

Demilson José Malta Vigiano

ESTUDO DE CASO DE DEGRADAÇÃO QUÍMICA DE PAPÉIS ÁCIDOS

Belo Horizonte
Escola de Belas Artes da UFMG
2008

*Dedico este trabalho, integralmente à
minha família, mãe e irmãos e a
Wellington, companheiro de todas as
horas.*

A vocês, mais esta etapa...

AGRADECIMENTOS

A minha família e a Wellington Berloff, que sempre me incentivaram e me deram apoio.

Aos amigos que também me apoiaram e me entenderam nos momentos difíceis.

A Edilane Carneiro e Renato Venâncio pelo apoio do início ao fim.

A todos os membros do corpo técnico do Centro de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis, CECOR, que colaboraram de diversas formas para a realização deste trabalho, especialmente Prof^a. Betânia Veloso, que acreditou e ajudou bastante para esta realização.

A Selma Otília Rocha - Auxiliar de Laboratório pelas análises laboratoriais, montagem de lâminas, dispersões e fotografias, além de sua amizade.

A Antônio Gonçalves da Silva, por tudo.

À Fernanda, Érika, Eder, Cristina e todos da Escola SENAI “Theobaldo de Nigris” que estavam sempre prontos a ajudar.

A professora Lílian Brasileiro do COLTEC - UFMG, a quem sempre pude recorrer nas dúvidas.

A José Nazaret, instrutor do CECOTEG / SENAI -MG por sua atenciosa ajuda

Ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação da Escola de Belas Artes / UFMG por todas as atenções.

A todos os amigos e funcionários do APM que de alguma forma contribuíram para a elaboração, desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

A todos os funcionários da Biblioteca da Escola de Belas Artes pela gentileza e atenção.

A FINEP pelo auxílio financeiro.

No interesse de difusão do conhecimento em conservação e restauração, foram empenhados esforços para localizar os detentores dos direitos autorais de qualquer material utilizado. Deixa-se, portanto, esta dissertação disponível para possíveis acertos posteriores, caso, inadvertidamente, a identificação de algum deles tenha sido omitida ou por algum motivo esteja errada.

RESUMO

Esta pesquisa apresenta uma análise das degradações sofridas por papel ácido, procurando caracterizar o envelhecimento do papel que permaneceu acondicionado por um determinado período de tempo.

Foram escolhidos documentos impressos para que a pesquisa não fosse influenciada por outros elementos como, por exemplo, a tinta ferrogálica, usada nos manuscritos desse e de outros períodos, e cujas degradações exigem uma avaliação própria. O objeto de estudo faz parte da coleção intitulada "Presidentes da Província" que está sob a guarda do Arquivo Público Mineiro. O período de produção de papéis, escolhido para este estudo, abrange aqueles produzidos de 1850 a 1889, por ser essa uma época de transição entre os papéis de trapo, papel antecessor de qualidade superior, e os que viriam a dominar o mercado, os papéis que utilizam a madeira como matéria-prima.

A partir de um conhecimento prévio de fatores que interferem na permanência do papel, foram realizados experimentos que pudessem colocar à mostra características próprias do material como o tratamento ao qual a pasta foi submetida, presença de compostos não celulósicos e natureza de aditivos como colas. E ainda, ensaios físicos como resistência a alongamento e arrebatamento, e capacidade de absorção de água.

Os resultados indicam que as características de envelhecimento natural específicas de cada processo de produção do papel devem ser levadas em consideração ao se estabelecer procedimentos de restauração.

ABSTRACT

This research presents a comparative analysis of the suffered degradations for the produced acid paper, trying to characterize the aging of the paper that stayed conditioned by a certain period of time.

Printed documents were chosen for the research to avoid influences by other elements as, for instance, the ink gall ink, used in the manuscripts of that period, and whose degradations demand an own evaluation. The study object is part of the collection entitled "Presidentes da Província" (Presidents of the Province) that is under the guard of the Arquivo Público Mineiro (State of Minas Gerais Archives). The period of production of papers, chosen for this study, it embraces those produced from 1850 to 1889, for being that a transition time among the rag papers, paper predecessor of superior quality, and the one that would come dominate to the market, the papers produced by wood.

Starting from a previous knowledge of factors of interference in the permanence of the paper, experiments were accomplished to show own characteristics of the material and the treatment to which the paste was submitted, presence of components as lignin and nature of additive as glues. And, also, physical research as tensile strength, bursting strength , and water absorption – Cobb method.

The results indicate that the characteristics of natural aging specific of each process of production of the paper should be considerate when the restoration procedures will be establish.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Papel de polpa química.....	19
Figura 2 – Foto de papiro	21
Figura 3 – Antiga manufatura de papéis na China	22
Figura 4 – Moinho de papel.....	24
Figura 5 – Johannes Gutenberg.....	24
Figura 6 – René de Réaumur	25
Figura 7 – Réaumur observa vespas	25
Figura 8 – Keller	26
Figura 9 – Scheele	26
Figura 10 – Fábrica de Orianda.....	30
Figura 11 – Barão de Capanema	30
Figura 12 – Carta de 1799	31
Figura 13 – Lista de 1799.....	32
Figura 14 – <i>araucaria angustifolia</i>	35
Figura 15 – <i>eucalyptus grandis</i>	35
Figura 16 – Anselme Payen	36
Figura 17 – Fórmula empírica da celulose	36
Figura 18 – Corte transversal da celulose.....	36
Figura 19 – Molécula de glicose.....	37
Figura 20 – Fibras têxteis principais.....	37
Figura 21 – Fibras de madeiras.....	38
Figura 22 – Auto fluorescência de tecido lignificado	43
Figura 23 – Acervo Presidentes da Província	53
Figura 24 – Dispersões – pasta mecânica	103
Figura 25 – Dispersões – polpa química.....	104
Figura 26 – Dispersões – papel de trapo	105
Figura 27 - Espessímetro	111
Gráfico 1 – Tratamentos de polpa química	96
Gráfico 2 – Pesquisa de cola aplicada – pasta mecânica	106
Gráfico 3 – Pesquisa de cola aplicada – polpa química	108

Gráfico 4 – Padrões de degradação – pasta mecânica.....	115
Gráfico 5 – Padrões de degradação – polpa química	116
Gráfico 6 – Celulose degradada – pasta mecânica.....	117
Gráfico 7 – Celulose degradação – pasta química.....	119
Quadro 1 – Características das amostras	57
Quadro 2 – Amostras selecionadas para ensaios físicos.....	70
Quadro 3 – Ensaios com corante Graff “C” – resultados esperados.....	75
Quadro 4 – Ensaios com reativo de Herzberg.....	77
Quadro 5 – Características das fibras de madeira (padrão).....	80
Quadro 6 – Resultados das amostras submetidas à pesquisa de cola	81
Quadro 7 – Amostras reveladas como pasta mecânica	94
Quadro 8 – Amostras reveladas como polpa química.....	95
Quadro 9 – Pasta mecânica submetida à solução de floroglucina	97
Quadro 10 – Polpa química submetida à solução de floroglucina.....	98
Quadro 11 – Pasta mecânica submetida ao corante de Herzberg	100
Quadro 12 – Polpa química submetida ao corante de Herzberg	101
Quadro 13 – Pesquisa de cola – pasta mecânica	105
Quadro 14 – Pesquisa de cola – polpa química	107
Quadro 15 – Corante Eriocromocianina – pasta mecânica	109
Quadro 16 – Corante Eriocromocianina – polpa química	110
Quadro 17 – Padrões de degradação – amostras de pasta mecânica.....	114
Quadro 18 – Padrões de degradação – amostras de polpa química	115
Quadro 19 – Reativo de Tollens – pasta mecânica.....	117
Quadro 20 – Reativo de Tollens – polpa química.....	118
Quadro 21 – pH – pasta mecânica.....	120
Quadro 22 – pH – polpa química.....	120
Quadro 23 – pH – papel de trapo.....	121
Quadro 24 – pH – papel contemporâneo – <i>off set</i>	121

LISTA DE TABELAS

1 – Características métricas das amostras de pasta mecânica.....	112
2 – Características métricas das amostras de pasta química.....	112
3 – Características métricas da amostra de trapo	113
4 – Características métricas do papel contemporâneo – <i>off set</i>	113
5 – Resultados – ensaios físicos e respectivos resultados	124

LISTA DE ABREVIATURAS

– *Number*

µm – milimicra

a.C. – Antes de Cristo

Ag⁺ – Íon prata

AgNO₃ – Nitrato de prata

Al⁺³ – Íon alumínio

AlCl₃ – Cloreto de alumínio

AlCl₃.6H₂O – Alumínio hexahidratado

APM – Arquivo Público Mineiro

CaCl₂ – Cloreto de cálcio

Ca(HCO₃)₂ – Bicarbonato de cálcio

Ca(HSO₃)₂ – Bissulfito de cálcio

CECOR – Centro de Conservação e Restauração de Bens Móveis

CECOTEG – Centro de Comunicação, Design e Tecnologia Gráfica

CH₃OH – Metanol

COLTEC – Colégio Técnico – UFMG

C₂₃H₁₅Na₃O₉S – Corante eriocromocianina

D. – Dom / Dona

Dor. / Dr. – Doutor

Exa. – Excelência

Exmo. – Excelentíssimo

FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos

H₂SO₃ – Ácido sulfuroso

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

H⁺ – Íon Hidrogênio

HCl – Ácido clorídrico

I₂ – Iodo

Illmo. – Ilustríssimo (grafia de época)

Inc. – *Incorporation*

ISO – International Organization for Standardization

$KAl(SO_4)_2$ – Sulfato de alumínio e potássio (alúmen)

KI – Iodeto de potássio

kPa – Quilopascal

MNBA – Museu Nacional de Belas Artes

N – Newton

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – Tetraborato de sódio (bórax)

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – Sulfato de Sódio

Na_2S – Sulfeto de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NH_4OH – Hidróxido de amônio

HNO_3 – Ácido nítrico

NBR – Norma Brasileira

NM – Norma Mercosul

O_3 – Ozônio

OH^- – íon hidroxila

pH – Potencial hidrogeniônico

pp – Presidentes da Província

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

Snr. – Senhor

SO_2 – Dióxido de enxofre

UR – Umidade Relativa do Ar

UV – Ultravioleta

V. – Vossa

$ZnCl_2$ – Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1	Introdução	15
2	Revisão Bibliográfica	17
3	Papel	19
3.1	Breve histórico do papel	21
3.2	Produção de papel no Brasil antes do século XX.....	28
3.3	Características do papel.....	34
3.3.1	Características Físicas	34
3.3.2	Características Químicas	36
3.4	Tipos de fibras de celulose	37
3.5	Tipos de polpa de celulose usados na fabricação do papel.....	39
3.6	Compostos não-celulósicos	41
3.6.1	Hemiceluloses	41
3.6.2	Lignina	42
4	Degradações do papel	44
4.1	Características do Envelhecimento Natural	45
4.2	Fatores intrínsecos de degradação.....	45
4.3	Fatores extrínsecos de degradação.....	47
5	Introdução aos materiais utilizados	52
5.1	Descrição dos suportes testados	52
5.1.1	Do acervo escolhido como objeto de estudo	53
5.1.2	Metodologia de identificação das amostras.....	56
5.1.3	Critérios para seleção das amostras	57
6	Parte experimental	71
6.1	Exames	71
6.1.1	Exame de pasta.....	72
6.1.1.1	Corante Graff "C"	73
6.1.1.2	Pesquisa de lignina.....	75
6.1.1.3	Dispersões.....	78
6.1.1.4	Pesquisa de cola aplicada	81
6.1.1.5	Pesquisa de alúmen	81
6.1.2	Exame métrico	82
6.1.3	Exame óptico	82
6.2	Ensaio relacionados ao envelhecimento	83
6.2.1	Identificação do grau de alteração da celulose	83
6.2.2	pH	85
6.2.3	Testes de envelhecimento acelerado	87
6.3	Ensaio físicos para papéis	90
6.3.1	Resistência a Tração e ao Alongamento	91
6.3.2	Arrebentamento.....	92

6.3.3	Capacidade de absorção de água.....	93
7	Resultados.....	94
7.1	Exame de pasta.....	94
7.2	Exame métrico.....	111
7.3	Exame óptico.....	113
7.4	Ensaio relacionados ao envelhecimento.....	116
7.5	Ensaio físicos para papéis.....	122
8	Discussões.....	125
9	Conclusões.....	127
	Referências Bibliográficas.....	128
	Glossário.....	133
	Anexos.....	139

1 INTRODUÇÃO

A preocupação do homem com a preservação daquilo que está documentado em papel tem se intensificado ao longo do tempo, motivado pelo crescente conhecimento a respeito da degradação deste suporte e a conseqüente conquista de novas maneiras de se fazer o papel¹. A não-perenidade do papel vem, neste contexto, justificar a busca de aprofundamento de nosso conhecimento, especificamente sobre os processos de degradação de seus materiais constitutivos e suas conseqüentes interações. Este estudo traz uma análise entre os tipos de papel ácido para impressão de documentos, utilizados a partir de 1850, data a partir da qual chega ao mercado o papel de madeira em substituição ao papel produzido através de trapos de algodão, linho e outras fibras têxteis. Foram escolhidos documentos impressos entre o acervo do Arquivo Público Mineiro, para que o estudo de papel ácido não fosse influenciado por produtos resultantes da degradação de outros materiais como, por exemplo, as tintas utilizadas em manuscritos, especialmente a tinta ferrogálica.

Através de observações das alterações estéticas e estruturais ocorridas no papel, espera-se contribuir com os estudos relacionados à conservação e restauração de obras sobre papéis, sejam elas, livros, documentos ou obras de arte, trazendo um maior conhecimento a respeito dos constituintes do papel produzido nessa época e que são capazes de potencializar seu envelhecimento.

A evolução de estudos voltados para a área de conservação e restauração reside, principalmente, no fato de que sem a compreensão, a nível científico, dos processos

¹ SILVA; D'ALMEIDA, 2005

que caracterizam a degradação dos materiais constitutivos de uma obra de valor histórico, a preservação do patrimônio cultural torna-se difícil. A memória e uma importante parte de nossa cultura estão representadas, não só por documentos e livros, mas também por obras de arte sobre papel.

Nas atividades institucionais relacionadas à conservação, constata-se como é importante a disponibilidade de dados confiáveis sobre o acervo, seja ele pequeno, médio ou grande. Na maioria dos casos, o tamanho das coleções é grande o suficiente para impedir um exame totalizante, portanto, faz-se necessário trabalhar com amostragens. Considerando que foi analisada apenas uma parte do acervo, espera-se que esta parte possa refletir um resultado aproximado se fosse investigada, minuciosamente, a coleção inteira.

O objeto de estudo faz parte da coleção intitulada "Presidentes da Província" que está sob a guarda do APM, e está organizada em dezessete caixas de documentos impressos sobre papel ácido, em sua maioria.

O total de caixas contém uma grande quantidade de documentos em variados graus de acidificação, além de outros problemas de degradação física e biológica. Possui ainda, documentos impressos sobre papel de trapo que embora tenham constituição diferente em sua matéria prima e processamento, foram usados como comparativos em alguns ensaios, por terem permanecido junto aos papéis ácidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conservação (...) inclui todas as medidas tomadas e todos os estudos feitos com o propósito de reabilitar trabalhos danificados ou deteriorados e preservar ou manter trabalhos de arte nas condições apropriadas. O termo “restauração” refere-se somente a reposição de partes que estejam faltando, imitando o original pelo uso de tinta ou construindo fragmentos perdidos (...). A competência na conservação não é inteiramente uma questão de conhecimento artístico e químico, aos materiais e métodos, etc. este conhecimento é necessário, mas sua aplicação bem-sucedida é um resultado de perícia especializada e discernimento desenvolvido através da experiência. Além de dominar os aspectos estritamente técnicos da profissão, o conservador deve conhecer a natureza (...) da obra com a qual está envolvido, talvez a consideração mais importante seja a atitude do restaurador em relação ao trabalho (...) (MAYER, 2002, p. 545).

No decorrer do desenvolvimento desta pesquisa, cujo objetivo foi realizar um estudo dos papéis ácidos utilizados como documentos na segunda metade do século XIX, percebeu-se a importância na identificação dos processos de produção – pasta mecânica ou polpa química – entre esses papéis, antes de procedimentos de restauração, por tratarem-se de material muito fragilizado pelo tempo e por seus próprios constituintes.

De fato, ao longo do desenvolvimento de pesquisas em conservação e restauração de obras sobre papel, diversas substâncias e compostos químicos já foram utilizados com os mais variados propósitos, como por exemplo, produtos como Tetraborato de Sódio [Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)] que já foi amplamente empregado na desacidificação de documentos. No entanto, seu uso foi abandonado por ser apontado como catalisador de reações de degradação de grupos alcoólicos da celulose.

Esta característica incômoda levou a sua substituição pelo Hidróxido de Sódio [Soda Cáustica (NaOH)], pela conveniência de ser empregado no próprio processamento

da celulose, matéria-prima do papel. No entanto, o uso deste composto na desacidificação de papéis, pode quebrar ligações que unem as moléculas de glicose, que são as formadoras da celulose. Esta reação é observada apenas na desacidificação de papéis produzidos com polpa química branqueada. Não obstante, é possível utilizá-lo na desacidificação de papéis fabricados com pasta mecânica, que possui constituintes não celulósicos da madeira como a lignina. O NaOH contribui na extração desses constituintes, aumentando a alvura do papel tratado e melhorando sua resistência mecânica, possivelmente através do incremento das ligações interfibras por ligações de hidrogênio.²

Portanto, o uso de produtos como NaOH, um álcali forte, deve limitar-se a papéis de pasta mecânica, onde também atua na remoção de ligninas oxidadas. Em papéis de polpa química a desacidificação deve ser feita com álcalis fracos como o Bicarbonato de Cálcio $[Ca(HCO_3)_2]$, já que álcalis fortes podem quebrar as ligações que unem as moléculas de glicose, formadora da celulose, reação indesejável quando o objetivo é justamente preservar acervos em papel.

Como a desacidificação é uma das principais etapas nos trabalhos de restauração de papéis, justifica-se a identificação correta de pastas celulósicas, para que estes trabalhos sejam feitos de forma mais adequada, alcançando o seu propósito final, que é a preservação. O desenvolvimento de tratamentos que pudessem abarcar os vários tipos de papéis é, sem dúvida, uma tarefa impossível, devido à diversidade de problemas e variáveis envolvidas.

² SILVA; D'ALMEIDA. 2005

3 PAPEL

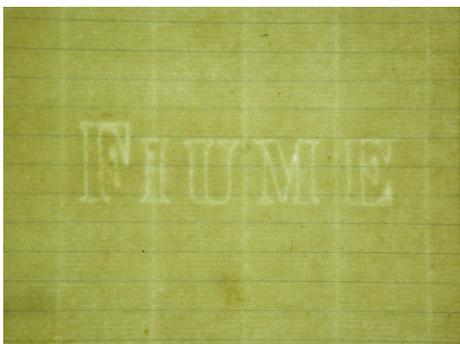


FIGURA 1 – Papel de polpa química com filigrana

Fonte: Foto do autor.

Segundo o dicionário Michaelis ³, o papel é um material constituído de uma pasta de fibras de celulose, cargas minerais e outros produtos. Folha fina, formada sobre uma tela a partir de uma suspensão aquosa de fibras de celulose. Pasta refinada de fibras vegetais, resinas e cargas, em forma de folhas ou de bobinas, utilizada para

imprimir, escrever, embalar, desenhar etc., classificada de acordo com o processo de fabricação, a natureza das fibras, o acabamento superficial e a destinação.

Para atender aos requisitos dos processos de impressão e de acabamento, o papel deve reunir uma série de propriedades, incluindo:

- Opacidade: qualidade de uma folha de papel para inibir a observação de caracteres de outra página ou folha. Com isso evita-se a interferência de leitura ou imagens, provocada pela visão de objetos que escritos na face oposta à face observada.
- Brancura: graduação em que o papel reflete a luz. É um dos atributos mais solicitados nos papéis para impressão e escrita. Na impressão, a brancura realça as cores, devido à luminosidade do fundo. A brancura do papel pode ser natural, ou seja, mantendo-se a cor natural das fibras, ou através de alvejantes ópticos, que se dá por um processo de depuração com

³ Dicionário Escolar – Português / Português. São Paulo: Melhoramentos. 2002

componentes químicos, que faz com que os papéis tornem-se fluorescentes quando expostos à luz ultravioleta.

- **Absorção:** propriedade do papel de absorver água ou fluidos da tinta durante o processo de impressão. Os materiais celulósicos, tais como o papel, também absorvem a água do ambiente quando existe um diferencial de umidade relativa.
- **Brilho:** grau com que a superfície de um papel reflete a luz incidente em raios paralelos, chamada de reflexão especular.
- **Resistência:** a permanência dos papéis depende principalmente da sua acidez, visto que esta causa a reversão de alvura (amarelecimento) e a degradação da celulose que compromete a resistência mecânica.

Cada uma dessas e de outras variáveis, dependem da composição fibrosa e de outros constituintes, e do método de acabamento aplicado durante ou após a fabricação.⁴ Não importa se o papel é antigo ou contemporâneo, estas propriedades sempre foram buscadas, pois elas concedem as características necessárias ao uso do papel. Os parâmetros para controle destas propriedades, tão comum na indústria papeleira atual, provavelmente começaram a ser desenvolvidos desde quando o papel começou a tornar-se o suporte de impressão preferido, substituindo o pergaminho e outros suportes menos práticos. A transição para o papel industrial produzido a partir da madeira, naturalmente iria fazer com que esses padrões de controle se desenvolvessem consideravelmente.

⁴ Disponível em: <http://www.internationalpaper.com.br/downloads/marketing/glossario>. Acesso em: 03 jul 2006.

3.1 Breve Histórico do Papel

O homem começou a registrar sua história por volta de 6000 a.C.. As primeiras tentativas de registrar as atividades humanas foram feitas através de entalhes em pedra⁵. O ato de se expressar impulsionou as civilizações pelos tempos de sua existência a desenvolver o hábito de desenhar, de pintar objetos ou de registrar sob símbolos seus feitos. Utilizava-se para esta prática o material advindo da natureza como cascas de árvores, folhas de plantas, ossos, pedras, parede rochosa e tudo o mais que pudesse servir de suporte. Com a evolução do raciocínio, seus desenhos e símbolos ficavam cada vez mais sofisticados. O homem, ser cada vez mais complexo, passou a desenvolver idéias que permitiram o crescente domínio das circunstâncias, que o levaram a criar novos suportes para demonstrar seu cotidiano. A história distingue o uso de diversos suportes manufaturados para o registro de acontecimentos, como tabletes de barro, tecidos de fibra vegetal, papiros, pergaminhos e, finalmente, o papel.

De todos os antecedentes do papel, dois merecem ser citados pela similaridade com que podiam ser manuseados:

1. O papiro que era preparado à base de tiras extraídas dos caules de uma planta da família das ciperáceas, *cyperus papyrus* abundantes às margens do rio Nilo, no Egito. A maioria dos exemplares conhecidos deste antecedente do papel,



FIGURA 2 – Ramo de *cyperus papyrus* e papiro já preparado.

Fonte: www.eca.usp.br.

⁵ Disponível em: www.radiobras.gov.br/ct/. Acesso em 14 ago 2006.

foi produzida entre os anos 2500 e 2000 a.C., no entanto, os espécimes mais antigos de papiro, encontrados em túmulos egípcios, datam cerca de 3500 a.C.. As tiras eram posicionadas em ângulos retos, molhadas, marteladas e coladas. Sua técnica de preparação permanece ainda sem uma descrição fidedigna, apesar da descrição oferecida pelo naturalista romano Plínio, O Velho, que viveu entre os anos 23 e 79. Entretanto, sabe-se que o uso do papiro continuou até meados do século IX.⁶ Embora a palavra papel seja derivada de *papyrus*, são produtos completamente diferentes.

2. O pergaminho é produzido a partir da pele esticada e curtida de ovelhas ou cabras, servindo, após este tratamento, como suporte para a escrita. Seu uso vem desde o ano 170 a.C., embora existam registros de uso de pergaminhos rudimentares desde o ano 2000 a.C.⁷. O nome deriva da cidade onde, acredita-se, foi fabricado pela primeira vez, Pérgamo, na atual Turquia. Foi largamente utilizado na antiguidade ocidental, em especial na Idade Média, até a difusão do uso do papel.



FIGURA 3 – Manufatura de papéis na China.

Fonte: www.celuloseonline.com.br

O papel é o suporte mais comum dos documentos e livros conservados em arquivos e bibliotecas. Teve sua origem na China, local em que seu uso estendeu-se até os confins do império. Entra na Europa via Espanha, após o conhecimento de sua técnica pelos povos árabes. Era produzido, principalmente, com restos de tecidos de origem vegetal, como linho, algodão e cânhamo e, ainda,

com fibras de origem animal, como a seda. A fabricação desse tipo de papel

⁶ Celulose e Papel, vol. 1, 1988, p. 2.

⁷ idem

persiste até meados do século XIX.

O papel tem uma história das mais notáveis. Atribui-se a T'sai Lun, oficial da corte imperial chinesa a invenção do papel como o conhecemos, no ano 105 de nossa era. Por meio, inicialmente da polpação de velhas redes de pesca e de trapos e, mais tarde, usando fibras vegetais, ele produziu uma substância feita de fibras como da casca da amoreira, umedecendo e batendo a mistura até obter uma solução homogênea.⁸ A seguir, usando uma peneira e secando ao sol a fina camada ali depositada, obteve uma folha de papel. A confecção do papel artesanal utilizava-se das fibras vegetais cozidas, depois batidas e esmagadas. A pasta obtida pela dispersão das fibras é depurada e a folha, formada sobre uma peneira feita de juncos delgados unidos entre si por seda ou crina, é fixada sobre uma armação de madeira, que é submersa em uma tina que contém essa dispersão. E após, secava-se pendurada ou comprimida entre placas de material poroso. Os espécimes que chegaram aos nossos dias provam que o papel feito pelos antigos chineses era de alta qualidade, permitindo compará-lo aos melhores papéis feitos atualmente.

A manufatura do papel foi um segredo chinês por mais de seis séculos. A partir da captura, no ano de 751, de alguns artesãos chineses por muçulmanos em Samarcanda, cidade que fica no atual Uzbequistão, a técnica de fabricação de papel chega a Bagdá, no Iraque, e Damasco, na Síria, pondo fim ao monopólio chinês na produção do papel. Nesse momento, a difusão dos conhecimentos sobre a manufatura do papel segue pela costa norte da África pelas mãos dos povos muçulmanos. Com a expansão desses povos, a arte da manufatura do papel chega à Europa através da Península Ibérica. Data de 1094 a primeira fábrica de papel em solo europeu, na cidade de Xativa, Espanha.

