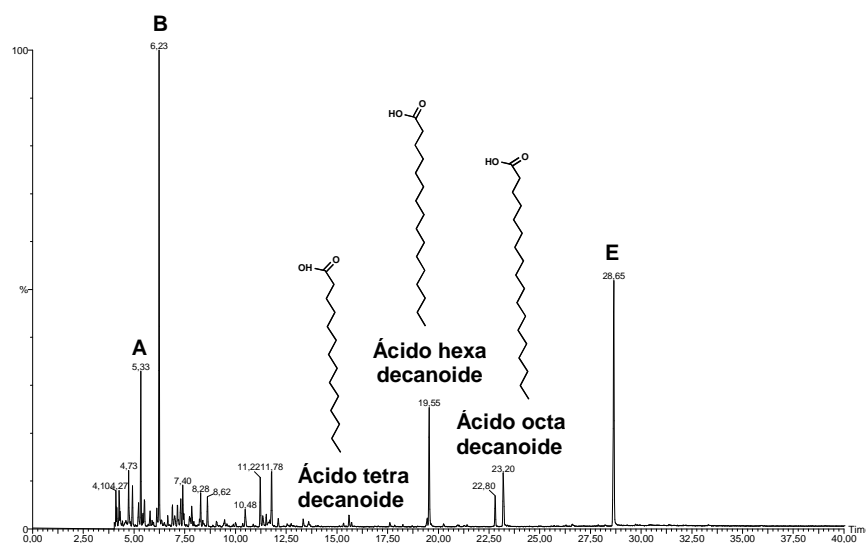


Figura 85. Cromatograma de GC-MS do documento Brasil n°7 (grupo dos castanhos) na análise de proteínas/ácidos gordos.

Os compostos A, B e D correspondem aos reagentes utilizados no procedimento experimental, enquanto os compostos C e E surgem devido à mesma contaminação descrita anteriormente na análise dos polissacarídeos.

Tabela 21. Tabela resumo dos ácidos gordos identificados nos cromatogramas de GC-MS dos documentos Angola nº252 (grupo dos azuis), Brasil nº169 (grupo dos verdes) e Brasil nº7 (grupo dos castanhos).

Documentos	Composto	Tempo de retenção (min)	Percentagem aproximada (%)
Angola nº 252 (grupo dos azuis)	Ácido tetra decanoide	15,58	7
	Ácido hexa decanoide	19,55	41
	Ácido octa decanoide	23,22	27,5
Brasil nº 169 (grupo dos verdes)	Ácido tetra decanoide	15,58	3,5
	Ácido hexa decanoide	19,55	20
	Ácido octa decanoide	23,22	7
Brasil nº 7 (grupo dos castanhos)	Ácido tetra decanoide	15,58	4,5
	Ácido hexa decanoide	19,55	25
	Ácido octa decanoide	23,22	12

Espectro de massa do ácido hexa decanoide do documento Angola nº252 (grupo dos azuis)

Pico = 19,55 min com ~ 41%

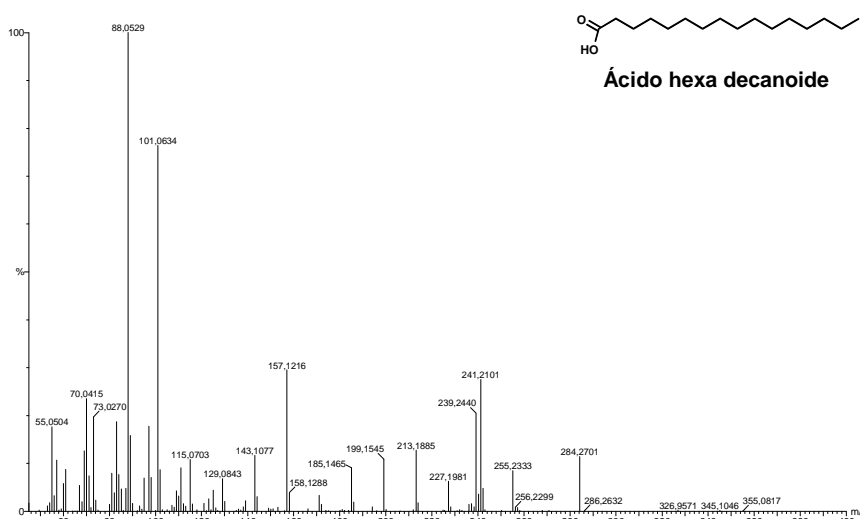


Figura 86. Espectro de massa do ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola nº252 (grupo dos azuis) na análise de proteínas/ácidos gordos.

Tabela 22. Fragmentos identificados para o ácido hexa decanoide (19,55 min com ~ 41%) do documento Angola nº252 (grupo dos azuis).

Percentagem aproximada (%)	m/z	Estrutura do fragmento	Fórmula química
Ácido hexa decanoide			
11	284,27	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)C</chem>	$C_{18}H_{36}O_2$
28	241,21	<chem>CCCCCCCCCCCCCCC(=O)C</chem>	$C_{15}H_{29}O_2^{\bullet}$
30	157,12	<chem>CCCCCCC(=O)C</chem>	$C_9H_{17}O_2^{\bullet}$
77	101,06	<chem>CCC(=O)C</chem>	$C_5H_9O_2^{\bullet}$
100	88,05	<chem>CC(=O)C</chem>	$C_4H_8O_2$
25	70,04	<chem>CCCCC</chem>	$C_5H_{10}^{\bullet\bullet}$

THE CHARACTERIZATION OF VERDIGRIS PIGMENT IN HISTORIC DOCUMENTS – CONTRIBUTION FOR THE STUDY OF DEGRADATION

C. Augusto¹, C. Casanova², S. Sequeira², E.J. Cabrita³

¹Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal, *Klaudia.augusto@gmail.com*

²REQUIMTE, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

³Instituto de Investigação Científica Tropical – Arquivo Histórico Ultramarino, Rua da Junqueira, 86-1º, 1300-344 Lisboa, Portugal

The cultural heritage materials characterization is essential for the comprehension of their degradation mechanisms. Verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) is a mineral pigment of basic copper acetate that was widely used over the times on various types of documents, mainly on cartographic documents (atlas, maps, etc.). This pigment is one of the most instable and reactive green colorants. Its degradation involves the browning of its original green hue, which can occur with a complete destruction of the paper carrier. This colour alteration results from the decomposition of the pigment, which is accelerated in the presence of high UV, relative humidity and temperature levels.

The aim of the present work is to characterize the deteriorated green pigments present in historic documents, in order to relate their state of degradation with the kind of binding media and type of paper support.

We have studied fifteen cartographic documents using several non-destructive and microanalysis testing techniques: Colorimetry (CIELab parameters), X-ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) for the pigment; Gas Chromatographic-Mass Spectrometry (GC-MS) and FT-IR for the binding media; FT-IR, pH measurement, and micro-chemical spot tests for the paper carrier. These techniques have shown to be complementary on the study of verdigris degradation. The results will be presented.