⁸ TOCHETTO *et al.*, 1995, p. 607

Por volta de 1150, é montada uma fábrica na cidade de Fabriano, Itália. A partir daí, a arte de produzir papel começa a disseminar pela Europa. Chega à França em 1189, à Alemanha em 1291, à Inglaterra em 1330.



FIGURA 4 – Moinho de papel em Nurenberg. Cerca de 1390.

Fonte: do livro de MARTINS, *A palavra escrita*.

Curiosamente, a idéia de fazer papel a partir de fibras de madeira perdeu-se em algum lugar do trajeto, pois o algodão e os trapos de linho transformaram-se na principal matéria-prima utilizada até o século XIX.

Com o desenvolvimento da imprensa, por volta de 1440 a partir de seu uso por Johannes Gutenberg (1397 – 1468),

o papel passou a ter um maior destaque em todos os meios sociais, impondo-se como um produto indispensável para a disseminação da cultura. A partir desse evento, a produção cultural acelerou seu crescimento e, como consequência, a divulgação ampliou-se. E com essa divulgação, aumentou, também, o número de pessoas letradas e intelectualizadas. Diante desse crescimento ininterrupto, foram muitas as tentativas de encontrar uma matéria-prima que substituísse satisfatoriamente

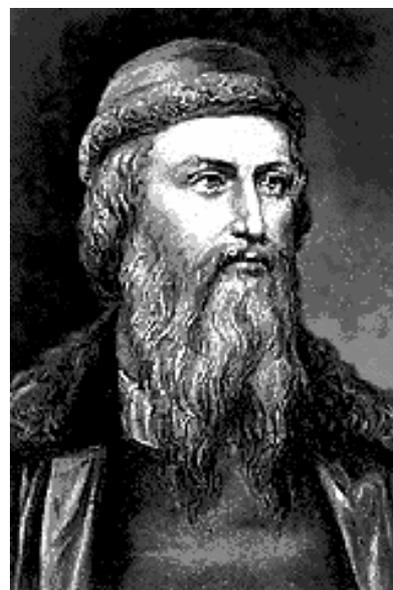


FIGURA 5 – Gutenberg.

Fonte: www.noticianainternet.blogspot.com.br

os restos de tecidos, que se tornavam cada vez mais raros e caros, na produção do papel, com o agravante de que, na ausência de um método viável de branqueamento, o papel branco só podia ser obtido a partir de trapos brancos.

Já em 1719, o entomologista francês René de Réaumur (1683 – 1757) sugere o uso da madeira como matéria-prima para a fabricação de papel ao observar que as vespas mastigavam madeira podre e empregavam a pasta resultante para produzir uma substância semelhante ao papel na confecção de seus ninhos.



FIGURA 6 – René-Antoine Ferchault de Réaumur.

Fonte: www.nndb.com.

A busca por matérias-primas alternativas ao trapo era necessária, pois a revolução industrial na metade do século XVIII, além de todas as inovações que trouxe, também contribuiu para um maior interesse pelo papel e isto fez com que houvesse um grande aumento da demanda, incrementando os meios de comunicação, através de notícias via jornais, livros escolares e obras literárias.⁹ Além disso, a forte concorrência da indústria têxtil dificultava e encarecia a principal matéria-prima usada na época: trapos



FIGURA 7 – Réaumur observa vespas construindo seu ninho.

Fonte: www.griffenmill.com.

de algodão e linho. Se a contínua escassez de matéria-prima proporcionava a inovação, a crescente demanda exigia processos mais eficientes.

Em 1840, o alemão Friedrich Gottlob Keller (1816 – 1895), lendo a obra de Réaumur, desenvolveu um processo de moagem de madeira através do qual seria possível reduzi-la a fibras.

⁹ Celulose e Papel, vol. 1, 1988, p. 4.



FIGURA 8 – Friedrich Gottlob Keller.
Fonte: cerig.efpg.inpg.fr/histoire-metiers.

Com a introdução do processo de produção de papel de pasta mecânica a partir da madeira, desenvolvido por Keller, houve um barateamento do produto, não tendo, porém, uma aceitação plena, devido à sua cor escura e fragilidade.

Com a descoberta do cloro, pelo químico sueco Karl Wilhelm Scheele (1742 – 1786) em meados do século XVIII, ampliou-se o círculo das matérias-primas possíveis, incluindo as



FIGURA 9 – Karl Wilhelm Scheele.
Fonte: www.geocities.com/zabavniprirodninauki

coloridas, que até então tinham sido deixadas de lado.

O efeito deteriorador, exercido pelos novos agentes sobre o material, motivou estudos sistemáticos do processo de branqueamento, levando à criação de modos e condições que minimizariam o eventual dano causado ao material.

O branqueamento possibilitava a obtenção de pasta clara para a produção de papel também claro, mas seu preço era alto, devido aos custos materiais e operacionais, além de, invariavelmente, causar

degradação na fibra. Assim, até o desenvolvimento posterior de proporções equilibradas das substâncias envolvidas no processo de branqueamento, o uso da madeira como matéria-prima não teve boa aceitação, afinal o mercado exigia um papel que fosse mais econômico em sua produção para que seu uso pudesse ampliar-se, mas que tivesse qualidade também.

A madeira, especialmente aquela proveniente de pinheiros (madeira mole), por

possuir fibras mais longas e a dos eucaliptos (madeira dura), por ser de fácil obtenção e ser relativamente resistente apesar de curta, é a matéria-prima principal na fabricação do papel a partir da segunda metade do século XIX. Para que as fibras possam ser usadas na fabricação de papel, algumas propriedades são necessárias na matéria-prima escolhida, como alto conteúdo de celulose, baixo custo e fácil obtenção.

Para transformar madeira em papel, as fibras devem ser separadas. Para isso existem alguns processos para a obtenção da polpa, entre eles, dois foram considerados nesta pesquisa: o processo mecânico e o químico, a partir dos quais foi produzida a maior parte dos papéis utilizados como documentos no período de produção estudado.

No processo mecânico, a pasta que dará origem às folhas de papel, é obtida através da prensagem dos cavacos contra pedras de moer na presença de água. Esses processos basicamente trituram a madeira, desagregando e reduzindo-a a fibras, sem, no entanto, retirar compostos não celulósicos como lignina e hemiceluloses, produzindo uma pasta de baixa qualidade, com fibras curtas que formarão papéis amarelados. Atualmente este ato de desfibrar é finalizado na presença de vapor e o produto é chamado de pasta termomecânica. Quando são utilizados reagentes químicos, o produto gerado é chamado de pasta quimiotermodomecânica.

O principal processo químico utilizado atualmente pela indústria papelreira é conhecido como “Processo Kraft”, palavra da língua alemã que quer dizer forte.

Nesta técnica, compostos químicos como,

- NaOH: possui a propriedade de amolecer e desagregar as fibras de celulose.
- Sulfeto de sódio (Na_2S): Composto químico que constitui o principal ingrediente no processo sulfato de obtenção de polpa química para a

fabricação do papel. É formado na caldeira de recuperação no processo sulfato, pela redução, em presença de carbono, do sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Forma com o NaOH a lixívia branca ou licor de cozimento do processo sulfato.

são acrescentados aos cavacos de madeira que são submetidos a um cozimento para que haja a desagregação das fibras a alta pressão em imensos vasos de pressão chamados digestores. A ação combinada das substâncias químicas e o calor dissolve grande parte da lignina e separa as fibras.

3.2 Produção de Papel no Brasil Antes do Século XX

Tão logo Dom João VI (1767 – 1826) e sua comitiva tenham vindo para o Brasil, em 1808, houve tentativas de se produzir papel em nosso país. É o que se conclui de um documento, datado de 22 de novembro de 1809, pertencente ao arquivo do Conde d'Eu (1842 – 1922), e que se encontra sob a guarda do Museu Imperial na cidade de Petrópolis, em que Frei José Mariano da Conceição Velozo (1742 – 1811) oficia ao Ministro da Guerra e dos Negócios Estrangeiros, D. Rodrigo Domingos de Souza Coutinho Teixeira de Andrade Barbosa, o Conde de Linhares (1745 – 1812)¹⁰, nos seguintes termos:

“Querendo aproveitar-se da ocasião do portador e antecipar minha notícia, que julgo será a V. Excia. agradável, lhe remeto uma amostra do papel, bem que não alvejado, feito em primeira experiência, da nossa embira. Prosseguir-se-á a procurarmos outros gêneros de plantas filamentosas as mesmas tentativas. A segunda que já está em obra se dará alvo, e em conclusão pode V. Excia. contar com esta fábrica.”

¹⁰ A rainha de Portugal, D. Maria I (1734 – 1816), determinava através de uma longa *memória* que pesquisas fossem realizadas com o fim de se "promover a agricultura". E naquele mesmo ano através de uma outra ordem de Sua Majestade: pesquisas deveriam ser realizadas com várias madeiras nativas para saber quais delas poderiam ser utilizadas na fabricação de papel, ficando o Conde de Linhares, poderoso ministro do governo português, encarregado de delegar funções para se obter estas informações. Fonte: www.fotoplus.com/dph.

Junto ao ofício, encontra-se a amostra citada, com a seguinte indicação:

“O primeiro papel, que se fez no Rio de Janeiro, em 16 de novembro de 1809.”

Não são conhecidas as providências tomadas pelo Conde de Linhares relativas a esse empreendimento. De qualquer forma, os fatos políticos que tumultuavam a Europa, a invasão napoleônica e a morte do ministro em 1812, não permitiriam que as experiências e estudos do grande botânico Frei Velozo¹¹ fossem levadas adiante, mesmo que pelas mãos de outras pessoas.¹²

Não obstante, a produção industrial de papel no Brasil, tem início entre 1810 e 1811, na cidade do Rio de Janeiro pelas mãos dos empresários portugueses Henrique Nunes Cardoso e Joaquim José da Silva que se transferiram para a colônia que acabara de virar metrópole devido a transferência da Família Real Portuguesa. Não foi encontrada qualquer notícia a respeito da evolução desta fábrica de papel e seu posterior fechamento.

Em 1837, já com o Brasil independente, outra fábrica é fundada, também, no Rio de Janeiro, montada por André Gaillard, e logo em seguida, em 1841, o escultor e gravador que fez parte da Missão Artística Francesa de 1816, Zeferino Ferrez (1797 – 1851) inaugura sua fábrica na freguesia do Engenho Velho.

¹¹ Duas obras notabilizaram Frei José Mariano da Conceição Velozo como grande homem que foi: os onze anos de estudo de flora brasileira da Serra do Mar, que deram origem a importante obra “Flora Fluminense”, com descrições e desenhos de grande quantidade de plantas da província do Rio de Janeiro, hoje considerada obra rara. E as experiências de fabricação de papel de embira, o primeiro feito no Brasil. Fonte: www.tiradentes.mg.gov.br/f_veloso.html.

¹² MOTTA, SALGADO, 1971. pp. 43, 44

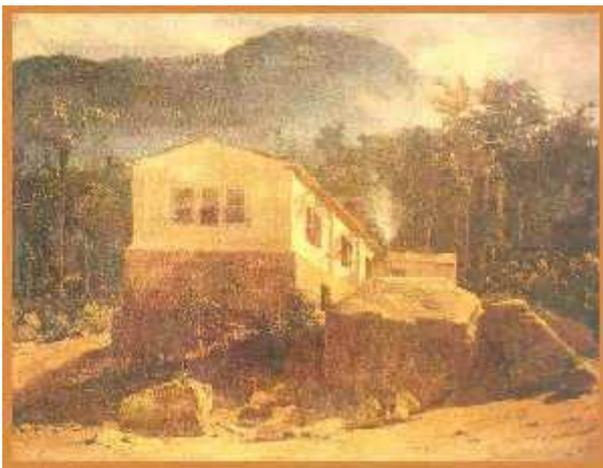


FIGURA 10 – Fábrica de Orianda, no meio da Serra.

Fonte: Quadro do artista Agostinho José da Motta. Acervo MNBA

O governo imperial procurou ajudar estes produtores de papel concedendo-lhes o direito de exploração de quatro loterias, duas para cada um dos fabricantes de papel. A loteria era uma forma de obtenção de fundos garantida pelo tesouro,.

Em 1852, em meio a serra na região de Petrópolis, província do Rio de Janeiro,

foi construída por Guilherme Schüch, o Barão de Capanema (1824 – 1908), a Fábrica de Orianda. Sua produção atingiu um excepcional índice de perfeição técnica fazendo com que várias editoras de jornais, nela se abastecessem, assim como o Tesouro Nacional, que utilizou “papel selado” (papel que tinha uma marca, como marca d’água, e que servia para diversos documentos oficiais) de sua fabricação.

A Fábrica de Orianda passou por graves dificuldades e, em mais de uma ocasião, foi socorrida pelo governo imperial. A irregularidade no fornecimento da matéria-prima, devido a falta, no Brasil, da atividade organizada do trapeiro, obrigava o Barão de Capanema a importar trapos de linho e algodão da Europa, o que, naturalmente encarecia o produto que não conseguia competir com o papel produzido fora do país. Outro golpe sofrido pela fábrica foi causado por uma epidemia de peste bubônica ocorrida em 1855 e que

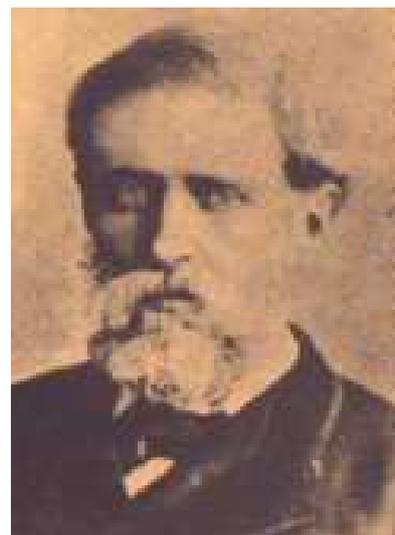


FIGURA 11 – Guilherme Schüch, Barão de Capanema.

Fonte: paginas.terra.com.br/educacao.

atingiu todo seu operariado. Não obstante as dificuldades permanentes ou ocasionais, a Fábrica de Orianda contiuiu a produzir papeis até 1874, quando foi decretada sua falência.

Na região de Minas Gerais também houve quem se ocupasse de encontrar plantas nativas que fossem adequadas à produção de papéis. As FIG. 12 e 13, reproduzem documentos que indicam essa busca.

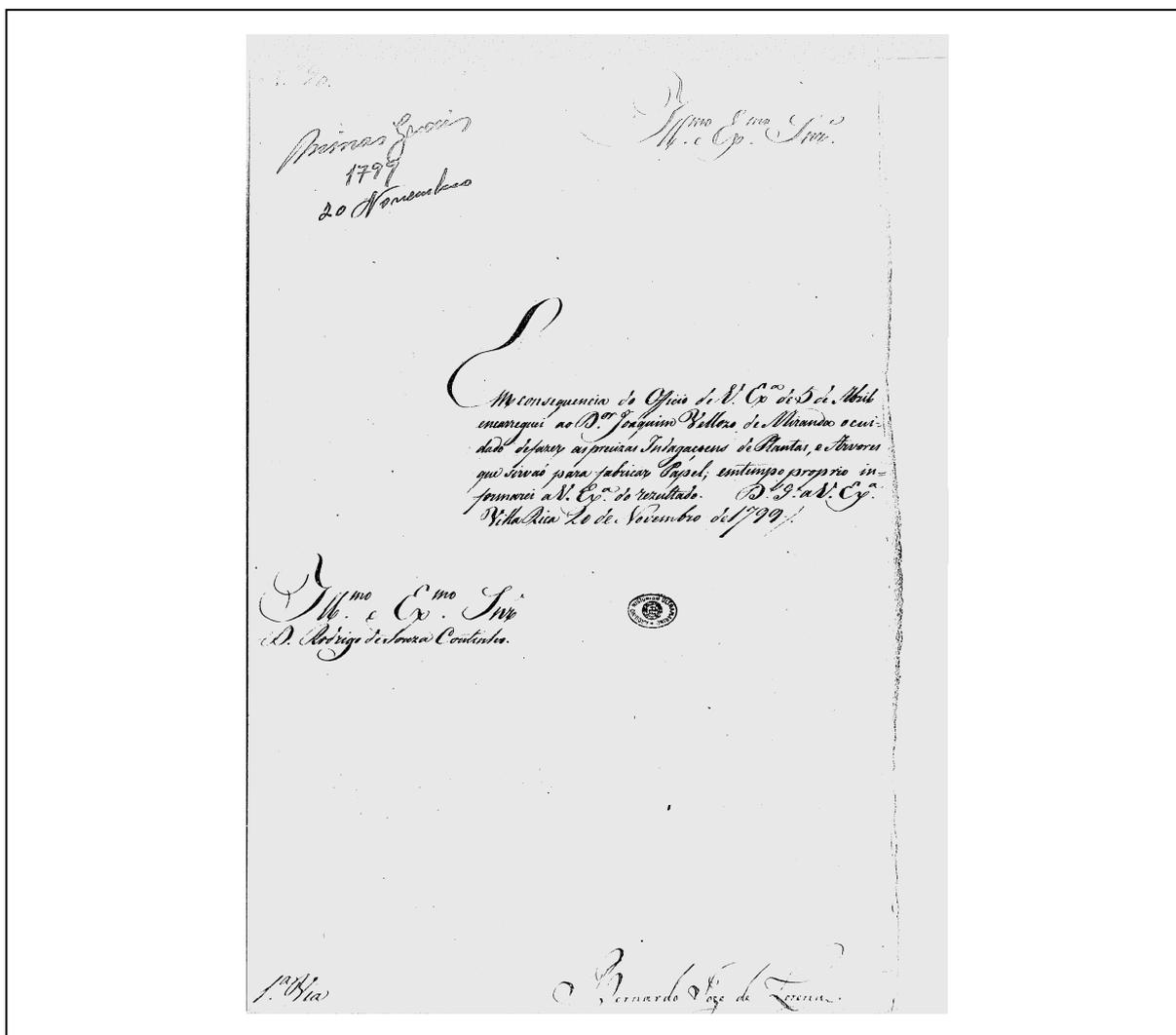


FIGURA 12 - Carta de Bernardo José de Lorena (1756? – 1818?), governador das Minas, para D. Rodrigo de Sousa Coutinho (Conde de Linhares), informando que, em consequência, de 1799, abril, 5, encarregou o Dr. Joaquim Vellozo de Miranda, professor da Universidade de Coimbra, do exame de plantas e de árvores próprias para o fabrico de papel.

Fonte: Acervo do Arquivo Histórico Ultramarino, 1799.

Transcrição:

Embiras e lascas de paos macerados, para as experiencias do papel; que gastarão onde para novos meios se aprontarem no estado em que se achão.

1. *Guaxiuma branca*
2. *Guaxiuma ordinaria (a)*
3. *Embira branca*
4. *Ditta vermelha*
5. *Paina de embiruçu vermelho*
6. *Gameleira*

Ficão em os boxes de maceração por se acharem ainda muito rijas e intratáveis, as seguintes.

7. *Baçoura grande de folha ruiva*
8. *Carrapixo*
9. *Iraticu*
10. *Jiquitiba*
11. *Pindaíba preta*
12. *Ditta vermelha*
13. *Embirçu branco*
14. *Ditto vermelho*
15. *Baçoura grande*
16. *Embauba*
17. *Pitta*
18. *Arco de pipa*

(“) Quando procurava em lavagens repetidas branquear e aprontar esta lasca tentei consegui-lo fazendo a ferver em agoa mãe de salitre, e então tinha entre (?) porém foi tal a adherencia de principio extractivo e matéria collorante, de que abunda a mesma agoa mãe, que não obstante fazes ao depois ferver por vezes a ditta lasca, ou em agoa pura, ou ajuntando-lhe cinza nunca pude reduzila a cor, que d’antes tinha, e tem a primeira espécie de Guaxiuma, e porque me não parece desprezível esta observação assim a invio.

Dor. Joaquim Vellozo de Miranda

Da mesma forma, não foi possível precisar se tal pesquisa teve aplicação na manufatura de papéis no Brasil ou em outros lugares.

Após estas primeiras investidas de implementar a indústria papelreira no Brasil,

modernamente, temos nossa primeira fábrica capaz de sobreviver, instalada em Salto do Itu em São Paulo no ano de 1906¹³

Devido às dificuldades de obtenção de matéria-prima (trapos), as primeiras fábricas instaladas no país provavelmente tiveram vida curta, com exceção daquela instalada pelo Barão de Capanema que produziu papéis especiais por 22 anos, é de se acreditar que a maior parte do papel consumido na redação de documentos durante a segunda metade do século XIX fosse importada.

3.3 Características do Papel

3.3.1 Características Físicas

O papel é formado pelo entrelaçamento de fibras de celulose juntamente com outros materiais, como compostos químicos adicionados, os quais conferirão propriedades especiais que resultarão em papéis de qualidades distintas e usos variados. A qualidade do papel depende diretamente do tipo e do conteúdo de celulose; o algodão constitui a forma mais pura da celulose e, portanto, é empregado na produção dos melhores papéis. Na madeira, o comprimento e a forma das fibras variam conforme o tipo, resultando em papéis com diferentes características. Existem duas classes de madeiras que são utilizadas para fabricação de papel e são conhecidas por madeiras moles e madeiras duras.

¹³ MARTINS, 2002. p. 124



FIGURA 14 - *araucaria angustifolia*

Fonte: www.cataratasdoiguacu.com.br

Madeiras moles são derivadas de árvores coníferas como pinus ou araucária, esta última nativa do Brasil. A celulose obtida dessa classe de madeira é de fibras longas (cerca de 3 mm) utilizada na fabricação de certos tipos de papéis que requerem menores quantidades de aditivos na colagem interna, produzindo papéis mais absorventes ou papéis com características especiais que o tornam mais resistentes.

Já as madeiras duras são derivadas de árvores folhosas, classe *angiospermae*. Produzem fibras curtas (cerca de 1 mm), utilizadas comumente na fabricação de papéis de imprimir e de escrever. Esta característica requer na produção do papel maiores acréscimos de aditivos se for desejado que o mesmo tenha uma superfície apropriada para impressão, ou seja, para a ancoragem da tinta. No Brasil, o eucalipto é a madeira dura mais usada para fabricação de celulose.



FIGURA 15 - *eucalyptus grandis*

Fonte: www.answers.com/topic.

Não obstante, é importante salientar que, o desenvolvimento da indústria papeleira permite a produção de papéis a partir de madeiras duras ou moles, com características que podem ser melhoradas durante o processo de refino.

3.3.2 Características Químicas

A celulose é um polímero natural, presente na estrutura das paredes das células de plantas tendo sido assim notada pela primeira vez em 1838 pelo químico francês Anselme Payen (1795 – 1891) após tratar a madeira com ácido nítrico (HNO_3) concentrado, isolando um material fibroso ao qual deu esse nome.

Suas moléculas, que têm longas cadeias de moléculas de glicose, os polissacarídeos, não são solúveis em água, diferentemente da maioria dos outros carboidratos. A celulose é um polímero de cadeia longa de peso molecular variável. (FIG 17)

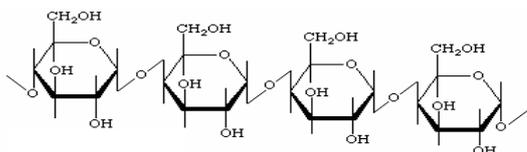


FIGURA 17 - celulose
Fonte: z.about.com/d/biology/1/0/z/3/celulose.gif

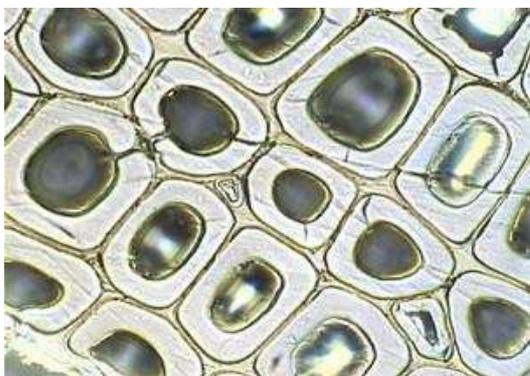


FIGURA 18 – Corte transversal de fibras de celulose (madeira).
Fonte: www.dfisica.ubi.pt



FIGURA 16 – Anselme Payen.
Fonte: www.allposters.com/-sp/Anselme-Payen-French-Chemist-Posters

Essas moléculas de celulose tendem a uma configuração paralela, formando microfibras duras que são envolvidas por lignina FIG 18, para maior força.

Em geral, a celulose representa cerca de 40 – 45% em peso de uma árvore. O restante corresponde à hemiceluloses e lignina. Na estrutura da celulose, o monômero é a molécula da glicose (FIG. 19).

O número de unidades básicas presentes na molécula do polímero determina o grau de

polimerização e, no caso da celulose, chega-se a estruturas com cerca de 3.000 unidades de glicose. Para uso comercial, a celulose é proveniente, principalmente, da madeira e de linteres de algodão, que são fibras muito curtas para serem aproveitadas pela indústria têxtil.

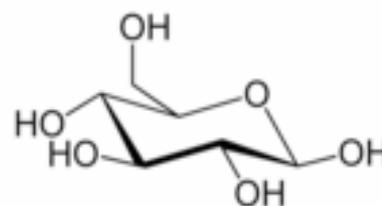


FIGURA 19 – Molécula de glicose.

3.4 Tipos de Fibras de Celulose

Fibras têxteis: são muito longas e apresentam um canal central estreito, chamado lúmen, São provenientes, sobretudo, do linho, do cânhamo ou do algodão, em pedaços que são desprezados pela indústria têxtil como retalho ou proveniente de trapo velho (FIG. 20).

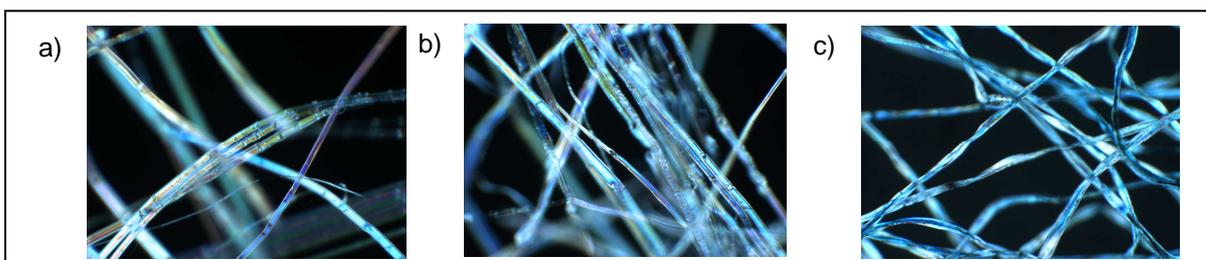


FIGURA 20 - a) Fibras de linho ampliada 100 x
b) Fibras de cânhamo ampliada 100 x
c) Fibras de algodão ampliada 100 x

Fonte: Reference set nº CF-7 commercial fibers, Cargille Laboratories Inc., lot # 1274.
Fotos: Selma Rocha

O algodão puro é formado por 99,8% de celulose. Outras fibras têxteis, como o cânhamo e o linho também possuem grande proporção desse polissacarídeo. Normalmente têm um comprimento médio de 2 a 5 mm e os papéis antigos que foram feitos a partir dessas fibras são comumente chamados de “papéis de trapo”.

Fibras de madeira: são provenientes de duas classes, chamadas industrialmente de madeiras moles e madeiras duras:

- Madeiras moles são provenientes das Gimnospermas. A classe mais importante é a das Coníferas, também designadas na literatura internacional como *softwoods*. São árvores típicas dos climas temperados e frios, embora existam algumas espécies tropicais. Na América do Sul é possível encontrar o pinheiro do Paraná (*araucaria angustifolia*). Situa-se no Brasil uma parte expressiva da zona de crescimento dessa espécie, englobando os estados do Paraná, de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul.

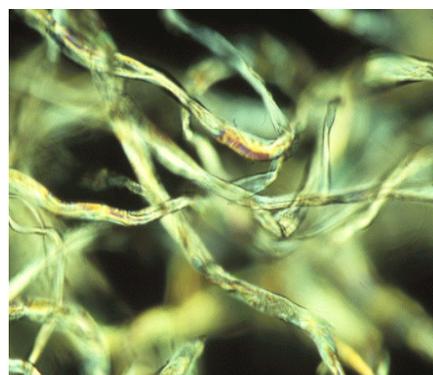


FIGURA 21 – Fibras de madeira.
Fonte: www.biomatnet.org/secure

- Madeiras duras são provenientes das Angiospermas, os mais organizados vegetais. Distinguem-se as dicotiledôneas, usualmente designadas na literatura internacional como *hardwoods*. Produzem árvores com folhas de diferentes formatos, renovadas periodicamente, e constituem a quase totalidade das espécies das florestas tropicais. No Brasil, diversos espécimes de dicotiledôneas são consagrados no mercado papeleiro, mas normalmente as fibras curtas, para produção de papéis são provenientes do eucalipto (*eucalyptus urophylla* e *eucalyptus grandis*).

3.5 Tipos de Polpa Usados na Fabricação do Papel

A polpa é um produto constituído de fibras de celulose, obtido por processos mecânicos ou químicos, destinada à fabricação do papel, também chamada de pasta de celulose, onde as fibras refinadas de celulose estão dispersas em meio aquoso e recebe aditivos como agentes de colagem interna, corantes, cargas e outros tantos produtos que lhe confirmam propriedades especiais. Na América do Norte e na Europa, a principal fonte de fibras de celulose provém de madeiras moles (*softwoods*) e dão origem a fibras longas com cerca de 3 mm. No Brasil, a indústria papelreira utiliza principalmente o eucalipto, árvore tropical de crescimento rápido e que oferece um bom rendimento. Possui madeira dura (*hardwoods*) e origina fibras curtas com cerca de 1 mm. O comprimento das fibras determina certas propriedades ao papel: fibras longas produzem papéis mais resistentes, porém as fibras curtas, quando recebem agentes de colagem interna e superficial em proporções controladas, formam papéis que oferecem melhor printabilidade.

Atualmente, existem diversos processos de produção da pasta de papel a partir de fibras de celulose. A terminologia usada para classificação de pastas baseia-se no seu processo industrial de fabricação, não sendo diferente quando nos referimos àquelas processadas na segunda metade do séc. XIX:

Pasta mecânica: obtida, principalmente, a partir de madeiras moles, como coníferas, cujas fibras desagregam mais facilmente através de procedimentos unicamente mecânicos, em máquinas chamadas “moinhos de pasta”, onde a madeira cortada em toras de tamanho adequado, descascada e limpa, é pressionada contra uma pedra rotativa ou processada em refinadores. Não envolve qualquer tipo de tratamento químico. A única modificação química que ocorre na

pasta mecânica é a pequena hidratação das fibras, provocada pelo longo contato com a água. Os papéis resultantes são altamente impuros, contendo diversos componentes da madeira, como lignina, e apresentam, geralmente, opacidade e absorção elevadas, além de ter baixa alvura, baixa resistência mecânica e pouca permanência, sofrendo amarelecimento em presença de luz, como ocorre com o papel jornal.

Polpa semiquímica: obtida de madeira ou outras matérias-primas de origem vegetal, mediante tratamentos químicos como:

- Soda a frio: impregnação de cavacos de madeira de folhosas com solução de NaOH, seguida da separação mecânica das fibras em desfibrador mecânico.¹⁴
- Sulfito neutro: este processo, dentre os semiquímicos, é o mais difundido. Nele os cavacos de madeira são tratados com um licor à base de sulfito de sódio (Na_2SO_3) ou sulfito de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Este licor é tamponado com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Essa composição do licor, contendo uma solução de sulfito acrescido de um agente tampão, é utilizada a fim de que seu pH durante o cozimento se mantenha entre 7 e 8, razão pela qual resultou o nome sulfito neutro.¹⁵

Estes tratamentos eliminam parcialmente os componentes não-celulósicos, como lignina e hemiceluloses; para separação das fibras é necessário tratamento mecânico posterior. No entanto esse tipo de polpa não foi considerado neste estudo, pois esse tipo de tratamento passou a ser utilizado pela indústria a partir de 1925¹⁶ e o acervo que foi objeto de estudo foi produzido na segunda metade do século XIX, abrangendo o período entre 1850 e 1889.

¹⁴ Celulose e Papel, vol I, 1988. p. 396

¹⁵ *idem*. p. 395

¹⁶ SHREVE; BRINK, 1997, p. 504.

Polpa química: obtida de madeira mediante tratamento químico que elimina grande parte de componentes não-celulósicos, como lignina, hemiceluloses e extrativos, não sendo necessário tratamento mecânico para separação das fibras. O processo mais comum consiste no mergulho dos cavacos de madeira em um caldo leitoso, o licor branco, que combina NaOH e Na₂S, entre outros ingredientes. Substâncias como o Na₂S promovem reações que provocam a solubilização na água de tudo o que não é celulose, como a lignina. As hemiceluloses são também reduzidas a compostos mais simples. A polpação química é, basicamente, uma deslignificação da madeira por meio de reagentes químicos não-oxidantes. Entretanto, o processo não é seletivo e com a remoção da lignina, que faz ligações químicas com carboidratos, podem ocorrer solubilização e degradação de celulose, ocorrendo certo prejuízo de suas propriedades físicas. E, ainda, quando o tratamento é associado a processos de branqueamento da celulose, provocam ainda mais sua degradação, levando a formação de produtos ácidos, já que nestes processos são utilizados produtos oxidantes.

3.6 Compostos Não-celulósicos

3.6.1 Hemiceluloses

São polissacarídeos, macromoléculas formadas pela união de muitos monossacarídeos, que ajudam a formar a parede celular das células vegetais. As hemiceluloses encontram-se intercaladas às microfibrilas de celulose dando elasticidade e impedindo que elas se toquem.

Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente glicose

como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, além da glicose, outros açúcares, deste modo, quando isoladas da madeira apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos.

É importante ressaltar que o termo hemicelulose não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo, cada componente, propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore.

Sua reatividade é semelhante à da celulose por serem, também, estruturalmente semelhantes. De modo similar à celulose, formam compostos de adição e substituição com seus grupos hidroxilas, podendo sofrer reações de oxidação e degradação.

Não foi encontrado qualquer exame que pudesse estabelecer uma pesquisa quantitativa ou qualitativa de presença de hemiceluloses na polpa utilizada para confecção do papel. De qualquer modo, a literatura consultada não apresentou efeitos negativos consideráveis a respeito da presença desses compostos.

3.6.2 Lignina

A palavra lignina tem origem no termo latino *lignum*, que significa madeira e se caracteriza por ser um composto aromático. Os compostos aromáticos apresentam um ciclo de átomos de carbono similar ao do benzeno.

Depois dos polissacarídeos, a lignina é o polímero orgânico mais abundante no reino

vegetal. Proporciona rigidez à parede celular e atua como ponte de união entre as células da madeira, criando um material que é notavelmente resistente aos impactos, compressões e flexões.

Na FIG. 22 pode ser observada a posição da lignina nas paredes celulares da estrutura vegetal.

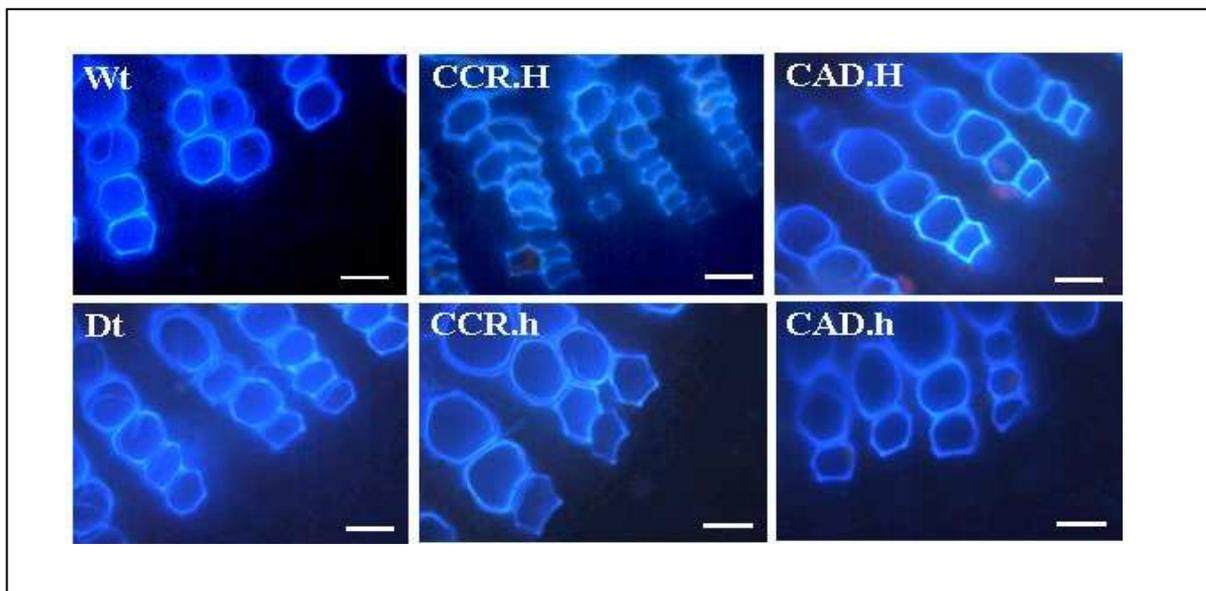


FIGURA 22 - Autofluorescência natural dos tecidos lignificados vistos em seções transversais dos pedúnculos de diferentes tipos de tabaco. A barra branca representa 50 μ m.

Fonte: personal.rhul.ac.uk/u/hbc/006/CopoIWEB/lignin.htm

Os tecidos lignificados resistem ao ataque dos microorganismos impedindo a penetração de enzimas destrutivas na parede celular.

A lignina, sendo um material muito reativo, é facilmente oxidável, sua presença no papel leva, portanto, à acidificação deste, com efeitos negativos tanto para a celulose que o compõe quanto para sua apresentação estética, pois, contribui grandemente com o amarelecimento.

4 DEGRADAÇÕES DO PAPEL

O papel, desde sua invenção na China no segundo século de nossa era, é um dos suportes preferidos para o registro de acontecimentos. Como todo material orgânico, porém, com o passar do tempo, vários fatores contribuem para sua degradação, incluindo alguns de seus próprios componentes.

De todos os meios utilizados para a divulgação de informação e cultura, encontra-se o papel entre os mais versáteis, por sua relativa facilidade de produção, sua facilidade de transporte, sua facilidade em acumular-se. O papel desdobra-se em obras de arte, manuais, livros, documentos. Enfim, toda sorte de informação pode nele ser impresso, gravado. Através daquilo que nos é deixado registrado em papel, podemos ver o que já foi escrito sobre o conhecimento humano.

No entanto, o conhecimento contido nos documentos produzidos em papéis ácidos está condenado a se fragmentar em partes ininteligíveis. A incumbência de arquivamento pressupõe que os registros acumulados sejam disponibilizados como informação e ao mesmo tempo preservados, para que possam alcançar gerações futuras.

O envelhecimento do papel produzido na segunda metade do século XIX é algo preocupante, por tratar-se de papel cujas propriedades o tornam especialmente frágil e suscetível a uma degradação intrínseca acelerada em comparação com outros papéis produzidos a partir de matérias-primas e aditivos diferenciados.

4.1 Características do Envelhecimento Natural

Por degradação do papel, entende-se a cisão da ligação entre moléculas de celulose, ou seja, a cisão da ligação entre monômeros de glicose. A degradação produz fibras com menor grau de polimerização, reduzindo o tamanho das moléculas formadoras das fibras de celulose, afetando, portanto, as propriedades do papel que dependem do comprimento da cadeia molecular da celulose, como a resistência mecânica.

A permanência é uma propriedade relativa que depende do ambiente onde o papel é guardado, pois este irá influenciar sua durabilidade através de interações com as propriedades da celulose e dos aditivos usados na formação do papel.

4.2 Fatores Intrínsecos de Degradação

Devido ao caráter orgânico dos materiais celulósicos, estes tendem a uma degradação mediante processos físico-químicos desencadeados pelos próprios compostos acrescentados ao papel durante sua produção para conferir propriedades desejáveis.

Dentre estas propriedades tem-se a capacidade de receber tintas sem absorção excessiva, o que impediria a leitura clara, por provocar a migração para o verso da folha. Ao mesmo tempo é necessário que o papel ofereça uma boa ancoragem, ou seja, impeça que a tinta borre quando tocada, pelos dedos, por exemplo.

A partir da segunda metade do século XIX, a produção de papel em máquinas contínuas permitiu a utilização, depois de muitas pesquisas, de outras matérias-primas além das fibras têxteis. Com o processo da polpação de madeiras, surgiu um

novo processo de colagem de papel através de uma resina natural, de origem vegetal, proveniente de madeiras coníferas, principalmente pinheiros. Essa resina natural, chamada de breu ou colofônia é muito eficiente por permitir uma impermeabilidade controlada da superfície do papel.

Assim como a celulose, essa resina tem carga negativa possuindo um elevado efeito indutivo negativo, portanto, é necessário adicionar uma substância para criar uma carga positiva na resina. Os oxigênios, presentes nesses grupos, são bastante eletronegativos e é possível dizer que há grande concentração de elétrons nas regiões da molécula onde se encontram as moléculas de oxigênio. Essa carga positiva é conseguida com a utilização do alúmen [sulfato de alumínio e potássio - $KAl(SO_4)_2$] e como ele tem uma reação fortemente ácida, esse processo passou a ser denominado de colagem ácida. O $KAl(SO_4)_2$ é uma substância iônica, formada pelos íons Al^{+3} . Estes íons ficam, portanto, associados aos átomos de oxigênio das substâncias presentes no breu por atração eletrostática. O caráter ácido do íon Al^{+3} está associado à definição de Lewis para ácidos e bases, ou seja, ácido é toda espécie química – molécula ou íon – que pode receber elétrons.

Esta união promove a colagem interna dos papéis de pasta mecânica e polpa química produzidos no período de produção dos papéis estudados. As características do processo de colagem ácida resultam em um papel com boa qualidade para escrita e impressões em geral. Mas, por ter uma superfície com reação ácida, pH entre 4 e 5, com o tempo o $KAl(SO_4)_2$ restante libera resíduos ácidos que tendem a atacar as fibras de celulose e os papéis têm uma duração menor que os papéis anteriores a este processo que utilizavam colagem animal.

Em geral, por causa da utilização acentuada dos compostos de $KAl(SO_4)_2$ no final do século XIX e início do século XX, os restauradores e conservadores se referem a

este período como "A Era do Mau Papel". Em um arquivo, onde os papéis devem ser conservados permanentemente e onde o acervo é de caráter único, sua fragilidade perante a degradação química configura-se em um problema especialmente crítico.

O uso do $KAl(SO_4)_2$ provoca a manifestação da acidez no papel, outro problema considerado como importante fator intrínseco de degradação.

Como indicadores de alteração, temos o amarelecimento que se caracteriza pela redução do brilho provocado pelo envelhecimento ou exposição à luz e uma relativa perda de resistência. Pode ser causada pela presença de resíduos de produtos químicos usados ainda no processo de produção ou adicionados para se obter propriedades especiais como é o caso do uso do $KAl(SO_4)_2$.

A molécula de celulose será degradada por hidrólise, neste caso, catalisada pelo meio ácido. Como resultado, temos que o grau de polimerização da celulose diminui, ou seja, as moléculas ficam menores pelas sucessivas quebras de ligação. O efeito desta diminuição será o enfraquecimento mecânico quando valores baixos de pH associam-se a degradação de constituintes como a lignina e levam à formação de compostos ácidos, geralmente coloridos, que têm o duplo efeito de diminuir mais o pH do papel e provocar o amarelecimento deste.¹⁷

4.3 Fatores extrínsecos de degradação

O papel, mesmo aquele que possui propriedades físicas e químicas que o façam durar séculos, sofre influências de condições ambientais que podem prejudicá-lo. Fatores externos afetam, acelerando o envelhecimento do papel que se encontra guardado. Dentre eles podemos destacar quatro classes de fatores:

¹⁷ SOUZA, 1988, p. 38.

1. Antropogênicas. Podem ser divididas em dois grupos:

- Guarda, manutenção e manipulação, cujos mecanismos de alteração são as deteriorações físicas ou mecânicas provocadas por sistemas de guarda inadequados ou manipulação incorreta. Aceleração de reações químicas ou ataques biológicos por espaços inadequados para a conservação ou carência de medidas de limpeza e manutenção. Hidrólise ácida por contato com materiais ácidos das unidades de conservação. Oxidação ou danos físicos pela utilização de materiais metálicos na organização e guarda de documentos. Os principais indicadores de alteração são os rasgos, manchas provocadas por umidade, deformações no corpo dos livros e partes faltantes. Fragmentação provocada por dobras, abrasões, falta de resistência.
- Vandalismo: deterioração física ou mecânica em geral, causadas por manejos mal intencionados. Como indicadores de alteração tem-se os rasgos, manchas, inscrições e fragmentação, entre outras.

2. Desastres como incêndios, terremotos, inundações, cujos mecanismos de alteração são a combustão do material por calor, mudanças físicas, condições favoráveis para ação biológica. Também acelera processos de oxidação e hidrólises. Normalmente corre-se o risco de perder todo o acervo.

3. Biológicas, podem ser divididas em três grupos:

- Microorganismos – fungos e bactérias – que provocam degradação enzimática de celulose e proteínas. Deixam o material extremamente fragilizado. Normalmente são notados por alterações de cor, erosões

superficiais, deixando o suporte fraco e absorvente. Às vezes apresenta aspecto pulverulento.

- Insetos que provocam a destruição física do material e a destruição enzimática por excrementos, contribuindo para o aumento da acidez. O ataque, ativo ou não, é denunciado pela presença de perfurações, erosões superficiais, galerias e manchas.
- Roedores: provocam a destruição física de materiais e a oxidação por excrementos. Denunciados pela presença de manchas e perdas de suporte.

4. Ambientais, que podem ser divididos nos seguintes fatores:

- Poluentes atmosféricos que provocam a despolimerização da celulose por hidrólise ácida e também podem iniciar a corrosão do papel pelas tintas utilizadas para impressão ou escrita. São indicadores de alteração, as manchas e a perda irreversível de resistência. E ainda, contribui para acelerar o envelhecimento natural. A poluição atmosférica pode afetar todos os tipos de documentos especialmente quando associada a altas temperaturas e umidade relativa elevada. A queima de combustíveis fósseis, óleos e carvão respondem em grande parte pela presença de compostos poluentes. E esses compostos ao depositarem-se sobre o acervo, contribuem para acelerar a deterioração química do papel. Alguns deles:

- Dióxido de enxofre (SO_2), um gás emitido na queima de combustíveis em veículos e indústrias, que é absorvido pela

celulose e quando em contato com umidade e metais de transição como ferro, cobre, dos quais muitas vezes as tintas são compostas, é convertido em ácido sulfúrico (H_2SO_4) que causa o amarelecimento.

- Ozônio (O_3), gás extremamente oxidante e reativo que causa o esmaecimento de corantes e pigmentos.

- Partículas em suspensão que podem causar atritos e degradação em materiais por abrasão. Também contribui com a degradação dos materiais por serem higroscópicas, potencializando ação de contaminantes. Os indicadores de alteração são as sujidades, manchas de umidade e oxidação.
- Luz visível e luz ultra-violeta que provocam a degradação da celulose quando esta é sujeita a altos níveis de iluminação e tempos de exposição, além de ocasionar reações de oxidação de lignina. Evidencia-se com a descoloração do suporte e pigmentos. Perda de resistência, tornando-se quebradiço. O dano causado pela luz é cumulativo.
- Umidade relativa que é a porcentagem de vapor de água presente na atmosfera, relativamente à quantidade máxima possível - 100% - na mesma temperatura. Existe sempre uma quantidade de água na forma de vapor presente no ar, e esta quantidade de água varia dependendo das condições de temperatura e da pressão atmosférica em dado ambiente. Pode causar prejuízos aos acervos nas seguintes situações:
 - Umidade relativa do ar alta: estimula ação biológica, oxidação e hidrólise da celulose. Provoca mudanças de volume e absorção

de contaminantes. Os indicadores, normalmente, são evidenciados por perda de resistência, deformação, arrebatamento de costuras, fragilidade de partes coladas, oxidação de tintas e cargas, amarelecimento, alta acidez do suporte.

- Umidade relativa do ar muito baixa: causa perda de umidade estrutural. Reduz ligações de hidrogênio nas moléculas. Deixa o material frágil, quebradiço, provoca perda de resistência e craquelamento de colas.

No entanto, quando a umidade relativa do ar é baixa, próxima de 40% ou oscilar próxima deste valor, pode-se conseguir estabilidade estrutural do material celulósico.

- Temperatura alta que acelera ação biótica e processos de oxidação e hidrólise. Além de provocar dilatação, decomposição, enfraquecimento da celulose e das colas utilizadas na produção do papel.
- Temperatura baixa: normalmente é favorável à preservação, pois reprime ação biológica e química. No entanto a flutuação freqüente cria problemas como o umedecimento pela condensação do ar. Como indicadores tem-se manchas de umidade, deformações do corpo do livro e enfraquecimento.

5 INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS UTILIZADOS

5.1 Descrição dos Suportes Testados

Encontrar amostras de papéis degradados e cuja remoção, caso fosse necessária, não causasse perdas informacionais ao acervo foi um tarefa árdua no desenvolvimento do trabalho. Para conseguir tais amostras, foi necessário um levantamento criterioso de papéis “em branco”, que fossem representativos do processo de produção industrial do papel na segunda metade do século XIX, mas que não possuíssem informações. Portanto, sua retirada total não deveria causar prejuízos ao acervo, para que não afetasse o entendimento do documento. Para tanto foi redigido um documento oficial, (ANEXO A), assinado pelos Diretores e Superintendente do Arquivo Público Mineiro deixando claro que esta autorização somente foi possível pela importância que a pesquisa poderia ter para a preservação do acervo, tanto desta Instituição, quanto para outros acervos. Foi necessária esta autorização e, claro, compreensão da diretoria do APM, pois as amostras retiradas seriam submetidas a ensaios muitas vezes destrutivos. E, ainda foi elaborada uma documentação fotográfica que informasse a posição de tais amostras dentro do acervo (ANEXO B). Não obstante todo este cuidado, a retirada de amostras efetuou-se apenas daquilo estritamente necessário para o estudo.

5.1.1 Do Acervo Escolhido como Objeto de Estudo

O objeto de estudo faz parte da coleção intitulada "Presidentes da Província" que está sob a guarda do Arquivo Público Mineiro, e está organizada em dezessete caixas de documentos impressos sobre papel ácido em sua maioria.



FIGURA 23 – Acervo “Presidentes da Província”
Fonte: Fotos do autor.

O total de caixas contém uma grande quantidade de documentos que possuem variados graus de acidificação além de outros problemas de degradação física e biológica. Possui, ainda, documentos impressos sobre papel de trapo que, embora esse papel tenha constituição diferente, em sua matéria-prima e processamento, foram usados como comparativos em alguns ensaios por terem permanecido junto aos papéis ácidos por período que ultrapassa os cem anos.

A organização dos documentos do Fundo Presidentes da Província foi projetada a partir da estrutura administrativa regida pelo Regulamento nº 79, de 30 de Novembro de 1876. Os documentos são organizados em séries: correspondência recebida, expedida, documentação interna e compreendem as Mensagens dos Presidentes das Províncias. Estas comunicações, emitidas anualmente durante o Império, apresentam uma síntese das atividades em cada Província. Dentro desse Fundo podem ser encontrados os seguintes tipos de documentos: ofícios, portarias, leis e resoluções, requerimentos e petições, inventários, termos de nomeação, de posse e

de juramento, matrícula e exoneração de funcionários, protocolos, avisos ministeriais, projetos, atas de exames, correspondência entre autoridades e órgãos régios, imperiais, provinciais e municipais. Referem-se à Assembléia Geral e Provincial, Câmaras Municipais, Conselho de Governo e Conselho Geral da Província. Força Pública Geral, Guarda Nacional, Corpo Policial, Polícia. Catequese. Comércio e agricultura, artes e indústria, pecuária. Sociedades musicais, literárias, políticas filantrópicas e partidos políticos, correios. Cultos públicos, divisão administrativa, judiciária e eclesiástica, assuntos fazendários. Mapas de população, eleições. Movimentos políticos de 1833 e 1842. Mineração. Naturalização. Obras militares. Saúde e assistência. Jardim Botânico, terras públicas, títulos e condecorações, cadeia e prisões, colonização (imigração). Compromissos de irmandades, confrarias e seminários, Santa Casa, estradas de ferro, instrução pública, navegação e canalização de rios, obras públicas. Presos pobres, registros, barreiras e recebedorias, agentes consulares, magistratura. Sistema métrico, divisas territoriais, economia municipal. Terrenos diamantinos, tipografia provincial.¹⁸

O acervo encontra-se sob acesso restrito de consulta desde o ano 2000 devido à sua fragilidade física. É considerado de natureza rara e está inserido na coleção de obras raras, por isso, esta coleção encontra-se em ambiente climatizado desde que foi higienizada, microfilmada e acondicionada. O acesso é franqueado através de microfilmes disponibilizados pelo Arquivo Público Mineiro e pelo Center For Research Libraries da Fundação Andrew W. Mellon sediada nos Estados Unidos.

Este acervo foi escolhido como objeto de estudo por ser grande a possibilidade de que ele tenha permanecido a maior parte do tempo, um período superior a cem anos, na mesma instituição. Este fato contribui com a pesquisa no sentido de evitar

¹⁸ Arquivo Público Mineiro/Diretoria de Gestão de Documentos

uma quantidade muito ampla de variáveis que poderiam interagir com a degradação do suporte. Provavelmente, o referido acervo, foi recolhido ao Arquivo Público Mineiro tão logo esta instituição tenha sido criada em 1895, ficando em Ouro Preto, conforme documento que atesta:

Foi instituída a Presidência da Província pela lei imperial de 20 de outubro de 1823 que dava nova forma aos governos provinciais, criando para cada um desses um Presidente e Conselho. Ficavam abolidas assim, as juntas provisórias de Governo e o Presidente passava a ser o executor e administrador da Província. O acervo documental dessa instituição foi recolhido ao Arquivo Público Mineiro provavelmente já a partir de 1895, ano de sua instalação em Ouro Preto, sendo transferida para Belo Horizonte em 1901, quando da mudança da sede desse órgão para a capital. (Arquivo Público Mineiro / Diretoria de Arquivos Permanentes)

A propósito da Instituição, o Arquivo Público Mineiro originou-se de um projeto apresentado pela Câmara dos Deputados ao Congresso Mineiro, a 4 de junho de 1894, pelo então membro daquela Câmara, Dr. Levindo Ferreira Lopes. Foi criado pela lei nº 126, de 11 de julho de 1895, regulamentado pelo decreto nº 860 de 19 de setembro do mesmo ano, assinado pelo Presidente do Estado, Dr. Crispim Jacques Bias Fortes, e pelo Secretário do Interior, Dr. Henrique Augusto de Oliveira Diniz. Tendo como principais funções, naquele momento, receber e conservar, sob classificação sistemática, todos os documentos concernentes ao direito público, à legislação, à administração, à história, à geografia e, em geral, à manifestações do movimento científico, literário e artístico do Estado de Minas Gerais, bem como quaisquer outros documentos que o governo determinar que nele se depositem. Com isso procurava-se evitar a dispersão e o desaparecimento de documentos valiosos, relativos ao patrimônio moral do Estado pondo-se seus estudos e sua inspeção ao alcance de todos. Essa instituição deveria ser o mostruário permanente, o quadro sempre atual da formação, do desenvolvimento político, da administração

pública e do progresso da terra mineira.¹⁹

Algumas partes principais da lei de criação do Arquivo Público Mineiro:

O povo do Estado de Minas Geraes, por seus representantes, decretou e eu, em seu nome, sanciono a seguinte lei:

Art. 1º Fica creada em Ouro Preto uma repartição denominada “Archivo Público Mineiro” destinada a receber e a conservar debaixo de classificação systemática todos os documentos concernentes ao direito público, à legislação, à administração, à história e geographia, às manifestações do movimento científico, litterário e artístico do Estado de Minas Geraes.

(...)

Art. 4º Na 1ª divisão serão archivados:

(...)

j) Os originaes e exemplares impressos das falas, exposições e relatórios dos Presidentes da antiga Província de Minas aos Conselhos Geraes e as Assembléas Provinciaes.

k) Os originaes e exemplares impressos das mensagens dos presidentes do Estado ao Congresso Mineiro e dos relatórios dos secretários de estado aos ditos presidentes, ou de quaesquer funcionários aos referidos secretários. (Revista do Archivo Público Mineiro, 1896).

5.1.2 Metodologia de Identificação das Amostras

Para identificação, localização e, caso houvesse necessidade, retirada das amostras, as mesmas foram nomeadas da seguinte forma:

- **pp** – refere-se ao nome do acervo que serviu de objeto de estudo: “Presidentes da Província”.
- **primeiro número** – refere-se ao número da caixa onde encontra-se o livro de onde foi retirada a amostra.
- **segundo e terceiro números** (quando têm) – referem-se ao número de ordem do livro e da folha, respectivamente, dentro da caixa.

¹⁹ Revista do Archivo Público Mineiro, 1927.

5.1.3 Critérios para Seleção das Amostras

Foram adotados métodos para caracterizar as amostras no que se refere a seu aspecto visual. E, a partir desta seleção foram aplicados testes químicos para confirmar essa caracterização e estabelecer padrões de degradação entre elas. Os suportes testados são papéis de pasta mecânica, polpa química e papel de trapo que permaneceram reunidos desde sua redação na segunda metade do século XIX. O QUADRO 1 apresenta as amostras, sua posição dentro do acervo (as folhas “em branco”) e suas principais propriedades visuais.

QUADRO 1
Características das amostras

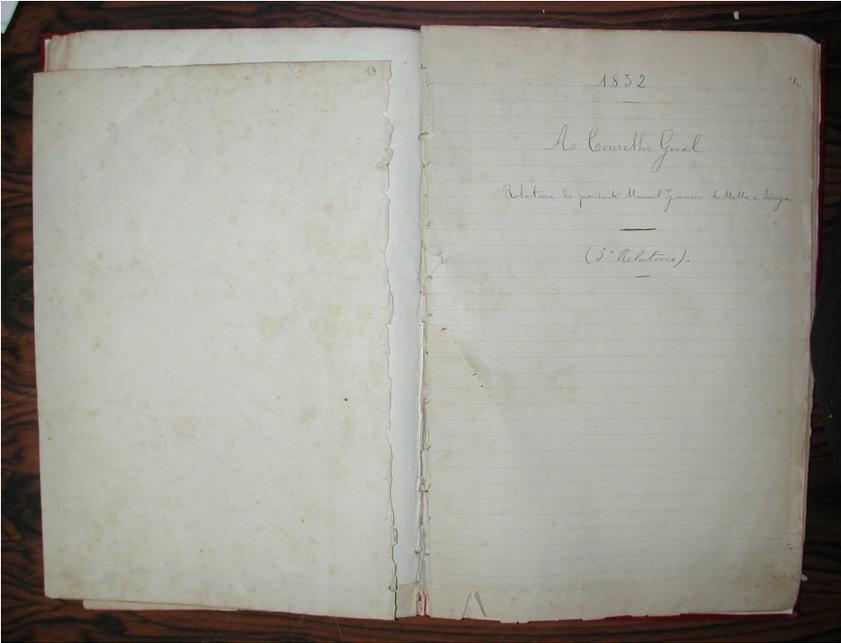
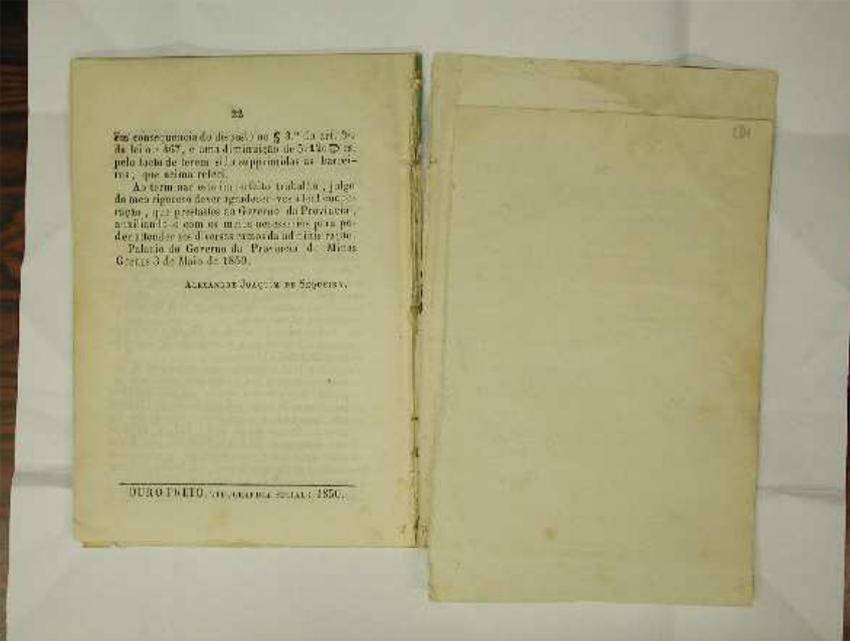
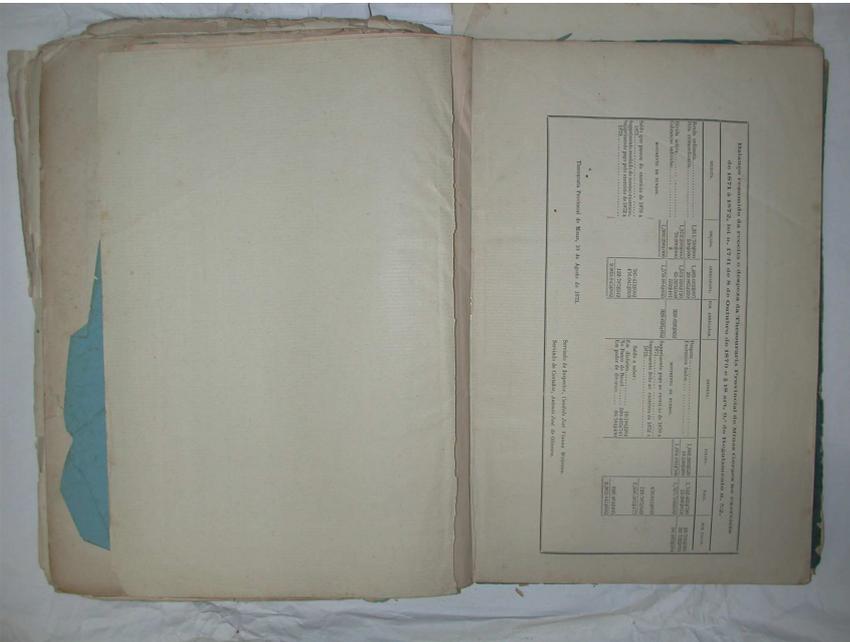
(continua)	
Identificação e imagem da amostra	Características visuais
pp 2 	Presença de filigrana, áspero ao tato, opaco, sem homogeneidade Obs.: papel de trapo.

Foto: Demilson Vigiano

QUADRO 1
Características das amostras

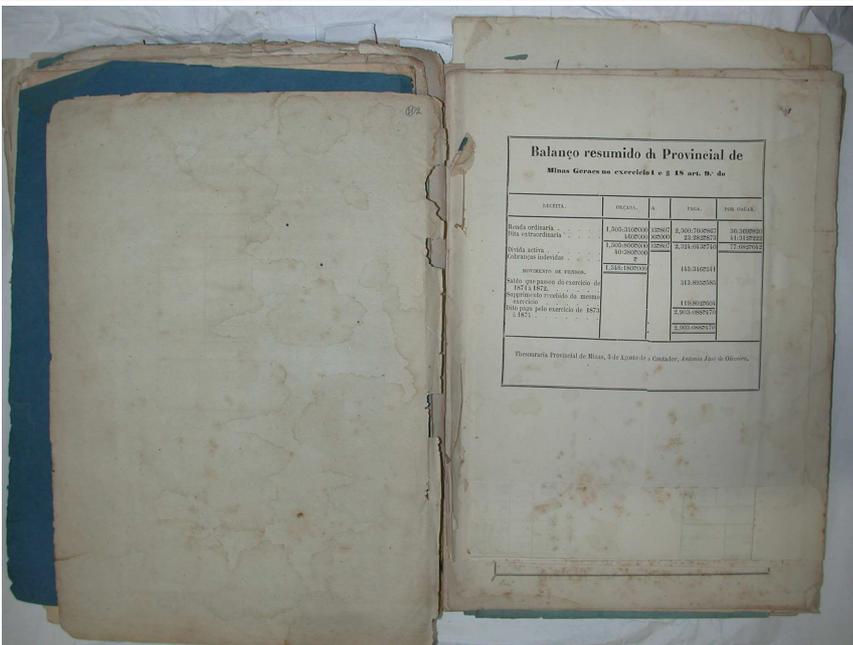
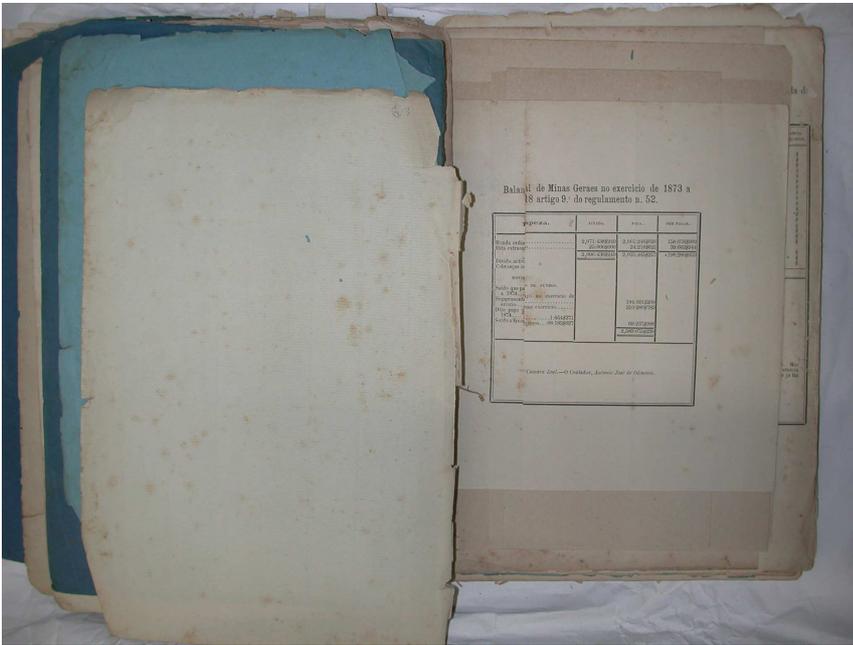
(continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 3.1</p>  <p>Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Sem filigrana, claro, liso ao tato, pouca opacidade, homogêneo.</p>
<p>pp 4.1</p>  <p>Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo "vergê", claro, liso ao tato, opaco, frágil, sem homogeneidade</p>

QUADRO 1

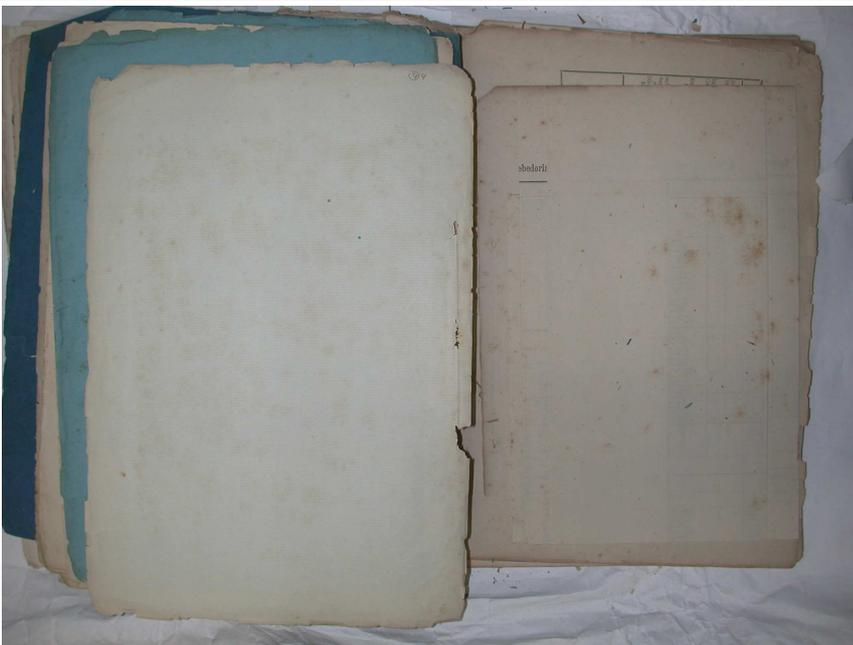
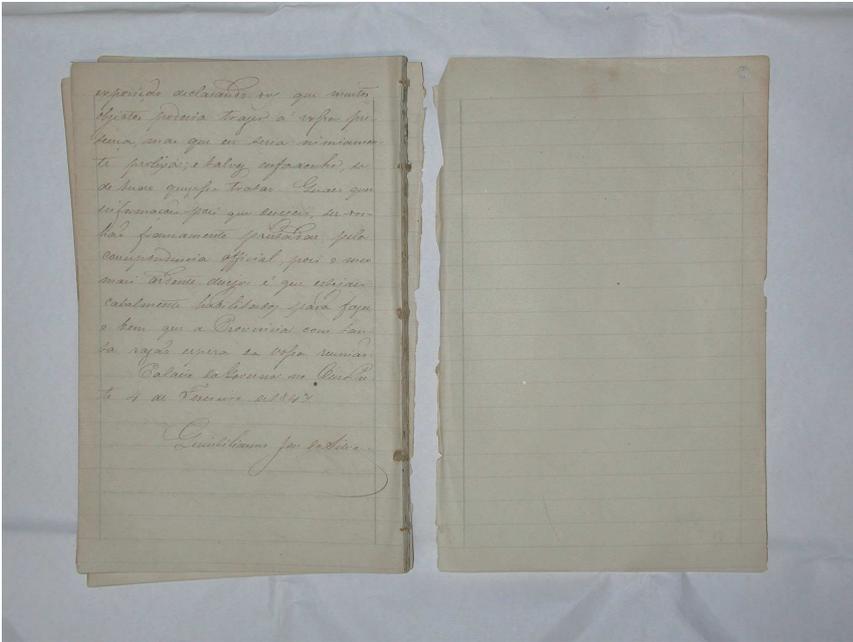
Características das amostras

(continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 4.2</p>  <p style="font-size: small;">Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Sem filigrana, áspero ao tato, escurecido, Opacidade média, sem homogeneidade</p>
<p>pp 4.3</p>  <p style="font-size: small;">Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo “vergê”, claro, liso ao tato, opacidade média, homogêneo</p>

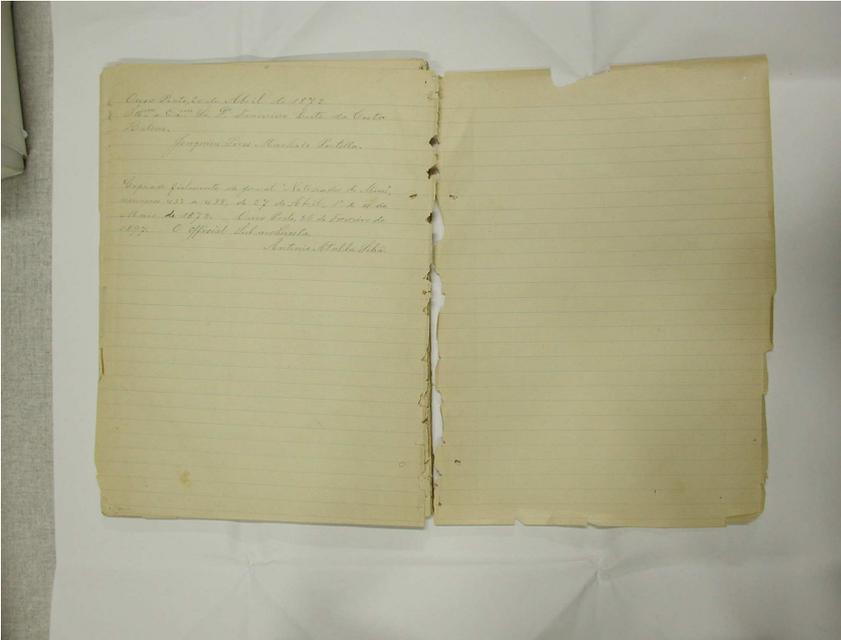
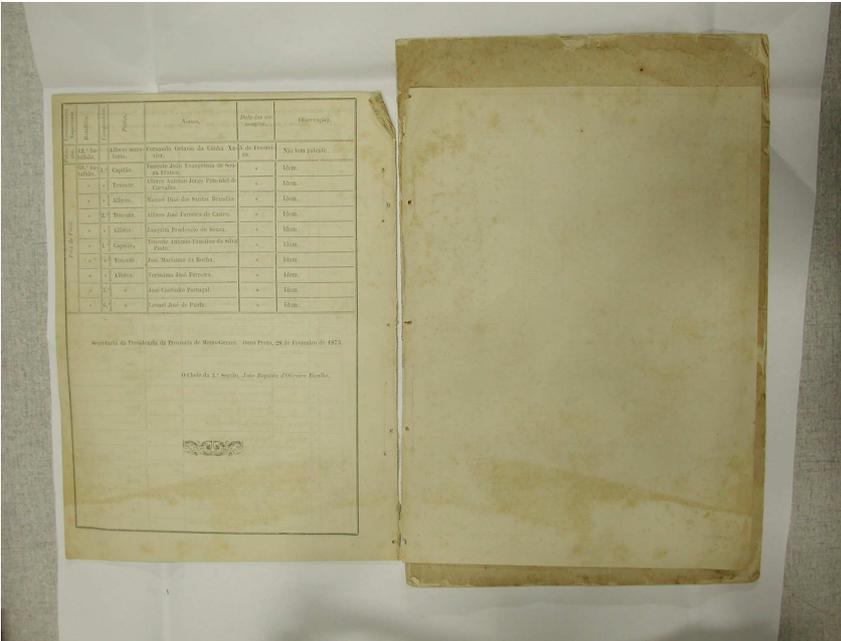
QUADRO 1
Características das amostras

(continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 4.4</p>  <p>Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo “vergê”, claro, liso ao tato, opacidade média, homogêneo.</p>
<p>pp 5</p>  <p>Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Sem filigrana, liso ao tato, pouca opacidade, homogêneo.</p>

QUADRO 1
Características das amostras

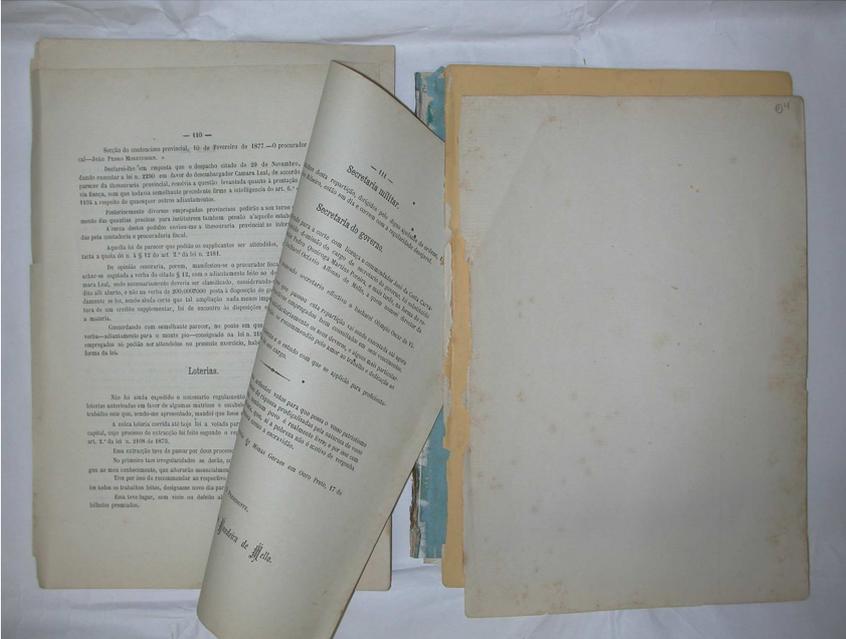
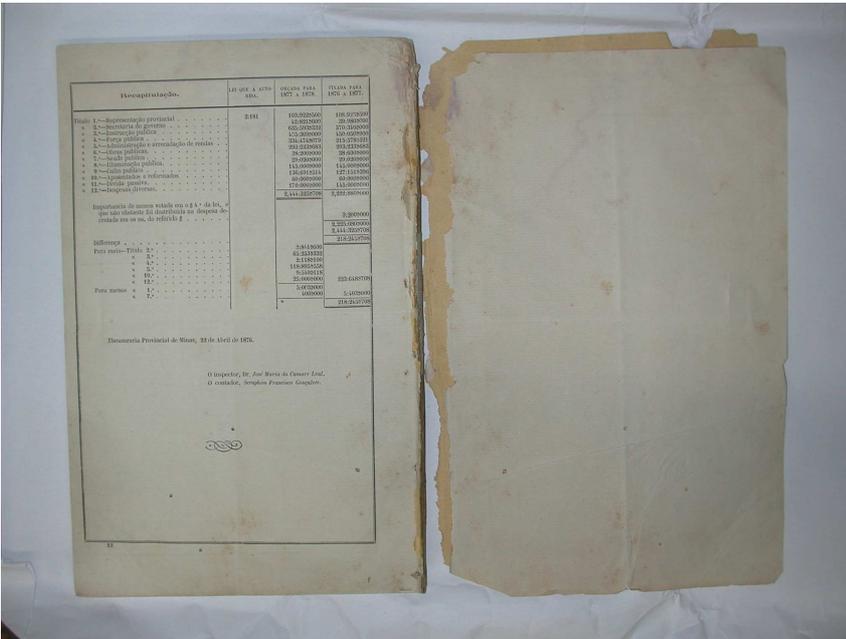
(Continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 10.5</p>  <p style="text-align: center;">Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo “vergê”, liso ao tato, opaco, homogêneo.</p>
<p>pp 10.7.1</p>  <p style="text-align: center;">Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo “vergê”, liso ao tato, opaco, homogêneo.</p>

QUADRO 1

Características das amostras

(continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 11.4</p>  <p style="text-align: center;">Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo “vergê”, claro, liso ao tato, opacidade média, homogêneo.</p>
<p>pp 11.5</p>  <p style="text-align: center;">Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo “vergê”, claro, liso ao tato, opacidade média, homogêneo.</p>

QUADRO 1

Características das amostras

(Continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
-----------------------------------	-------------------------

pp 12.3

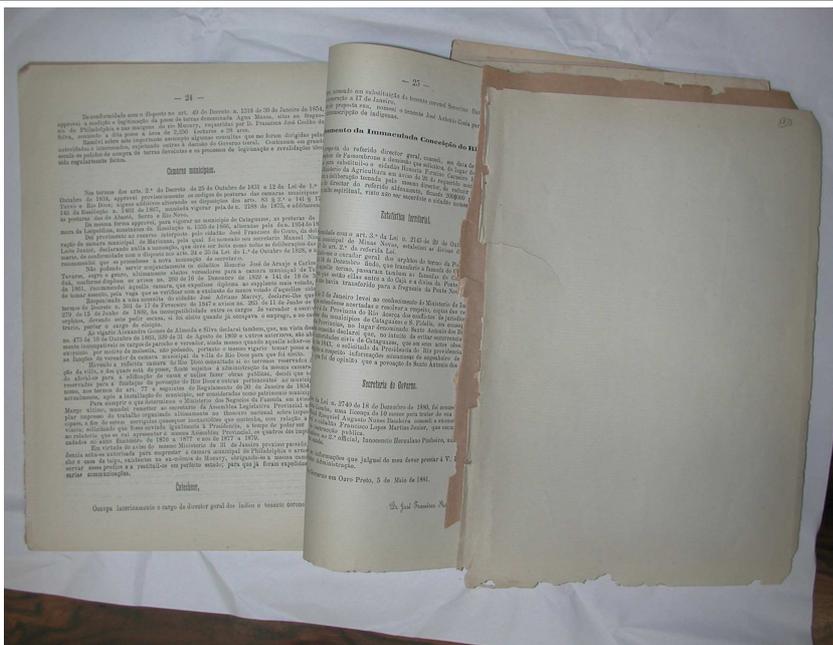


Foto: Demilson Vígiano

Presença de filigrana, tipo “vergê”, claro, liso ao tato, opacidade média, homogêneo.

pp 15.1

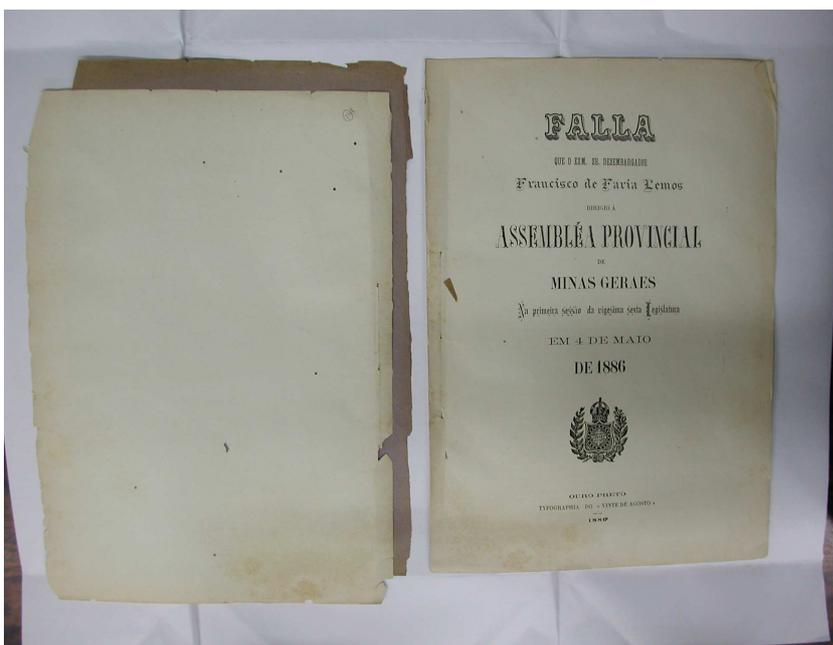
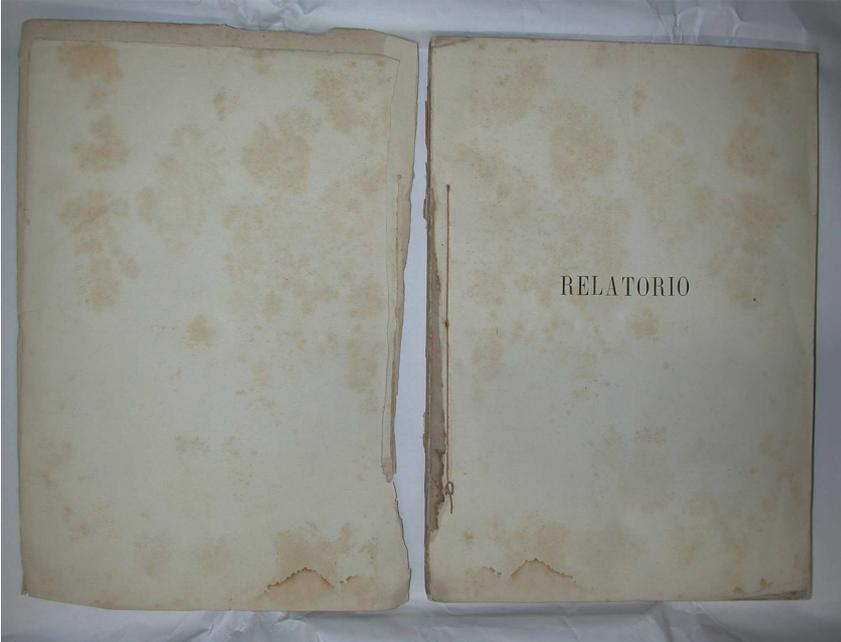
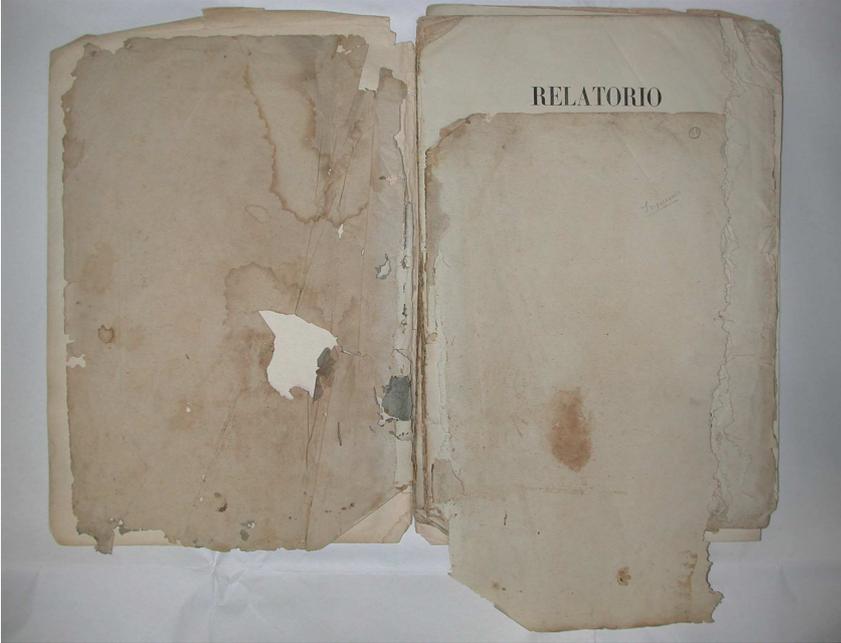


Foto: Demilson Vígiano

Sem filigrana, claro, liso ao tato, opaco, homogêneo.

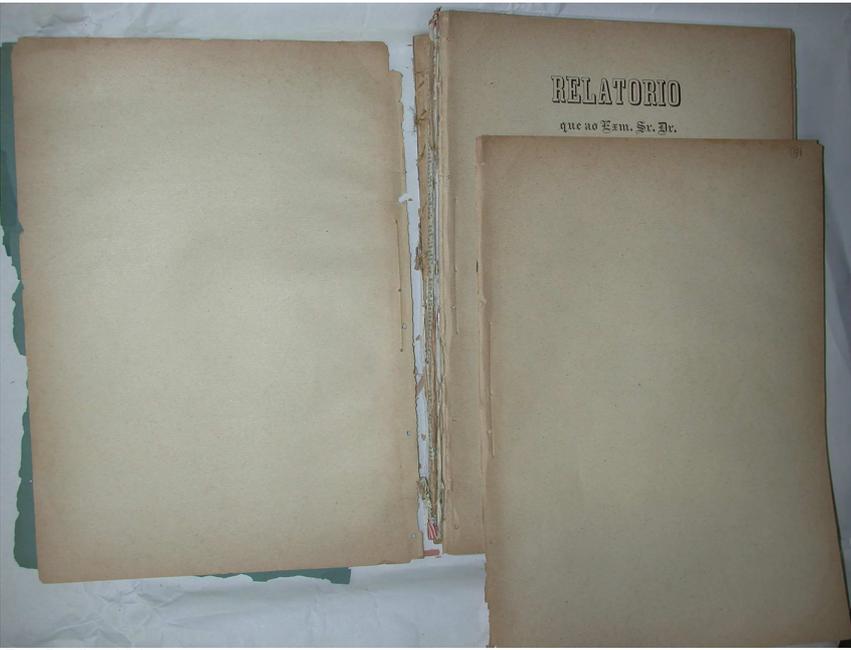
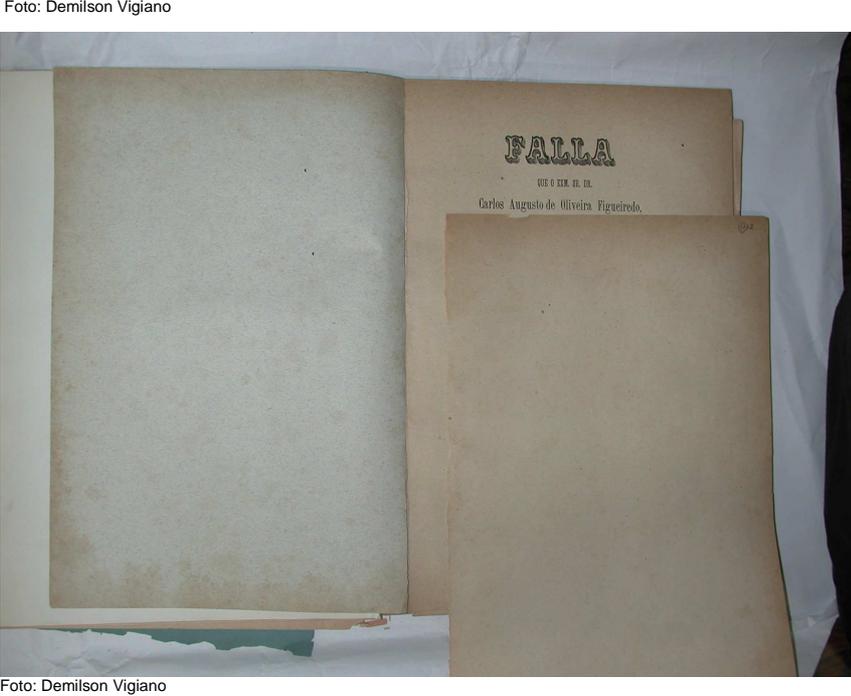
QUADRO 1
Características das amostras

(continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 15.2</p>  <p>Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Sem filigrana, claro, liso ao tato, opaco, homogêneo</p>
<p>pp 16</p>  <p>Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Sem filigrana, liso ao tato, opaco, sem homogeneidade</p>

QUADRO 1
Características das amostras

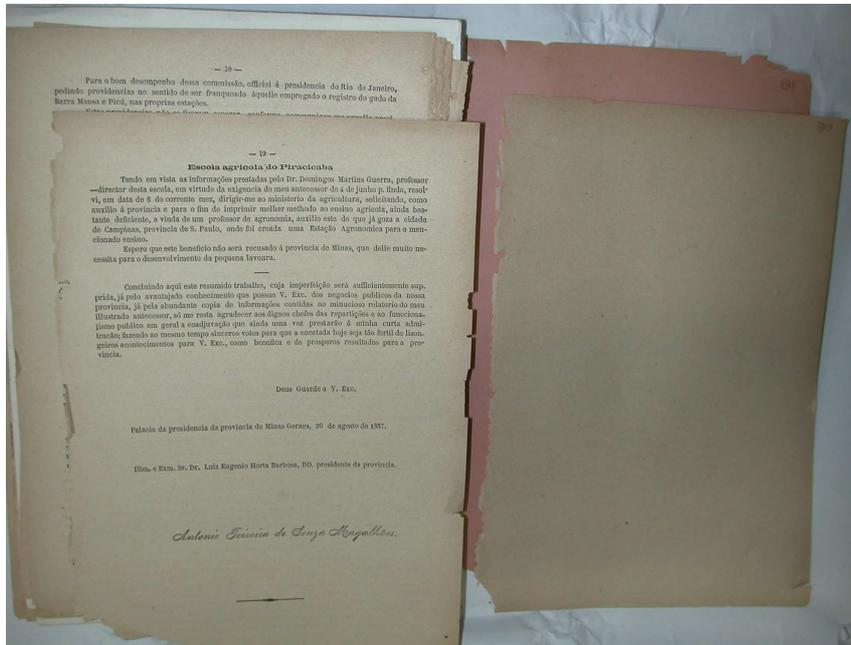
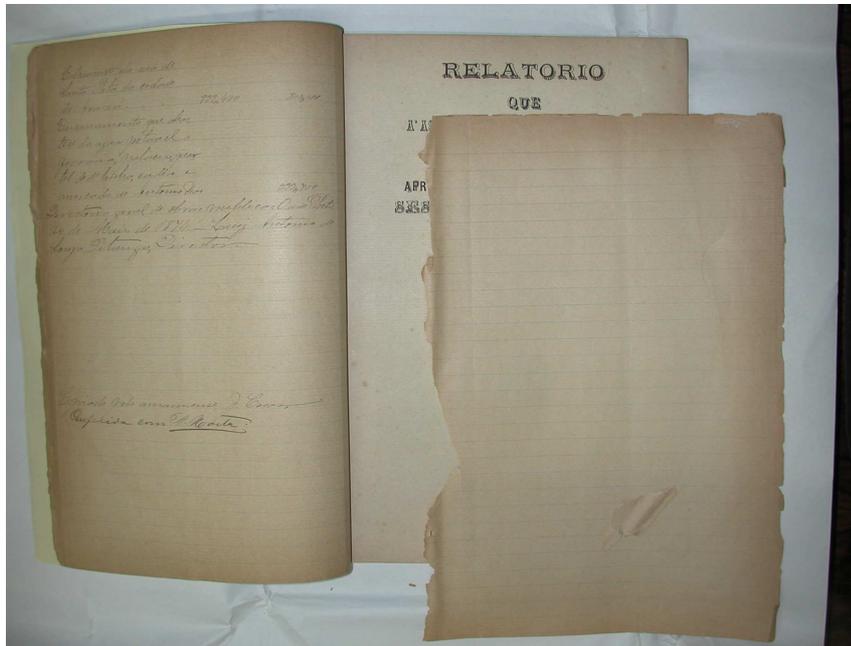
(continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 17.1</p>  <p>Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Sem filigrana, áspero ao tato, escurecido. Opaco, sem homogeneidade</p>
<p>pp 17.1.2</p>  <p>Foto: Demilson Vigiano</p>	<p>Sem filigrana, áspero ao tato, escurecido. Opaco, sem homogeneidade</p>

QUADRO 1

Características das amostras

(continua)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
<p>pp 17.1.3</p>  <p>Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Sem filigrana, áspero ao tato, escurecido, Opacidade média, sem homogeneidade</p>
<p>pp 17.2</p>  <p>Foto: Demilson Vígiano</p>	<p>Presença de filigrana, tipo “vergê”, liso ao tato, escurecido. Opaco, sem homogeneidade</p>

QUADRO 1

Características das amostras

(conclusão)

Identificação e imagem da amostra	Características visuais
-----------------------------------	-------------------------

pp 17.3

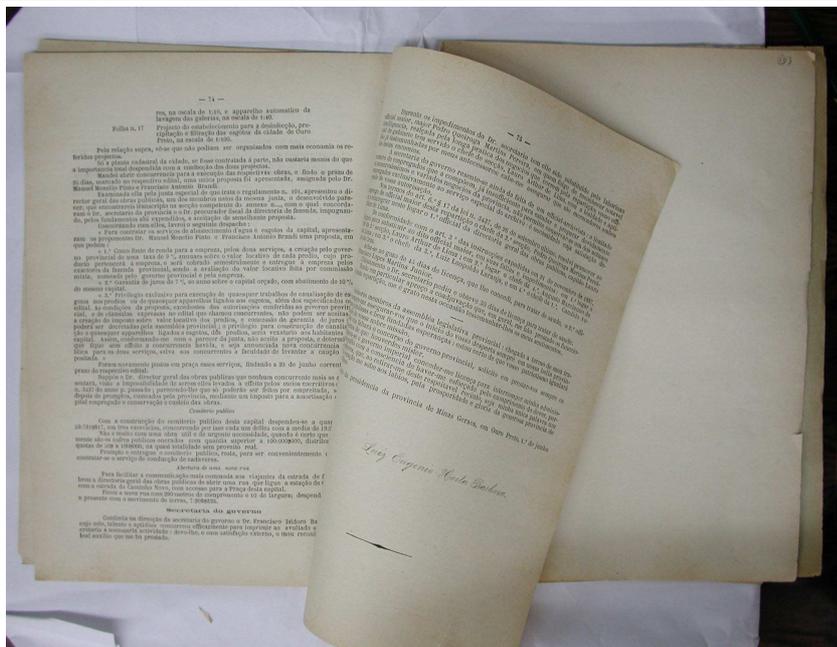
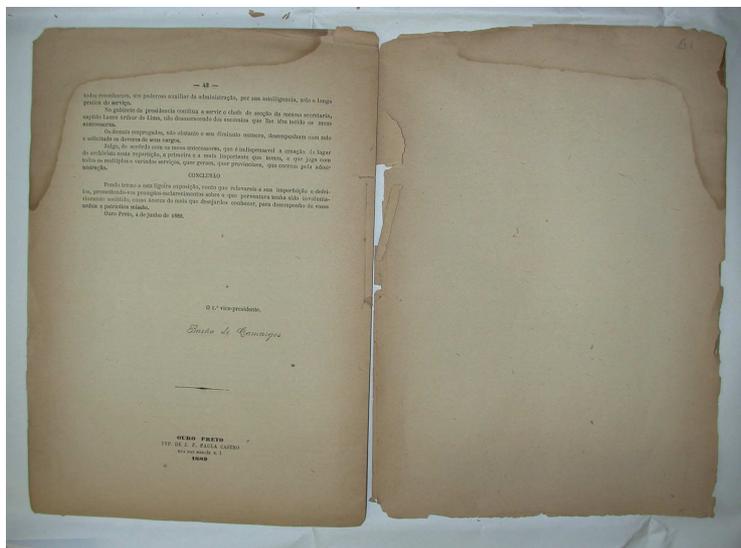


Foto: Demilson Vígiano

Sem filigrana, áspero ao tato, claro. Opaco, sem homogeneidade

pp 17.4



Demilson Vígiano

Foto:

Sem filigrana, áspero ao tato, escurecido, Opaco, sem homogeneidade

De acordo com os objetivos da pesquisa, efetuar um estudo dos processos de produção do papel da segunda metade do século XIX, dois conjuntos de amostras foram preparados para a avaliação das características de envelhecimento. Um que

visasse os ensaios químicos e outro que permitisse a realização dos testes físicos.

Para os ensaios químicos, não é necessário o uso de amostras de grandes dimensões. Portanto, foram utilizadas amostras de cerca de 5 x 5 mm, retiradas de locais que não interferissem na apresentação estética. A análise de uma amostra de papel com valor histórico e ou artístico, deve obedecer estritamente às necessidades. Não é fácil intervir sobre um material cuja representatividade é fundamental para a transmissão da memória e da cultura.

Já para os ensaios físicos, é necessário o uso de amostras de dimensões consideráveis. Encontrar essas amostras entre os papéis degradados e efetuar sua remoção total, foi uma tarefa difícil no desenvolvimento do trabalho. Vinte e uma folhas de todo o conjunto foram localizadas através de um levantamento criterioso de papéis “em branco”, que fossem representativos do processo de produção industrial do papel, mas que não possuíssem informações, portanto, sua retirada não causaria prejuízos ao acervo, evitando a perda de entendimento do documento. Mesmo assim foram retiradas, para os testes físicos, apenas sete folhas que apresentavam características comuns a todas as amostras. Características essas que pudessem de algum modo interferir na resistência física dos papéis. São elas:

- Presença de filigrana: Tipo de marca produzida no papel pela tela ou desenho translúcido estampado no papel, durante a fabricação, para fins de identificação, tornando-se visível quando o papel é observado contra a luz, imitando o papel antigo, que era produzido artesanalmente através de telas de bambu amarradas com fios de seda. Essas marcas, quando em papéis antigos, são denominadas de pontusais e vergaduras. Nos papéis contemporâneos são conhecidas como “acabamento vergê”.

- Aspereza: condição do papel que denuncia, através do tato, uma superfície desigual, acidentada, irregular.
- Liso ao tato: qualidade que expressa o nivelamento superficial de um papel de imprimir.
- Opacidade: relação entre a intensidade da luz incidente e a quantidade de luz transmitida pelo original. Um papel completamente opaco não permite a passagem da luz. Quando tem baixa opacidade, a imagem impressa num dos lados interfere no resultado impresso no verso, o que prejudica a leitura e altera as cores. As fibras de celulose são transparentes por natureza, porém causam a difusão da luz que atravessa a folha de papel; as cargas minerais aumentam a opacidade do papel, embora promovam redução das propriedades mecânicas; a opacidade aumenta em função da gramatura e do corpo do papel, e diminui com o aumento da refinação e da calandragem.
- Homogeneidade: que consiste em apresentar características visuais e translúcidas análogas por toda a área da folha.
- Aspecto claro ou escurecido que denuncia se o papel está em boas condições, ou em estado avançado de deterioração, acidificação.

Com base nestes critérios e após a realização dos ensaios químicos foram escolhidas as seguintes amostras para a realização dos testes físicos (QUADRO 2)

QUADRO 2
Amostras selecionadas para ensaios físicos

Amostra	Características
Pasta mecânica	
pp 17.1.3	Sem filigrana, áspero ao tato, escurecido, Opacidade média, sem homogeneidade
pp 17.2	Presença de filigrana, tipo “vergê”, liso ao tato, escurecido. Opaco, sem homogeneidade. Obs.: esta amostra apresenta aspecto de polpa química.
Polpa química	
pp 4.3	Presença de filigrana, tipo “vergê”, claro, liso ao tato, opacidade média, homogêneo
pp 10.5	Presença de filigrana, tipo “vergê”, liso ao tato, opaco, homogêneo.
pp 15.1	Sem filigrana, claro, liso ao tato, opaco, homogêneo.
pp 15.2	Sem filigrana, claro, liso ao tato, opaco, homogêneo.

As outras quinze amostras apresentavam características muito próximas entre si, não justificando efetuar os ensaios físicos em todas elas. Como foi descrito em 4.1 - Descrição dos suportes testados, na página 52 desta dissertação, a retirada total da amostra somente seria efetuada por absoluta necessidade. Não obstante às dificuldades de retirada das amostras, as mesmas puderam ser ensaiadas conforme as normas NBR NM ISO especificadas para cada ensaio.

6 PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo é dedicado à apresentação dos ensaios aos quais foram submetidas as amostras para identificação de polpa e avaliação de sua degradação.

As etapas para este estudo envolveram a coleta de amostras em locais precedidos de observação minuciosa e levantamento fotográfico das folhas que poderiam, em caso de necessidade, ser removidas em sua totalidade para a realização dos ensaios físicos que requerem dimensões específicas.

Algumas amostras tiveram pequenos fragmentos preparados em dispersão, conforme procedimento descrito na página 78 e observados ao microscópio estereoscópico, marca Olympus, modelo SZ-II, e registrados no livro de documentação do LACICOR - Laboratório da Ciência da Conservação do Centro de Conservação e Restauração de Bens Móveis - CECOR.

Baseado na comprovada experiência do LACICOR para análises em obras de arte e na bibliografia existente, foi utilizada metodologia para a caracterização dos materiais constituintes do papel e sua degradação química da seguinte forma:

- Aplicação de reagentes
- Análise microscópica
- Análises comparativas

6.1 Exames

O papel pode ser submetido a três tipos de exames distintos:

- Exame de pasta.

- Exame métrico.
- Exame óptico.

6.1.1 Exame de pasta

Como primeiro passo, foram identificados os processos de produção de pasta para estabelecer entre as amostras estudadas, aquelas compostas por pasta mecânica ou polpa química. Na maioria das vezes um exame visual é suficiente para esta determinação, no entanto, algumas amostras podem aparentar características de processos de produção diferentes dos quais foi produzida. Para que o estudo comparativo possa ser eficiente é, portanto necessária esta correta diferenciação.

O tipo de pasta usado na fabricação do papel pode ser manifestado através da identificação de alguns componentes como a lignina através do uso de reagentes específicos. A presença desse composto está condicionada ao tipo de tratamento que recebeu a matéria-prima. O tratamento químico, a elimina e o processo mecânico a mantém. Estes são os dois métodos utilizados para produção de papel na segunda metade do século XIX e que são aqui estudados.

A aplicação dos reagentes foi efetuada com o auxílio de um capilar de vidro estando a amostra sobre uma lâmina e este sistema sob a lente de um microscópio estereoscópico, para que pudessem ser observadas as mudanças de coloração que o reagente proporcionaria. Foram realizados os seguintes ensaios para pesquisa de tratamento da pasta:

6.1.1.1 Graff "C" (NBR 14132:1998)

A aplicação do corante Graff "C" permite a identificação de quase todos os tipos de fibras usados na fabricação de papel.

As principais aplicações deste corante são:

- a) diferenciação entre pasta química e mecânica;
- b) diferenciação entre o processo sulfato²⁰ e sulfito²¹ de pasta branqueada de conífera (madeira macia);
- c) diferenciação entre processo sulfato e sulfito de pasta de folhosa (madeira dura). A diferença de cor é mais acentuada para pastas não branqueadas do que branqueadas;
- d) diferenciação entre pasta de conífera e de folhosa;

É, portanto, um exame sugerido para análise geral do tratamento a que foi submetida a polpa durante seu processamento. Para este ensaio é necessário, antes, preparar as seguintes soluções:

- a) 40 g de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 100 ml de água.
- b) 100 g de cloreto de cálcio (CaCl_2) em 150 ml de água.
- c) Adicionar cerca de 100 g de cloreto de zinco seco (ZnCl_2) em cerca de 50 ml de água quente até o aparecimento de um resíduo. Esperar esfriar a

²⁰ Processo sulfato: neste processo, o licor de cozimento é o NaOH com Na_2S . Quando este era feito visando uma celulose de alto rendimento e resistência, chamava-se "processo Kraft". Este termo é hoje empregado indistintamente como equivalente da celulose sulfato. A resistência da celulose sulfato é mais elevada que a dos demais processos, porém sua cor é mais escura, o que leva ao emprego de vários estágios de branqueamento para alvejá-la. (Fonte: www.aracruz.com.br)

²¹ Processo sulfito: neste processo, o licor de cozimento é o $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, formado pela mistura de bissulfito de cálcio com um excesso de ácido sulfuroso (H_2SO_3). A celulose sulfito cozida lentamente a baixas temperaturas, desenvolve alta resistência, com alto teor de hemicelulose, sendo especialmente adequada para produção de papéis impermeáveis. (Fonte: *idem*)

temperatura ambiente e verificar se houve cristalização de parte do (ZnCl_2),

d) Misturar 0,9 g de iodeto de potássio (KI) e 0,65 g de iodo (I_2). Adicionar 50 ml de água, gota a gota e com agitação constante. A dissolução do I_2 com uma quantidade mínima de água é importante, porque o solvente para o I_2 é o KI. Para obter o corante Graff "C" é necessário transferir para um recipiente 20 ml da solução de AlCl_3 , 10 ml da solução de CaCl_2 e 10 ml da solução de ZnCl_2 e misturar. Adicionar 12,5 ml da solução de I_2 , misturar novamente e deixar em repouso em local escuro de 12 a 24 horas para deposição de qualquer precipitado formado. Transferir o sobrenadante para um frasco de cor âmbar e adicionar uma partícula de iodo. Guardar em local escuro.

Procedimento:

Aplicar duas ou três gotas do corante Graff "C" nas fibras a serem estudadas. Colocar a lâmina com as fibras coloridas no microscópio e examinar com aumento de 40x a 120x. Identificar as fibras com base nas cores desenvolvidas pelo corante Graff "C".

No QUADRO 3 apresentamos os resultados esperados das amostras de papel submetidas ao corante Graff "C".

QUADRO 3
Resultados esperados com o corante Graff “C”

Coloração desenvolvida após aplicação do corante	Tratamento ao qual a celulose foi submetida
Tons de amarelo, marrom e azul Cinza-azulado claro ou cinza Tons de amarelo Tons de violeta-claro	Polpa química de coníferas (madeira macia) - processo sulfato não branqueada - processo sulfato branqueada - processo sulfito não branqueada - processo sulfito branqueada
De verde-azulado a azul-escuro Tons de azul Tons de cinza Azul-claro ou cinza-azulado	Pasta química de folhosas (madeira dura) - processo sulfato não branqueada - processo sulfato branqueada - processo sulfito não branqueada - processo sulfito branqueada
Amarelo-vivo	Pasta mecânica
Vinho ou marrom-avermelhado	Trapos

Fonte: ABNT – NBR 14132:1998, pp 2 e 3.

6.1.1.2 Pesquisa de lignina

Os exames com finalidade de determinar a presença de compostos não-celulósicos, como a lignina, podem ser realizados com os seguintes reagentes:

- **Solução de floroglucina²²**

Trata-se de um ensaio quantitativo que evidencia o grau de estabilidade e de durabilidade do papel a partir da presença de lignina.

Para a preparação do reagente é necessário dissolver 1g de floroglucina²³ em uma mistura de 50 ml de metanol (CH₃OH), 50 ml de ácido clorídrico concentrado (HCl) e 50 ml de água.

²² MORAL, 2001, p. 54.

²³ 1,3,5 Benzenotriol. Um derivado de trinitrobenzeno que é usado, principalmente como um reagente laboratorial e, por ter propriedades antiespasmódicas, também é usado na indústria farmacêutica. (Fonte: www.websters-online-dictionary.org)

Procedimento:

Aplica-se o reagente sobre a amostra com o auxílio de um capilar e observa-se ao microscópio. As fibras que desenvolvem a coloração rosa carmim são as que acusam a presença de lignina, se a totalidade das fibras apresentar esta coloração, o papel caracteriza-se como produzido a partir de pasta mecânica. Isto acontece devido ao reagente que em contato com a lignina forma grupos cromóforos. Se a amostra não apresenta mudanças de cor, permanecendo da cor natural ou uma porcentagem muito pequena de fibras desenvolve a cor rosa carmim, esta amostra é considerada como papel produzido a partir de polpa química.

- **Reação corante de Herzberg (NBR 14131:1998)**

Este reagente a base de iodo pode confirmar o resultado encontrado através da aplicação da solução de floroglucina, ou seja, confirmar a presença de lignina e o processo ao qual a pasta foi submetida. O método que usa o corante Herzberg é aplicável para diferenciação qualitativa entre pastas mecânicas, polpas químicas e papéis de trapos.

Reagentes:

a) Solução de $ZnCl_2$, saturada à temperatura ambiente.

Adicionar $ZnCl_2$ a cerca de 100 ml de água quente até o aparecimento de um resíduo. Esperar esfriar a temperatura ambiente e verificar se parte do $ZnCl_2$ cristaliza. Estocar em frasco de cor âmbar.

b) Solução de iodo.

Misturar 2,1 g de KI e 0,1 g de I₂, Adicionar 5 ml de água, gota a gota e com agitação constante. A dissolução do I₂ com uma quantidade mínima de água é importante, porque o solvente para o I₂ é o KI. Se parte do I₂ permanecer insolúvel, provavelmente é porque a água foi adicionada muito rapidamente; neste caso, descartar esta solução.

Preparação do Corante de Herzberg

Misturar 15 ml da solução (a), 1 ml de água e toda a solução (b). Deixar repousar por 6 horas para deposição de qualquer precipitado formado. Transferir o sobrenadante para um frasco de cor âmbar e adicionar uma partícula de I₂.

Procedimento

Aplicar duas ou três gotas do corante Herzberg nas fibras preparadas sobre a lâmina que irá ao microscópio.

Colocar a lâmina com as fibras coloridas sob a lente do microscópio e examinar com aumento de 40x a 120x. Identificar as fibras com base nas cores desenvolvidas pelo corante de Herzberg.

QUADRO 4
Ensaio com corante de Herzberg

Coloração desenvolvida	Constituição revelada
Amarela	Pasta mecânica de madeira
Azul a violeta-azulada	Polpa química de madeira
Vermelha a vinho	Papel de trapo

6.1.1.3 Dispersões

Dispersão é qualquer disseminação de uma substância ao longo do volume de outra substância. Consiste numa suspensão das partículas do material a ser examinado num meio resinoso transparente, de índice de refração conhecido, preparada na forma de um filme, numa lâmina para microscopia. Uma observação microscópica da amostra dispersa pode proporcionar informações sobre a morfologia e estado de conservação da fibra.

- Preparação de dispersões para análise por microscopia de luz polarizada²⁴

Equipamentos e Materiais:

- Placa aquecedora (mantida a 90-95°C).
- Bisturi de ponta fina.
- Agulha de fio de tungstênio.
- Lâminas para microscopia.
- Lamínulas para microscopia.
- Resina “Aroclor” ou resina “Cargille Meltmount”.
- Espátula metálica de ponta fina.

Procedimento:

As amostras são cuidadosamente manipuladas sob um microscópio estereoscópico, com o auxílio de um micro-bisturi e uma espátula metálica de ponta fina. As minúsculas amostras são retiradas, devendo então ser preparadas as dispersões para análise por microscopia de luz polarizada. Uma vez selecionados os fragmentos a serem examinados, a amostragem destes é efetuada com a ponta de

²⁴ SOUZA, 1991. p. 60.

uma agulha ou com um bisturi, de modo que os minúsculos fragmentos fiquem, portanto, concentrados na ponta do utensílio utilizado para sua retirada. Em seguida, é efetuada a colocação destes fragmentos sobre uma gotícula de resina termoplástica (as indicadas acima, cujos índices de refração são conhecidos), previamente depositada numa lâmina de vidro para microscopia. Uma vez aí depositados, a lâmina de vidro é colocada sobre uma chapa aquecida a 90 – 95°C para que a resina seja fundida, englobando os fragmentos. A lâmina de vidro é então resfriada e sobre a gotícula de resina é colocada uma lamínula de vidro para microscopia. O conjunto é novamente colocado sobre a placa aquecida, a resina se funde novamente e se espalha, por capilaridade, no espaço lâmina-lamínula, e enquanto a lâmina ainda está aquecida pressiona-se ligeiramente a lamínula com a extremidade de um lápis-borracha, em movimentos circulares, formando, portanto, uma dispersão dos pigmentos no meio resinoso. A lâmina de vidro com a dispersão está, desta forma, pronta para ser analisada por microscopia de luz polarizada.

O QUADRO 5 apresenta as características dos dois tipos de pasta estudados, pasta mecânica e polpa química.

QUADRO 5
Características das fibras de madeira (padrão)

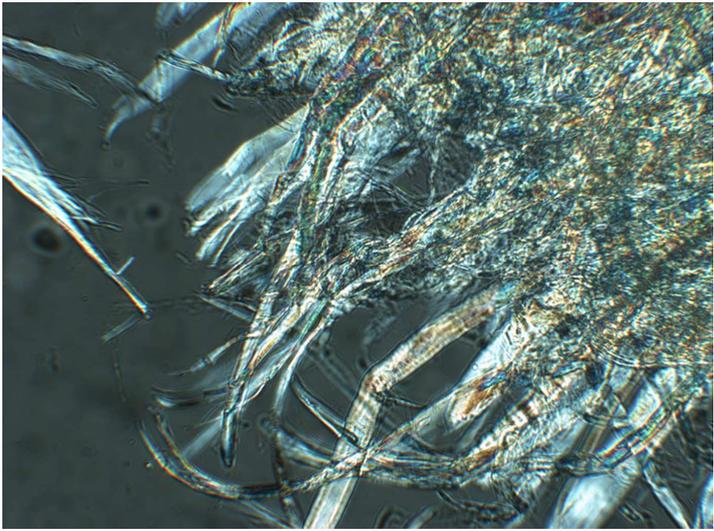
Fibra	Aparência microscópica (aumento de 100 X)	Características
<p>Pasta mecânica de madeira</p>		<p>Desfibramento através de agentes puramente mecânicos, por não utilizar produtos químicos, os compostos não celulósicos, como a lignina, permanecem, conferindo-lhe coloração amarelada.</p>
<p>Polpa química de madeira</p>		<p>Fibras obtidas através do uso de agentes químicos.</p>

Foto: Selma Rocha

Foto: Selma Rocha

Fonte: Reference set nº CF-7 commercial fibers, Cargille Laboratories Inc., lot # 1274.

6.1.1.4 Pesquisa da cola aplicada à pasta

A colagem interna consiste na adição à pasta que dará origem ao papel, de um agente de colagem que possibilitará sua utilização como suporte para a escrita e a impressão melhorando a resistência à penetração pelos líquidos. Não sendo efetuado este procedimento, o papel tenderia a absorver excessivamente a tinta. Somente os papéis mata-borrão e outros absorventes, nos quais a penetração é desejada, não recebem o adicional de cola.

- Identificação de agentes de colagem interna: amido e dextrina²⁵

Reativos:

- Solução iodo-iodeto de potássio: 1,7 g de KI e 2,5 g de I₂ em 100 ml de água.

Procedimento:

Adicionar uma gota de reagente na amostra sob o microscópio. Os resultados esperados são descritos no QUADRO 6.

QUADRO 6
Resultados esperados

Coloração desenvolvida	Agente de colagem revelado
Azul	Amido (alta concentração)
Pontos dispersos azuis ou negros	Amido (baixas concentrações)
Vermelho tendendo para violeta	Dextrina

6.1.1.5 Pesquisa de alúmen [KAl(SO₄)₂]²⁶

Este exame pode revelar a presença do composto KAl(SO₄)₂ utilizado para fixação

²⁵ MORAL, 2001, p. 70

²⁶ *idem*

do breu na colagem do papel. Geralmente, a prova de $KAl(SO_4)_2$ é utilizada para auxiliar na determinação do grau de envelhecimento da celulose. Como reagente, utiliza-se o corante eriocromocianina cuja fórmula é $C_{23}H_{15}Na_3O_9S$.

É preparado dissolvendo-se 5 g de $C_{23}H_{15}Na_3O_9S$ por litro de água deionizada.

Este é um reagente bastante sensível, originalmente de cor café amarelado, que pode metalizar-se com íons Al^{+3} e formar um pigmento de cor violeta que se fixa ao papel. O resultado é uma mancha azul-violeta. É um exame qualitativo, apenas denuncia a presença deste composto no papel. A intensidade da coloração está em proporção com a concentração de íons Al^{+3} .

6.1.2 Exame métrico

Para determinar as características métricas de uma folha de papel, é preciso tomar as seguintes medidas:

- Dimensões da folha (comprimento, largura e espessura conforme norma: NBR NM – ISO 534:2006).
- Peso por metro quadrado (gramatura²⁷ conforme norma: NBR NM – ISO 536:2006).

6.1.3 Exame óptico

Consiste na observação dos aspectos visuais relacionados abaixo:

- Presença de sujidades: excrementos, poeira, fuligem e outras partículas que

²⁷ Massa de uma folha de papel expressa em gramas por metro quadrado (g/m^2). Peso de uma folha de papel cuja medida é um metro quadrado de área, expresso em gramas.

podem estar aderidas ao papel.

- Desgastes provocados por atrito ou fricção.
- Perfurações provocadas por insetos xilófagos.
- Manchas provocadas, principalmente, por líquidos.
- Rasgos provenientes do manuseio associado à fragilidade do papel.
- Presença de manchas provocadas por fungos.
- Presença de foxing, manchas amarelas ou castanhas que se manifestam no papel e são, provavelmente provocadas pelo desenvolvimento de microorganismos ou causadas por impurezas no papel em presença de umidade.
- Suscetibilidade a fragmentação quando se encontra em estado elevado de acidificação, tornando-o quebradiço.

Estas características irão mostrar as mudanças estéticas sofridas pelos papéis ácidos ao longo do tempo.

6.2 Ensaio Relacionados ao Envelhecimento

6.2.1 Identificação do grau de alteração da celulose – Reação de Tollens²⁸

O nível de degradação da celulose pode ser determinado através da titulação de suas propriedades redutoras, isto é, da quantidade de grupos aldeídos²⁹ finais presentes.

²⁸ MORAL, 2001, p. 67

Uma celulose inalterada apresenta cadeias longas com poucos grupos aldeídos terminais. Ao deteriorar-se, a celulose sofre rupturas na cadeia com formação de numerosos grupos aldeídos finais. Estes grupos são capazes de reduzir os íons de prata (Ag^+) que são a base das reações de Tollens³⁰. Esta reação é revelada com o desenvolvimento de partículas de prata sobre a amostra estudada, no entanto, pela falta de padrões relacionados a este ensaio, o nível de degradação foi estabelecido através da observação direta e comparação entre as amostras submetidas a este teste. É um ensaio qualitativo, apenas mostra a celulose degradada através de partículas de Ag^0 manifestadas sobre a amostra. No reagente de Tollens, o cátion selecionado é a prata, que passa de Ag^+ a Ag^0 , modificando uma solução incolor em um precipitado negro, capaz de espelhar a face interna de um recipiente de vidro.

Preparação:

Reativos:

- nitrato de prata (AgNO_3): 1%
- hidróxido de amônio (NH_4OH).
- Material de controle: glicose.

Procedimento:

Verter aproximadamente 2 ml da solução de AgNO_3 a 1% em um tubo de ensaio.

Acrescentar NH_4OH gota a gota, agitando sempre. Aparecerá um precipitado

²⁹ Composto químico orgânico que se caracteriza pela presença, em sua estrutura, do grupamento H-C=O (carbonila), ligado a um radical alifático ou aromático. Aldeído é uma palavra derivada do termo em inglês: *alcohol dehydrogenated*. (Fonte: pt.wikipedia.org)



³⁰ Bernhard Christian Gottfried Tollens (1841 – 1918), químico alemão que se debruçou principalmente sobre a estrutura química das moléculas de açúcar. A fórmula molecular da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) foi estabelecida por ele em 1888. (Fonte: pt.wikipedia.org)

pardacento que se acentua a medida que aumenta a concentração do reativo.

Continuar a adição do segundo reativo até que o precipitado se dissolva e se obtenha uma solução incolor, transparente.

Acrescentar uma pequena quantidade de glicose à solução e colocar o tubo de ensaio em “banho maria” a 70 – 80°C durante dez minutos, aproximadamente.

Repetir o mesmo procedimento, mas substituindo a glicose por amostras de papel onde se acredita tenha celulose deteriorada. No caso da glicose, a prata metálica forma um espelho na parede do tubo de ensaio. No caso do papel deteriorado aparecem partículas de prata na superfície do papel, devido à quebra das moléculas de celulose em monômeros de glicose. Isto pode ser observado sob o microscópio logo que o reagente tenha secado sobre a amostra.

6.2.2 pH (NBR 14348:1999)

O pH é definido como a concentração de íons hidrogênio (H^+) em uma solução. Para que uma solução seja ácida é necessário que a concentração de íons H^+ seja maior que a concentração de íons hidroxila OH^- . Se a solução for neutra, pode-se dizer que a H^+ é igual a OH^- . Por outro lado, se uma solução é básica, significa que a OH^- é maior que a H^+ ³¹. O valor do pH é um número aproximado entre 0 e 14 que indica se uma solução é ácida ($pH < 7$), neutra ($pH = 7$), ou básica/alcalina ($pH > 7$). pH é o símbolo para a grandeza físico-química “potencial hidrogeniônico” ou poder de concentração de íons H^+ . Essa grandeza – potencial hidrogeniônico – é um índice que indica o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio qualquer. O

³¹ SOUZA, 1988. p. 39

conceito foi introduzido em 1909 pelo químico dinamarquês Søren Peder Lauritz Sørensen (1868 – 1939).

O efeito da acidez sobre as fibras de celulose, provoca sua degradação por hidrólise. O pH, como dito anteriormente, é influenciado pela qualidade dos constituintes do papel.

Para determinar o pH das amostras estudadas, foi utilizado o método descrito na Norma ABNT NBR 14348. Esta Norma descreve um método para determinar o pH superficial, pela medida da concentração do íon H^+ da superfície do papel, sem destruição da amostra. Como o método não é destrutivo, ele pode ser aplicado em papéis de livros e documentos.

A acidez excessiva é uma causa séria para a degradação do papel; portanto, é necessário conhecer a concentração do íon hidrogênio, para que possam ser aplicadas técnicas adequadas de preservação ou restauro para aumentar a vida útil de livros e documentos.

Princípio da norma:

Um eletrodo de membrana chata é imerso em uma gota d'água na superfície do papel. O pH do papel é determinado com alta exatidão e repetitividade, sem destruição da amostra.

Reagentes:

- Água destilada ou deionizada com pH entre 6,2 e 7,3
- Soluções-tampão padrão, com valores conhecidos de pH de 4,0; 7,0; e 9,2.

Aparato:

- Aparelho medidor de pH com eletrodo de membrana chata, que permita medição em uma gota d'água.

- Material não absorvente, para servir de apoio e permitir um contato firme do eletrodo com a superfície do corpo-de-prova em exame (por exemplo, borracha).
- Material absorvente, para remover a água ao término do ensaio.
- Cronômetro.

Preparação dos corpos-de-prova:

- Selecionar no mínimo cinco corpos-de-prova de diferentes espécimes. Como este procedimento é usado normalmente como ensaio não destrutivo, a unidade pode ser um livro e o corpo-de-prova uma folha deste livro.

Procedimento:

- Colocar o material não absorvente sobre uma superfície nivelada e sobre esta o corpo-de-prova.
- Colocar uma gota de água destilada ou deionizada sobre o corpo-de-prova, sem espalhar o líquido.
- Imergir a membrana do eletrodo na gota d'água, deixando-a imersa até que o valor do pH seja constante, o que em geral é atingido após 2 minutos de contato. Imediatamente após a leitura, remover o eletrodo verticalmente.

6.2.3 Testes de envelhecimento acelerado

Os testes de envelhecimento acelerado foram sugeridos neste trabalho para que pudessem servir de comparativo ao envelhecimento natural das amostras. No entanto, através de dois artigos, percebeu-se que o envelhecimento acelerado traria pouca ou nenhuma contribuição a esta pesquisa.

Henk Porck e Rene Teygeler, no artigo de sua autoria: *Paper – Decay - Accelerated*

*aging and rate of degradation*³², relatam que o envelhecimento acelerado potencializa o processo de envelhecimento natural do papel ao submetê-lo a condições extremas na câmara de climatização. Testes de envelhecimento acelerado são freqüentemente usados para determinar a permanência do papel e antecipar os efeitos em longo prazo de um tratamento de conservação em particular, mas mesmo nesta aplicação específica, há muitas questões sobre a veracidade na predição dos resultados.

As alterações que são registradas nas complexas propriedades do papel através do envelhecimento acelerado, não podem ser simplesmente relatadas em sua composição química, pois no envelhecimento natural as variáveis são inúmeras.

Um fator complicador é a maneira como o papel é exposto a condições de envelhecimento artificial. Confirmando estudos anteriores de algumas instituições como, Library of Congress (Washington - EUA) e The Netherlands Institute for Cultural Heritage (Amsterdam - Holanda), e ainda pesquisas da National Library of Australia (Canberra - Austrália), Slovak National Archives (Bratislava - Eslováquia), e da Koninklijke Bibliotheek (Haia - Holanda), têm mostrado que os papéis de livros envelhecem diferentemente de uma só folha. Alguns desses estudos mostraram que sob condições de envelhecimento artificial, o centro de uma pilha de papel sofre maior deterioração que as regiões mais próximas das margens diferentemente do que ocorre no envelhecimento natural.

Os ensaios de envelhecimento acelerado de papel são feitos, comumente, sob uma variedade de temperaturas e índices de umidade relativa porque as reações de degradação química do papel variam de acordo com estas condições, por isso mesmo, a validade dos resultados do envelhecimento acelerado quando

³² Disponível em: <<http://www.kanw.nl>> . Acesso em 25 set. 2006.

relacionados com envelhecimento natural tem várias limitações.

No segundo artigo, *A papermaker's view of the standard for permanent paper, ISO 9706*³³, Inga-Lisa Svensson e Ylwa Alwarsdotter, pesquisadoras da Suécia, questionam a importância da lignina nos processos degradativos do papel. Durante o desenvolvimento de padronização para o papel permanente (ISO 9706) foram discutidos diversos fatores que deveriam ser levados em conta para o envelhecimento e a permanência do papel. A questão do pH, não foi problema, já que existe uma concordância que as reações hidrolíticas associadas à acidez, estão entre os principais agentes da degradação do papel, a discussão é se a lignina é algo danoso ou não. Durante o desenvolvimento do padrão ISO 9706, vários métodos de envelhecimento acelerado foram estudados. Temperaturas de 80°C e umidade relativa de 65% foram usadas por 24 dias nos testes laboratoriais. Alguns ácidos e compostos não-celulósicos, como a lignina, contidos no papel proporcionaram uma boa resistência depois do envelhecimento acelerado, até melhor que papéis neutros feitos de polpas químicas, cujos processos de polpação, sabe-se que eliminaram a lignina e, portanto, este composto não poderia ser a causa do envelhecimento natural. A decisão, a partir dos resultados dessa pesquisa, foi excluir o envelhecimento acelerado do texto da padronização. Um anexo informativo ao texto do padrão explica o porquê. Segundo as autoras, existem três razões principais para esta exclusão:

- Envelhecimento acelerado toma muito tempo.
- Envelhecimento acelerado não dá maiores informações que outros testes, a respeito do papel.
- Muitos papéis que passaram pelo teste de envelhecimento acelerado

³³ Disponível em: <<http://www.ifla.org>>. Acesso em 25 set. 2006.

continham proporções substanciais de polpa mecânica e isto necessita de certificação científica para que essas polpas sejam comparadas ao papel especificado no padrão.

Sabe-se também que:

- Lignina é facilmente oxidável.
- Lignina causa mudanças severas de cor.
- Papéis que contêm lignina interferem na cor de outros papéis quando em contato com eles.

Entretanto, a determinação ISO 9706 não estabelece qualquer limite para a lignina contida nos papéis. Em vez disso, o padrão apresenta um limite para número Kappa, um número que expressa a sensibilidade do material à oxidação baseado na quantidade de resíduos de lignina. O mais lógico, segundo elas, seria considerar o fato de que o papel é sensível à oxidação, portanto, será oxidado em pouco tempo e, portanto, instável em longos períodos de tempo.

Baseado nestes dois artigos, decidiu-se por descartar quaisquer análises comparativas entre processos de envelhecimento acelerado – artificial – e o ocorrido naturalmente.

6.3 Ensaios Físicos para Papéis

Estes ensaios foram realizados na Escola SENAI “Theobaldo De Nigris” na cidade de São Paulo no período entre os dias 11 e 21 de dezembro de 2006.

A maneira de o papel resistir à ação de forças externas depende de sua composição fibrosa, de sua formação e também de seu estado de conservação. Existem vários ensaios de resistência que são utilizados, atualmente, pela indústria papelreira e que

podem ser aplicados ao papel envelhecido com fins de pesquisa. Nenhum dos ensaios, entretanto, é uma medida fundamental, mas uma combinação de vários fatores, como:

- Flexibilidade, que permite que o papel se dobre sem quebrar.
- Integridade das ligações interfibras que proporcionam resistência ao rasgo.
- Resistência da própria fibra que permitirá algum alongamento.

Como parâmetros de resistência foram selecionados os seguintes ensaios:

- Resistência à tração e ao alongamento: NBR NM – ISO 1924-2:2001
- Arrebentamento: NBR NM – ISO 2758:2007
- Capacidade de absorção de água – método Cobb: NBR NM – ISO 535:1999

6.3.1 Resistência à Tração e ao Alongamento

Tração define-se como a força máxima tracionada por unidade de largura que o papel suporta antes de se romper.

Tem por princípio a submissão de um corpo-de-prova de dimensões padronizadas a tração até a ruptura a uma velocidade constante de carga, usando um aparelho capaz de medir e indicar a força máxima de tração. Este princípio também está relacionado ao alongamento. O alongamento é a deformação causada no papel, antes que ele se rompa, quando é submetido a um esforço de tração.

Os valores de alongamento sofrem, portanto, interferência dos mesmos fatores que afetam a resistência à tração.

O ensaio de resistência à tração é importante em papéis para embalagens. No caso de papéis para impressoras rotativas a resistência à tração indica a possibilidade de

ruptura, quando submetidos à tensão exercida durante o processo de impressão. Durante o processo de fabricação do papel, os principais fatores que afetam a resistência à tração são:

- Refinação. Dependendo do tratamento recebido durante seu processamento, as fibras podem ter sofrido degradação e enfraquecimento, dando origem a papéis fracos.
- Resistência individual das fibras;
- Formação e estrutura da folha;
- Comprimento médio da fibra;
- A quantidade/qualidade do agente de colagem adicionado à pasta
- Quantidade de carga mineral adicionada

6.3.2 Arrebetamento

É a pressão máxima que uma única folha de papel pode suportar sob as condições de ensaio. Esta pressão é uniformemente distribuída e aplicada perpendicularmente à superfície do papel

Tem por princípio a colocação de um corpo-de-prova sobre um diafragma elástico circular, preso rigidamente nas bordas, mas com a superfície sobre o diafragma livre. Um fluido hidráulico é bombeado a uma velocidade constante, expandindo o diafragma até a ruptura do corpo-de-prova. A resistência ao arrebetamento é a pressão hidráulica máxima aplicada ao papel.

Este ensaio determina a resistência ao arrebetamento de papel, quando submetido à pressão hidráulica crescente. Esta resistência é controlada por diversos fatores,

como:

- Resistência ao arrebentamento aumenta com crescente refinação, para decrescer com excesso desta. A baixa resistência ao arrebentamento pode ser atribuída, em parte, ao corte das fibras.
- As variações na gramatura e na espessura causam comumente variação na resistência ao arrebentamento;
- O uso de aditivos e colas afeta consideravelmente o comportamento do papel e o resultado do ensaio.

6.3.3 Capacidade de Absorção de Água - Método de Cobb

Por definição temos que é a massa de água, calculada, absorvida por 1m² de papel em um tempo especificado, sob condições normalizadas de ensaio.

Tem por principio a pesagem de um corpo-de-prova imediatamente antes e após exposição à água por um tempo especificado. O resultado do seu aumento em massa é expresso em gramas por metro quadrado (g/m²)

Este ensaio determina a capacidade de absorção de água em papéis e os resultados estão diretamente ligados à colagem interna e superficial.

7 RESULTADOS

7.1 Exame de Pasta

- **Ensaio com o corante Graff “C”**

A partir deste exame foi possível determinar corretamente os tratamentos aos quais as pastas foram submetidas e tivemos como resultados:

Pasta mecânica: 35% do total de amostras estudadas

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

As amostras identificadas como pasta mecânica são discriminadas no QUADRO 7.

QUADRO 7
Amostras submetidas ao ensaio com o corante Graff “C” reveladas como pasta mecânica

Amostra	Coloração desenvolvida
pp 4.2	Amarelo vivo.
pp 17.1	Amarelo vivo.
pp 17.1.2	Amarelo vivo.
pp 17.1.3	Amarelo vivo.
pp 17.2*	Amarelo vivo.
pp 17.3	Amarelo vivo.
pp 17.4	Amarelo vivo.

*Aparenta, visualmente, polpa química.

Polpa química: 65% do total de amostras estudadas

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm

As amostras encontradas de polpa química submetidas ao ensaio com o corante Graff “C” apresentaram dois tipos de tratamento (QUADRO 8).

QUADRO 8
Amostras submetidas ao corante Graff “C” reveladas como polpa química

Amostra	Coloração desenvolvida	Tratamento
pp 3.1	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 4.1	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 4.3	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 4.4	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 5	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 10.5	Tons de violeta-claro	Polpa de madeira macia, sulfato, sulfito, branqueada.
pp 10.7.1	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 11.4	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 11.5	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 12.3	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 15.1	Tons de violeta-claro	Polpa de madeira macia, sulfato, sulfito, branqueada.
pp 15.2	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada
pp 16	Cinza azulado claro ou cinza	Polpa madeira macia, sulfato, branqueada

Na análise das amostras identificadas como polpa química todas elas apresentaram, polpa de madeira macia branqueada. Os tratamentos de polpa observados foram dois. (GRÁF. 1).

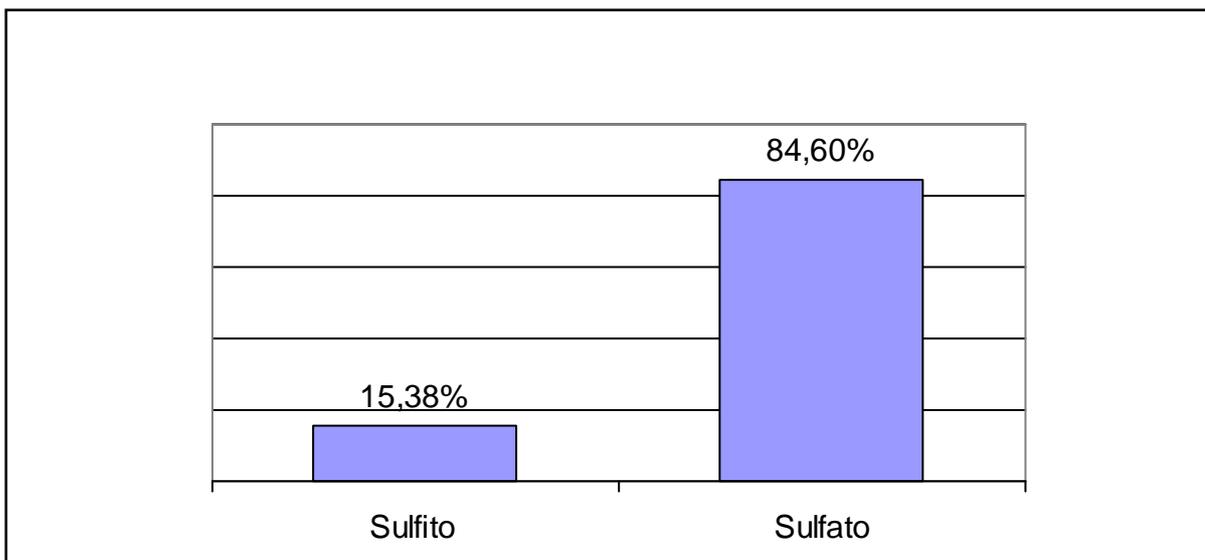


GRÁFICO 1 – Tratamentos de polpa química

Obs.: todas as amostras, de pasta mecânica e de polpa química revelaram o uso de madeira macia, ou seja, coníferas.

Papel de trapo

Número total de amostras de referência: 1

Dimensões da amostra: cerca de 5 x 5 mm.

Resultado: A amostra apresentou neste ensaio o desenvolvimento da coloração vinho ou marrom avermelhado. Este resultado indica o uso de fibra têxtil na composição deste papel.

Papel contemporâneo: *off set*

Número total de amostras de referência: 1

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

Resultado: A amostra de papel contemporâneo – *off set* apresentou o desenvolvimento da coloração azul claro ou cinza azulado, indicando, como era de se esperar, polpa de madeira dura, já que, atualmente, a pasta para produção do papel *off set* é proveniente de angiospermas como o eucalipto. E, ainda, revelou

tratamento ao sulfito e branqueada.

- **Pesquisa de lignina**
 - **Uso da solução de floroglucina**

Pasta mecânica

Número total de amostras de referência: 7

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm

O QUADRO 9 traz os resultados das amostras identificadas como pasta mecânica e que foram submetidas à solução de floroglucina.

QUADRO 9
Amostras de pasta mecânica submetidas à Solução de floroglucina

Amostra	Coloração desenvolvida nas fibras	Resultados
pp 4.2	Rosa carmim.	Presença de lignina
pp 17.1	Rosa carmim.	Presença de lignina
pp 17.1.2	Rosa carmim.	Presença de lignina
pp 17.1.3	Rosa carmim.	Presença de lignina
pp 17.2*	Rosa carmim.	Presença de lignina
pp 17.3	Rosa carmim.	Presença de lignina
pp 17.4	Rosa carmim.	Presença de lignina

*Aparenta, visualmente, polpa química.

Todas as amostras identificadas como pasta mecânica adquiriram a tonalidade rosa carmim ao serem submetidas ao reativo de floroglucina, indicando que não houve qualquer tipo de tratamento para eliminação de lignina, confirmando, portanto, a identificação de pasta mecânica.

Polpa química

Número total de amostras de referência: 13

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm

O QUADRO 10 traz os resultados das amostras que foram identificadas como polpa química e que foram submetidas à solução de floroglucina.

QUADRO 10
Amostras de polpa química submetidas à Solução de floroglucina

Amostra	Coloração desenvolvida nas fibras	Resultados
pp 3.1	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 4.1	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 4.3	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 4.4	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 5	Poucas fibras adquiriram coloração rosa carmim.	Sem lignina*
pp 10.5	Poucas fibras adquiriram coloração rosa carmim.	Sem lignina*
pp 10.7.1	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 11.4	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 11.5	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 12.3	Sem mudança de cor.	Sem lignina
pp 15.1	Poucas fibras adquiriram coloração rosa carmim.	Sem lignina*
pp 15.2	Poucas fibras adquiriram coloração rosa carmim.	Sem lignina*
pp 16	Sem mudança de cor.	Sem lignina

*A quantidade de fibras lignificadas foi insignificante.

A maioria das amostras identificadas como polpa química, não apresentou mudanças de cor nas fibras quando submetidas ao reativo de floroglucina. Em algumas amostras, uma quantidade muito pequena de fibras apresentou coloração rosa carmim. Este resultado foi considerado como insignificante, confirma, portanto, a identificação do tratamento de polpa.

Papel de trapo**Número total de amostras de referência:** 1**Dimensões das amostras:** cerca de 5 x 5 mm.

Resultado: Esta amostra quando submetida ao reativo de floroglucina não apresentou mudança de cor nas fibras. Resultado esperado, pois os papéis de trapo eram produzidos com fibras têxteis, sendo as principais provenientes de algodão, linho ou cânhamo, portanto não possui lignina em sua constituição.

Papel contemporâneo: *off set***Número total de amostras de referência:** 1**Dimensões das amostras:** cerca de 5 x 5 mm.

Resultado: Esta amostra quando submetida ao reativo de floroglucina não apresentou mudança de cor nas fibras. Resultado esperado, pois os papéis *off set* atuais são produzidos com polpas provenientes de madeiras duras, como eucalipto por exemplo, submetidas a tratamentos que eliminam os compostos não celulósicos.

- **Uso do corante Herzberg**

Pasta mecânica**Número total de amostras de referência:** 7**Dimensões das amostras:** cerca de 5 x 5 mm.

O QUADRO 11 traz os resultados das amostras de pasta mecânica submetidas ao reativo de Herzberg.

QUADRO 11
Amostras de pasta mecânica submetidas ao corante Herzberg

Amostra	Coloração desenvolvida nas fibras	Resultados
pp 4.2	Amarela	Presença de lignina
pp 17.1	Amarela	Presença de lignina
pp 17.1.2	Amarela	Presença de lignina
pp 17.1.3	Amarela	Presença de lignina
pp 17.2*	Amarela	Presença de lignina
pp 17.3	Amarela	Presença de lignina
pp 17.4	Amarela	Presença de lignina

*Aparenta, visualmente, polpa química.

Todas as amostras de pasta mecânica apresentaram-se totalmente amarelas, não houve qualquer tipo de tratamento para eliminação de constituintes não celulósicos. Portanto, confirma o resultado encontrado no uso do reativo de floroglucina.

Pasta química

Número total de amostras de referência: 13

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

O QUADRO 12 traz os resultados das amostras de polpa química submetidas ao reativo de Herzberg.

QUADRO 12
Amostras de polpa química submetidas ao Reativo de Herzberg

Amostra	Coloração desenvolvida nas fibras	Resultados
pp 3.1	Azul.	Sem lignina
pp 4.1	Azul.	Sem lignina
pp 4.3	Azul.	Sem lignina
pp 4.4	Azul.	Sem lignina
pp 5	Violeta, tendendo para azul. Algumas fibras tendendo para marrom.	Sem lignina*
pp 10.5	Violeta, tendendo para azul. Algumas fibras tendendo para marrom.	Sem lignina*
pp 10.7.1	Violeta, tendendo para azul. Algumas fibras tendendo para marrom.	Sem lignina*
pp 11.4	Azul.	Sem lignina
pp 11.5	Azul.	Sem lignina
pp 12.3	Azul.	Sem lignina
pp 15.1	Violeta, tendendo para azul. Algumas fibras tendendo para marrom.	Sem lignina*
pp 15.2	Violeta, tendendo para azul. Algumas fibras tendendo para marrom.	Sem lignina*
pp 16	Azul.	Sem lignina

*A quantidade de fibras lignificadas foi insignificante.

Algumas amostras de polpa química apresentaram o desenvolvimento de coloração violeta, tendendo para azul com algumas fibras tendendo para marrom, mas mesmo assim as concentrações encontradas foram muito baixas, por isso foram consideradas como polpa química, conforme resultado indicado em NBR 14131. A maioria das amostras de polpa química apresentou coloração azulada que indica a presença de celulose pura. Confirma, portanto, a identificação no exame com reativo de floroglucina.

Papel de trapo

Número total de amostras de referência: 1

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

Resultado: Esta amostra quando submetida ao corante de Herzberg desenvolveu a

coloração vermelha tendendo para vinho. Este resultado indica o uso de fibra têxtil na composição deste papel, portanto não possui lignina em sua constituição.

Papel contemporâneo: *off set*

Número total de amostras de referência: 1

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

Resultado: Esta amostra quando submetida ao corante de Herzberg desenvolveu a coloração violeta-azulada. Resultado esperado, pois os papéis *off set* atuais são produzidos com polpas provenientes de madeiras duras, como eucalipto por exemplo, submetidas a tratamentos que eliminam os compostos não celulósicos.

○ **Dispersões**

Apenas três amostras de pasta mecânica, três de polpa química e a amostra de trapo foram submetidas à análise por dispersão. Estas amostras apresentaram nos exames ópticos algumas características comuns às demais amostras.

Nas amostras de pasta mecânica:

- Sem filigrana
- Áspero ao tato
- Escurecido
- Opaco
- Sem homogeneidade

E na maioria das amostras de polpa química:

- Sem filigrana
- Claro,
- Liso ao tato
- Pouca opacidade
- Homogêneo

Não foi considerado necessário fazer a dispersão de todas as amostras por serem visualmente muito similares e os ensaios químicos, feitos anteriormente, apresentarem, também muitas semelhanças entre as amostras de cada grupo identificado.

Através da observação microscópica da dispersão de fragmentos da amostra foi possível analisar as condições físicas das fibras.

Pasta mecânica

Imagens das dispersões das amostras de pasta mecânica ao microscópio (FIG. 24).

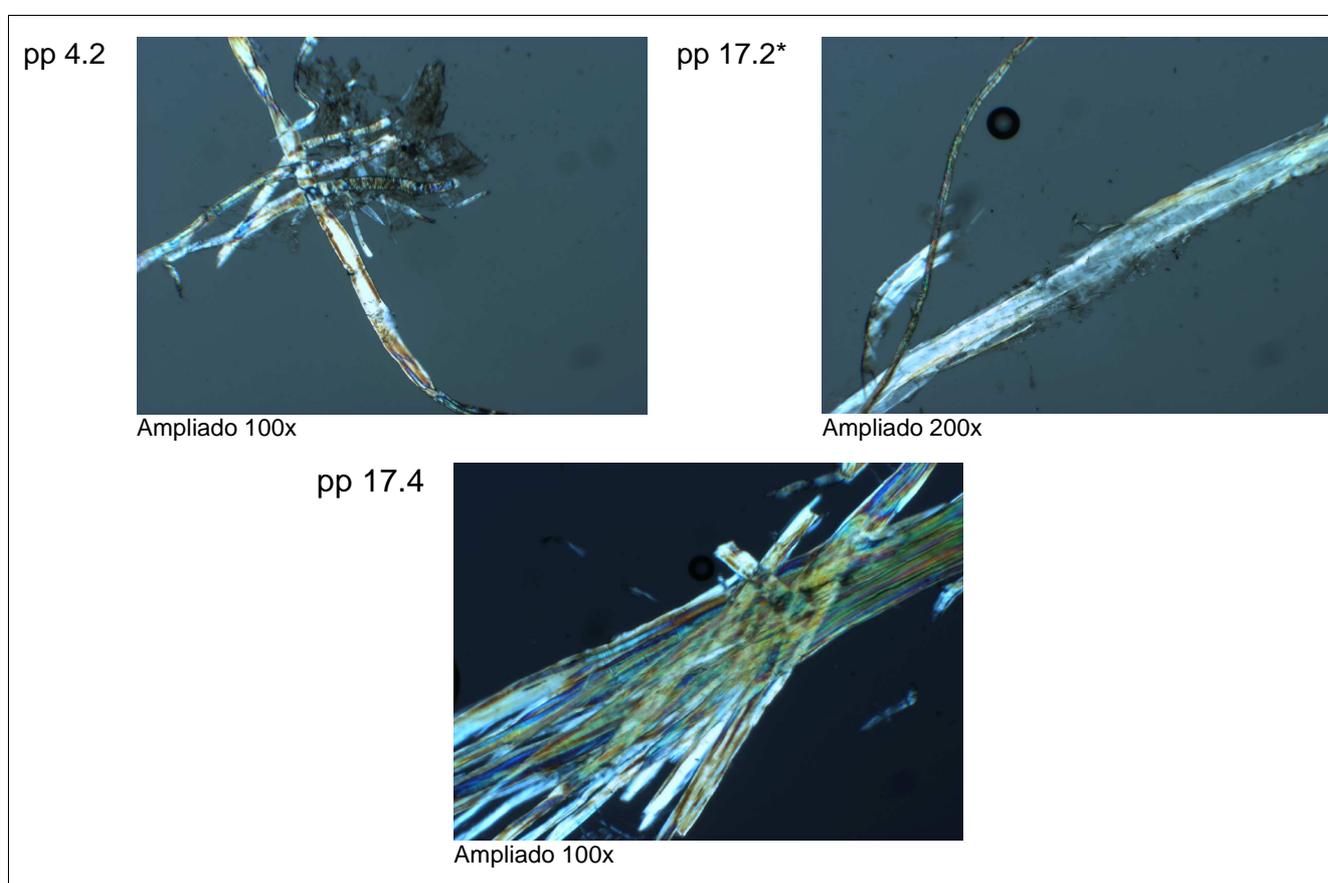


FIGURA 24 – Imagens das dispersões das amostras de pasta mecânica.

Fotos: Selma Rocha

*Aparenta, visualmente, polpa química.

As imagens das dispersões das amostras de pasta mecânica apresentaram fibras com aparência deteriorada e várias partículas que foram consideradas resíduos não eliminados durante o processamento da pasta, já que esta interpretação não contradiz os resultados dos exames referentes à identificação deste processamento.

Polpa química

Imagens das dispersões das amostras de polpa química ao microscópio (FIG. 25).

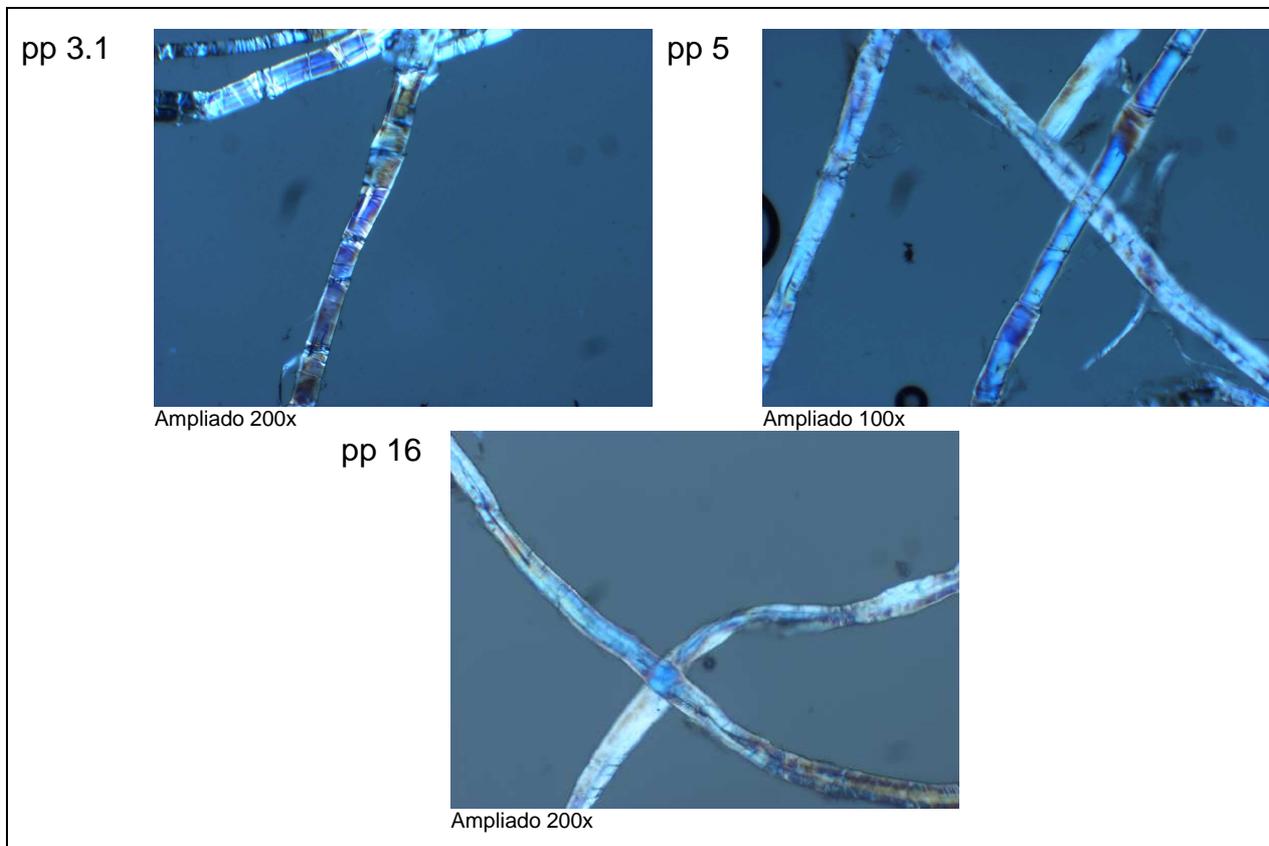


FIGURA 25 – Imagens das dispersões das amostras de pasta química.
Fotos: Selma Rocha

As imagens das dispersões das amostras de polpa química apresentam fibras em bom estado de conservação e presença de poucas partículas que foram consideradas sujidades, já que esta afirmativa não contradiz os resultados dos exames referentes à identificação deste processamento.

Trapo

Imagem da dispersão da amostra de trapo sob o microscópio (FIG 26)

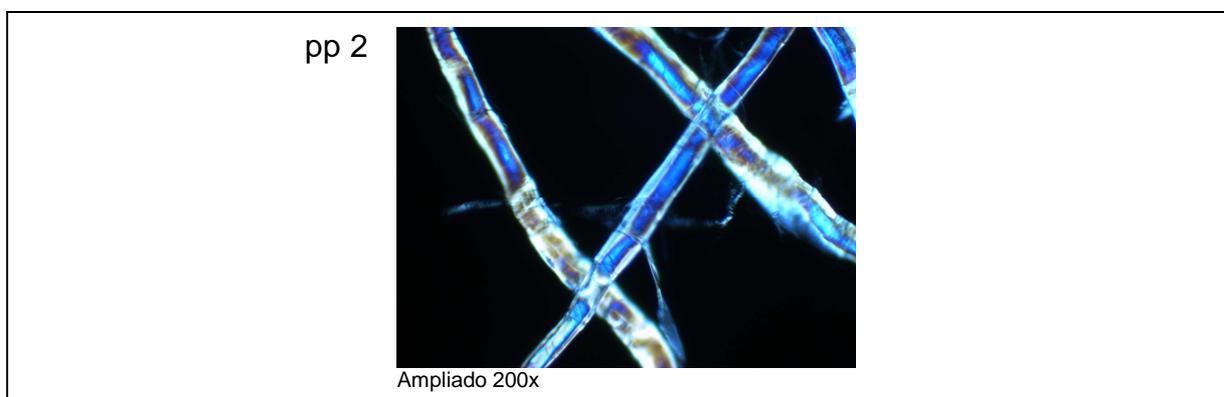


FIGURA 26 – Imagem da dispersão da amostra de trapo.

Foto: Selma Rocha

A imagem da dispersão da amostra de papel de trapo apresenta fibras em bom estado de conservação, sem partículas que pudessem ser identificadas como resíduos de qualquer natureza.

- **Pesquisa de cola aplicada**

Pasta mecânica

Número total de amostras de referência: 7

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm. O QUADRO 13 traz os resultados das amostras de pasta mecânica submetidas ao reativo para pesquisa de cola aplicada.

QUADRO 13

Amostras de pasta mecânica submetidas ao reativo para pesquisa de cola

Amostra	Coloração desenvolvida	Resultados
pp 4.2	Azul.	Presença de muito amido
pp 17.1	Pequenas inclusões negras.	Presença de pouco amido
pp 17.1.2	Pequenas inclusões negras.	Presença de pouco amido
pp 17.1.3	Vermelho com áreas arroxeadas.	Presença de dextrina
pp 17.2*	Pequenas inclusões negras.	Presença de pouco amido
pp 17.3	Vermelho com áreas arroxeadas.	Presença de dextrina
pp 17.4	Pequenas inclusões negras.	Presença de pouco amido

*Aparenta, visualmente, polpa química.

O GRÁF. 2 mostra, estatisticamente, os resultados das amostras de pasta mecânica submetidas à Pesquisa de Cola Aplicada.

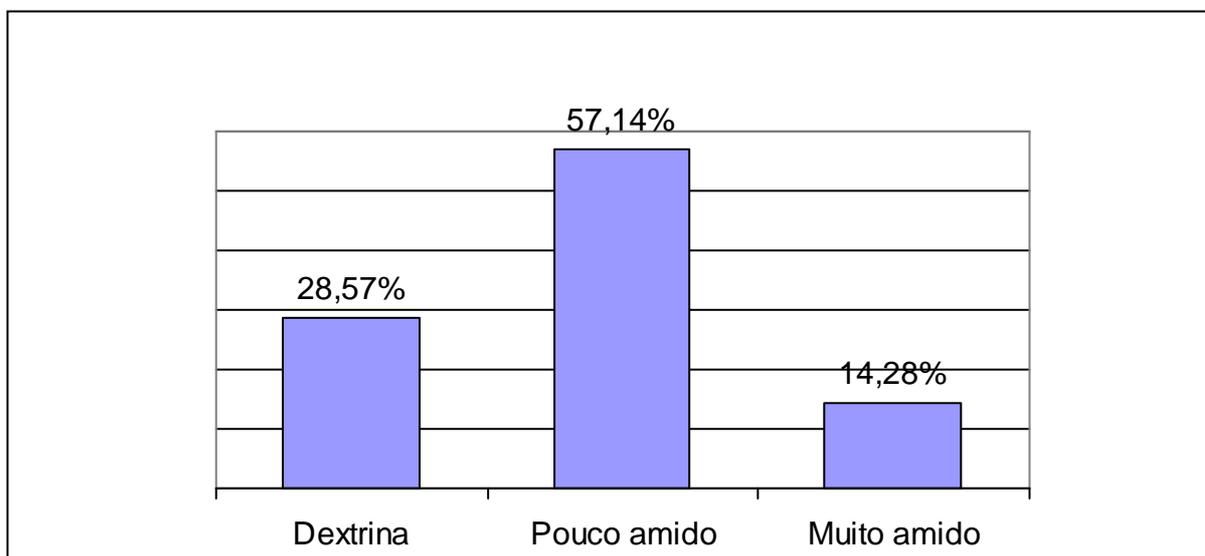


GRÁFICO 2 – Pesquisa de cola aplicada em pasta mecânica.

Polpa química

Número total de amostras de referência: 13

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

O QUADRO 14 traz os resultados das amostras de polpa química submetidas ao reativo para pesquisa de cola aplicada.

QUADRO 14
Amostras de polpa química submetidas ao reativo para pesquisa de cola

Amostra	Coloração desenvolvida	Resultados
pp 3.1	Azul	Presença de muito amido
pp 4.1	Azul	Presença de muito amido
pp 4.3	Azul	Presença de muito amido
pp 4.4	Azul	Presença de muito amido
pp 5	Azul	Presença de muito amido
pp 10.5	Azul	Presença de muito amido
pp 10.7.1	Vermelho com áreas arroxeadas.	Presença de dextrina
pp 11.4	Azul	Presença de muito amido
pp 11.5	Azul	Presença de muito amido
pp 12.3	Azul	Presença de muito amido
pp 15.1	Pequenas inclusões negras.	Presença de pouco amido
pp 15.2	Vermelho com áreas arroxeadas.	Presença de dextrina
pp 16	Azul	Presença de muito amido

O GRÁF. 3 mostra, estatisticamente, os resultados das amostras de polpa química submetidas à Pesquisa de Cola Aplicada.

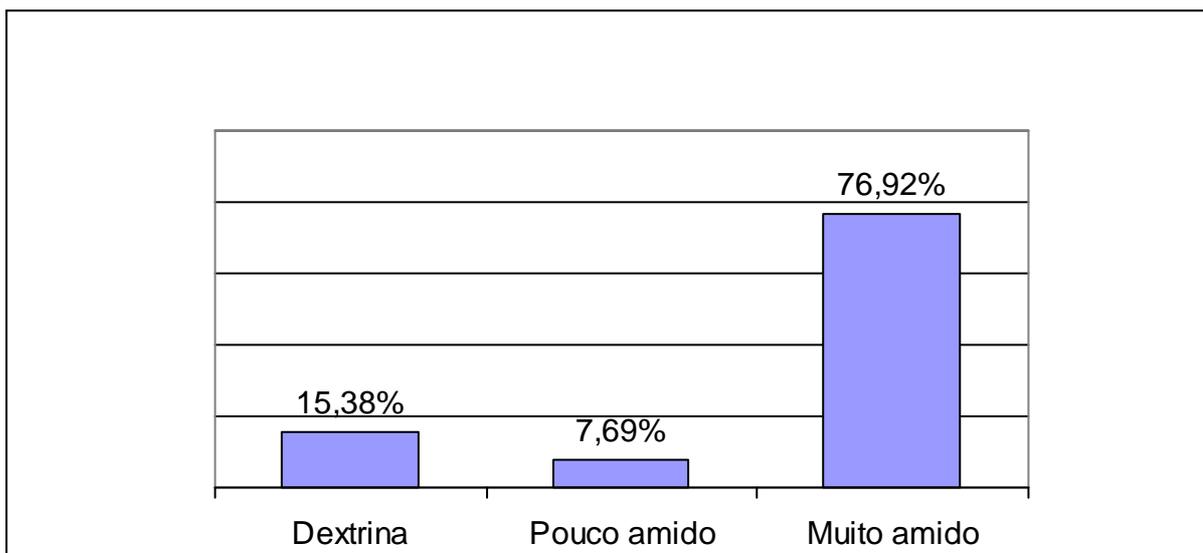


GRÁFICO 3 – Pesquisa de cola aplicada em polpa química.

Papel de trapo: este papel possui, em sua constituição, colagem de origem animal. Não justificaria, realizar ensaios para estudo desse tipo de colagem, já que o objetivo da mesma foi estudar o papel ácido.

Papel contemporâneo

Produtos utilizados para colagem do papel contemporâneo: ³⁴

- Cola sintética tipo ASA (anidrido de alquil succinico)
- Cola sintética tipo AKD (dímero de alquil ceteno)

A cola ASA Baysize I 18 do fornecedor Kemyra tem os seguintes registros no CAS: 32072-96-1 (55 a 65%); 28777-98-2 (35 a 45%); 53520-67-5 (1 a 10%) e 58598-42-8 (1 a 2%).

A cola ASA Lasar 220 do fornecedor EKA tem o registro CAS 68784-12-3.

A cola AKD EKA DR C222 (emulsão catiônica) tem registro CAS 84989-41-3.

- **Identificação de alúmen**

Pasta mecânica

Número total de amostras de referência: 7

³⁴ Dados gentilmente fornecidos por International Paper do Brasil Ltda.

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

O QUADRO 15 traz os resultados das amostras de pasta mecânica submetidas ao corante eriocromocianina.

QUADRO 15
Amostras de pasta mecânica submetidas ao corante eriocromocianina

Amostra	Coloração desenvolvida	Resultados
pp 4.2	violeta	Presença de alumínio
pp 17.1	violeta	Presença de alumínio
pp 17.1.2	violeta	Presença de alumínio
pp 17.1.3	violeta	Presença de alumínio
pp 17.2*	violeta	Presença de alumínio
pp 17.3	violeta	Presença de alumínio
pp 17.4	violeta	Presença de alumínio

Resultados esperados, pois se sabe que o alumínio $[KAl(SO_4)_2]$ foi utilizado neste período para a fixação do breu como agente de colagem interna, propiciando condições favoráveis a impressão.

Polpa química

Número total de amostras de referência: 13

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

O QUADRO 16 traz os resultados das amostras de polpa química submetidas ao corante eriocromocianina.

QUADRO 16

Amostras de polpa química submetidas ao corante eriocromocianina

Amostra	Coloração desenvolvida	Resultados
pp 3.1	violeta	Presença de alúmen
pp 4.1	violeta	Presença de alúmen
pp 4.3	violeta	Presença de alúmen
pp 4.4	violeta	Presença de alúmen
pp 5	violeta	Presença de alúmen
pp 10.5	violeta	Presença de alúmen
pp 10.7.1	violeta	Presença de alúmen
pp 11.4	violeta	Presença de alúmen
pp 11.5	violeta	Presença de alúmen
pp 12.3	violeta	Presença de alúmen
pp 15.1	violeta	Presença de alúmen
pp 15.2	violeta	Presença de alúmen
pp 16	violeta	Presença de alúmen

Resultados esperados, pois se sabe que o alúmen $[KAl(SO_4)_2]$ foi utilizado neste período para a fixação do breu como agente de colagem interna, propiciando condições favoráveis a impressão.

Papel de trapo

Papéis de trapo possuem em sua constituição, colagem animal, sendo então desnecessário o uso de $KAl(SO_4)_2$ para qualquer função. Portanto, não justificaria realizar esse ensaio sobre este papel.

Papel off set

Os papéis *off set* contemporâneos possuem em sua constituição, colagem sintética (AKD, ASA, etc.), sendo então desnecessário o uso do $KAl(SO_4)_2$ para qualquer função. Portanto, não justificaria realizar esse ensaio sobre este papel.

7.2 Exame Métrico

Após realizar os exames de pasta, pudemos separar corretamente os papéis de pasta mecânica e polpa química e, assim, estabelecer valores médios de gramatura e espessura. Para determinar a gramatura e espessura das amostras, as mesmas foram retiradas (apenas folhas antecipadamente soltas), medidas e pesadas e após, foram devolvidas às suas respectivas posições no acervo. O resultado da gramatura é um valor aproximado. Para procedimento padrão conforme a norma NBR NM – ISO 536:2000 seria necessário efetuar a retirada de uma peça de dimensões 100 x 100 mm o que configuraria, neste caso, um ensaio destrutivo, não sendo justificável. A espessura das amostras foi estabelecida com o uso do instrumento “Espessímetro Mitutoyo N° 2046-08”.



FIGURA 27 – Espessímetro
Fonte: Foto Mário Souza

A TAB. 1 traz os resultados da gramatura e espessura das amostras de pasta mecânica.

TABELA 1
Características métricas das amostras de pasta mecânica

Identificação da amostra	Gramatura	Espessura
pp 4.2	~ 55 g/m ²	0,1 mm
pp 17.1	~ 65 g/m ²	0,1 mm
pp 17.1.2	~ 60 g/m ²	0,08 mm
pp 17.1.3	~ 65 g/m ²	0,1 mm
pp 17.2*	~ 60 g/m ²	0,08 mm
pp 17.3	~ 70 g/m ²	0,085 mm
pp 17.4	~ 45 g/m ²	0,09 mm

*Aparenta, visualmente, polpa química.

Temos para as amostras de pasta mecânica:

- Gramatura média: 60 g/m²
- Espessura média: 0,09 mm

Na TAB. 2 os resultados da gramatura e espessura das amostras de polpa química.

TABELA 2
Características métricas das amostras de polpa química

Identificação da amostra	Gramatura	Espessura
pp 3.1	~ 55 g/m ²	0,11 mm
pp 4.1	~ 60 g/m ²	0,07 mm
pp 4.3	~ 50 g/m ²	0,07 mm
pp 4.4	~ 65 g/m ²	0,08 mm
pp 5	~ 55 g/m ²	0,08 mm
pp 10.5	~ 80 g/m ²	0,15 mm
pp 10.7.1	~ 65 g/m ²	0,085 mm
pp 11.4	~ 70 g/m ²	0,085 mm
pp 11.5	~ 65 g/m ²	0,07 mm
pp 12.3	~ 65 g/m ²	0,09 mm
pp 15.1	~ 60 g/m ²	0,075 mm
pp 15.2	~ 85 g/m ²	0,09 mm
pp 16	~ 85 g/m ²	0,12 mm

Temos para as amostras de polpa química:

- Gramatura média: 66g/m²
- Espessura média: 0,08 mm

Na TAB. 3 os resultados da gramatura e espessura da amostra de trapo.

TABELA 3
Características métricas da amostra de trapo

Identificação da amostra	Gramatura	Espessura
pp 2	~ 85 g/m ²	0,11 mm

Como comparativo, foi utilizado um papel contemporâneo – *off set* (TAB. 4).

TABELA 4
Características métricas do papel contemporâneo – *off set*

Identificação da amostra	Gramatura	Espessura
Marca: Ripax, Laser 75 Premium Quality Paper Archival Quality	75 g/m ² *	0,1 mm

*Conforme identificação na embalagem do fabricante

7.3 Exame Óptico

Após a caracterização dos processos de produção dos papéis estudados, foi possível estabelecer alguns padrões visuais de degradação para os papéis produzidos com pasta mecânica e polpa química. Para este exame foram observadas as seguintes características visuais das amostras:

- Sujidades: partículas aderidas ou sobrepostas ao suporte.
- Desgaste: dano causado por fricção, pelo uso.
- Perfurações: causadas pela presença de insetos.
- Manchas causadas por líquidos.

- Rasgos causados por manuseio
- Fungos que se desenvolvem sobre materiais celulósicos em presença de umidade, causando a fragilização do mesmo.
- Foxing: manchas amarelas ou castanhas que se manifestam no papel com o tempo. São provavelmente provocadas pelo desenvolvimento de microorganismos.
- Fragmentação causada pela acidificação elevada do acervo estudado.

O QUADRO 17 apresenta os padrões de degradação que foram encontrados nas amostras selecionadas de papéis de pasta mecânica.

QUADRO 17

Padrões de degradação presentes nas amostras de pasta mecânica

Identificação da Amostra	Degradações							
	Sujidades	Desgaste	Perfurações	Manchas	Rasgos	Fungos	Foxing	Fragmentação
pp 4.2								
pp 17.1								
pp 17.1.2								
pp 17.1.3								
pp 17.2								
pp 17.3								
pp 17.4								

As amostras de pasta mecânica apresentaram, estatisticamente, os resultados conforme GRÁF. 4.

As amostras de polpa química apresentaram, estatisticamente, os resultados conforme GRÁF. 5.

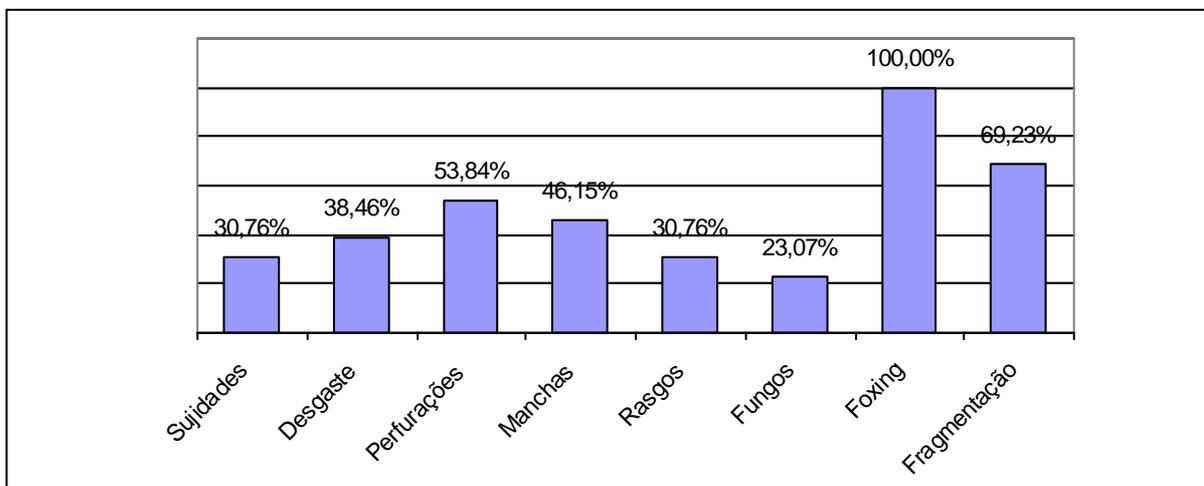


GRÁFICO 5 – Padrões de degradação encontrados nas amostras de polpa química.

Na amostra de papel de trapo foram encontradas as seguintes degradações:

- Sujidades
- Manchas
- Fungos
- Foxing

7.4 Ensaios Relacionados ao Envelhecimento

- **Identificação do grau alteração de celulose**

Pasta mecânica

Número total de amostras de referência: 7

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

O QUADRO 19 traz os resultados das amostras de pasta mecânica submetidas à reação de Tollens.

QUADRO 19
Amostras de pasta mecânica submetidas à reação de Tollens

Amostra	Reação sobre a amostra	Resultados
pp 4.2	Desenvolvimento de poucas partículas de prata tendendo para quantidade média	Degradação baixa
pp 17.1	Coloração da amostra mascara prováveis partículas de prata.	indefinido
pp 17.1.2	Coloração da amostra mascara prováveis partículas de prata.	indefinido
pp 17.1.3	Coloração da amostra mascara prováveis partículas de prata.	indefinido
pp 17.2*	Coloração da amostra mascara prováveis partículas de prata.	indefinido
pp 17.3	Desenvolvimento de quantidades médias de partículas de prata	Degradação média
pp 17.4	Coloração da amostra mascara prováveis partículas de prata.	Indefinido

*Aparenta, visualmente, polpa química.

No GRÁF. 6 os resultados, estatisticamente, para os papéis de pasta mecânica.

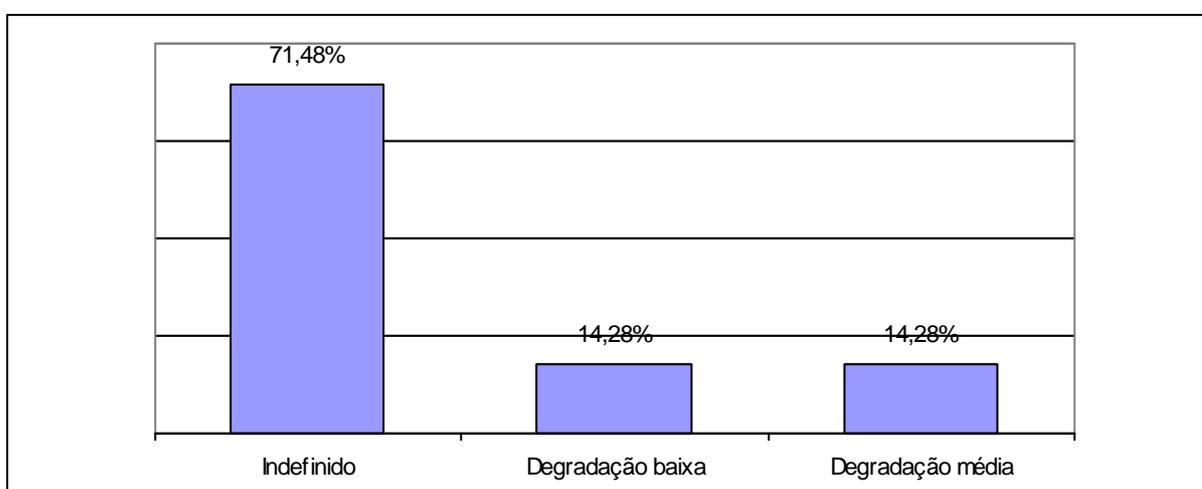


GRÁFICO 6 – Degradação encontrada nas amostras de pasta mecânica

A maioria das amostras de pasta mecânica submetidas ao ensaio, apresentou resultado indefinido, pois a coloração do papel impossibilitou a observação de partículas de prata sobre o mesmo. Este resultado não coloca em questão a qualidade do ensaio já que no grupo de amostras de polpa química apresentou resultados mais concretos.

Polpa química

Número total de amostras de referência: 13

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm.

O QUADRO 20 traz os resultados das amostras de polpa química submetidas à reação de Tollens.

QUADRO 20
Amostras de polpa química submetidas à reação de Tollens

Amostra	Reação sobre a amostra	Resultados
pp 3.1	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa
pp 4.1	Não apresentou desenvolvimento de partículas de prata.	Degradação muito baixa ou inexistente
pp 4.3	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa
pp 4.4	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa
pp 5	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa
pp 10.5	Desenvolvimento de muitas partículas de prata	Degradação alta
pp 10.7.1	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa
pp 11.4	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa
pp 11.5	Desenvolvimento de quantidades médias de partículas de prata	Degradação média
pp 12.3	Desenvolvimento de poucas partículas de prata tendendo para quantidade média	Degradação de baixa a média
pp 15.1	Desenvolvimento de poucas partículas de prata tendendo para quantidade média	Degradação de baixa a média
pp 15.2	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa
pp 16	Desenvolvimento de poucas partículas de prata	Degradação baixa

No GRÁF. 7 os resultados, estatisticamente, para os papéis de polpa química.

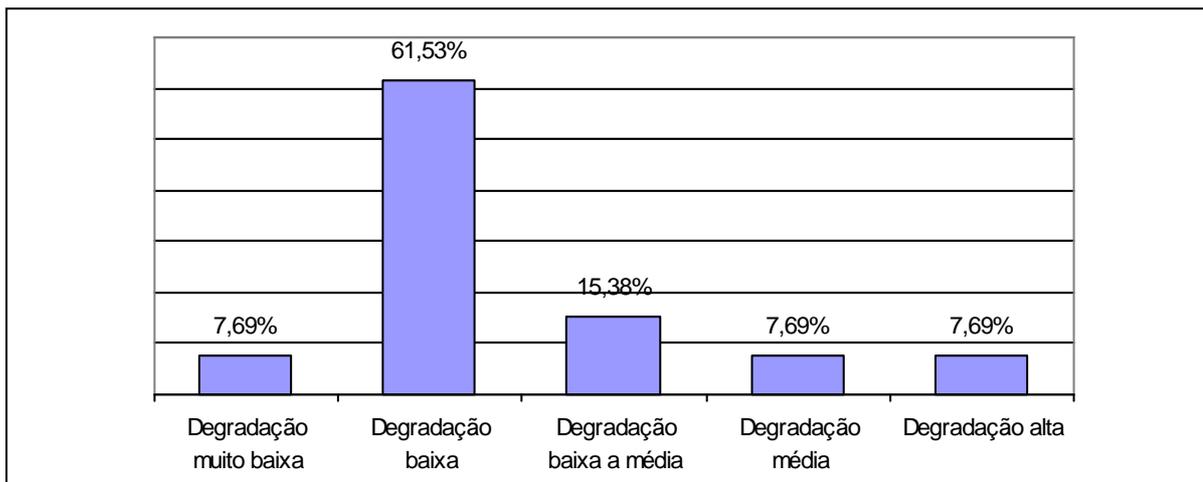


GRÁFICO 7 – Degradação encontrada nas amostras de polpa química.

Papel de trapo

Número total de amostras de referência: 1

Dimensões das amostras: cerca de 5 x 5 mm

Resultado: Esta amostra quando submetida ao reativo de Tollens não apresentou desenvolvimento de partículas de prata. Por ser papel produzido com fibras têxteis, este resultado era esperado.

Os resultados foram inconclusivos por causa da interferência do amido usado como agente decolagem nas amostras de pasta mecânica e polpa química.

- **pH**

Número total de amostras de referência: 22

Dimensões da amostras: Não houve retirada de amostras. O ensaio foi realizado conforme norma NBR 14348:1999

O QUADRO 21 traz os resultados das amostras de pasta mecânica submetidas à mensuração do pH.

QUADRO 21
Amostras de pasta mecânica submetidas ao ensaio para pH

Identificação da amostra	Resultados
pp 4.2	4,2
pp 17.1	4,1
pp 17.1.2	4,5
pp 17.1.3	4,6
pp 17.2*	3,2
pp 17.3	4,2
pp 17.4	4,2

*Aparenta, visualmente, polpa química.

Maior valor: 4,6

Menor valor: 3,2

Valor médio: 4,1

O QUADRO 22 traz os resultados das amostras de polpa química submetidas à mensuração do pH.

QUADRO 22
Amostras de polpa química submetidas ao ensaio para pH

Identificação da amostra	Resultados
pp 3.1	4,4
pp 4.1	5,3
pp 4.3	4,2
pp 4.4	4,3
pp 5	5,3
pp 10.5	6,6
pp 10.7.1	6,4
pp 11.4	5,1
pp 11.5	4,1
pp 12.3	5,2
pp 15.1	5,1
pp 15.2	4,5
pp 16	5,4

Maior valor: 6,6

Menor valor: 4,1

Valor médio: 5,0

O QUADRO 23 traz o resultado da amostra de trapo submetida à mensuração do pH.

QUADRO 23
Amostra de papel de trapo submetida ao ensaio para pH

Identificação da amostra	Resultado
pp 2	5,7

Este resultado está relacionado ao contato do papel de trapo com os papéis ácidos por um longo período.

O QUADRO 24 traz o resultado da amostra de papel contemporâneo – *off set* submetida à mensuração do pH.

QUADRO 24
Papel contemporâneo – *off set* submetido ao ensaio para pH

Identificação da amostra	Resultados
Marca: Ripax, Laser 75 Premium Quality Paper Archival Quality.	8,0

Resultado esperado, pois este é o valor médio de pH informado pelos fabricantes deste tipo de papel.

Todas a amostras selecionadas do acervo apresentaram pH abaixo de 7,0, ou seja, todas elas foram consideradas como ácidas ou acidificadas, inclusive a amostra de papel de trapo – pp 2 – que permaneceu junto ao acervo, composto, na grande maioria, por papel ácido.

7.5 Ensaio Físicos para Papéis

Após a realização dos ensaios relacionados à pasta, percebeu-se que seria desnecessário realizar os testes físicos com todas as 21 amostras por apresentarem, a maioria, características similares. Apenas 7 amostras que continham características comuns a todas as outras, foram retiradas do acervo e submetidas aos testes realizados na Escola SENAI – “Theobaldo de Nigris”. Os critérios para escolha destas amostras foram os descritos a seguir:

- Amostras de pasta mecânica: pp 17.1.3 e pp 17.2
 - Colagem do papel: dextrina e amido. As demais amostras apresentam resultados análogos.
 - Valores de gramatura aproximados às médias encontradas para o processo de produção do papel de pasta mecânica. Maior espessura: pp 17.1.3 e menor: pp 17.2.
 - Resultados no exame óptico são representativos do conjunto de amostras selecionadas.
 - As duas amostras apresentam, respectivamente, o maior e o menor valores de pH encontrados nas amostras de pasta mecânica, 4.6 e 3.2.

- Amostras de polpa química: pp 4.3; pp 10.5; pp 15.1; pp 15.2.
 - Tratamento ao qual foi submetida a polpa: duas amostras de processo sulfito e duas de processo sulfato. Os dois processos encontrados através da aplicação do Corante Graff “C”
 - Colagem do papel: amostras representativas do uso de dextrina, muito amido ou pouco amido.

- No exame métrico, os valores de gramatura encontrados nas amostras de polpa química foram variados, portanto, optou-se por selecionar amostras que abrangessem esses valores encontrados. Uma amostra apresenta gramatura de 50 g/m² (menor valor encontrado), outra apresenta 85 g/m² (maior valor encontrado) e outras duas amostras que apresentam valores médios. Os valores encontrados para espessura também são representativos do conjunto de amostras selecionadas.
- Resultados do exame óptico são representativos do conjunto de amostras selecionadas.
- As quatro amostras de polpa química selecionadas para estes ensaios apresentaram no teste de degradação da celulose (reação de Tollens) valores representativos de todo o conjunto selecionado. Ou seja, degradação baixa (duas amostras), degradação baixa a média (uma amostra) e degradação alta (uma amostra)
- Entre as amostras selecionadas para este ensaio, foram também, considerados o maior valor de pH, 6.6 e valores médios.

A TAB. 5 traz, comparativamente, os resultados dos ensaios físicos.

TABELA 5

Amostras selecionadas para ensaios físicos e respectivos resultados

Amostra	Resistência à tração. Média Direção de Fabricação (N)	Resistência à tração. Média Direção Transversal (N)	Cobb (%)	Resistência ao arrebentamento média (KPa)	Resistência ao alongamento Direção de Fabricação (%)	Resistência ao alongamento Direção Transversal (%)
Pasta mecânica						
pp 17.1.3	13,68	7,82	8,20	17,65	2,55	2,55
pp 17.2	15,13	11,72	5,60	23,04	2,55	2,57
Polpa química						
pp 10.5	32,21	15,78	5,80	26,47	2,55	2,55
pp 4.3	21,93	13,17	8,40	33,33	2,55	2,57
pp 15.1	22,51	12,01	7,20	32,35	2,55	2,57
pp 15.2	20,41	16,79	11,20	44,12	2,55	2,55
Papel de trapo						
pp 2	50,00	44,73	43,00	188,73	3,10	4,22
Papel contemporâneo						
<i>off set</i>	85,42	39,39	27,60	183,7	2,68	6,36

8 DISCUSSÕES

O ensaio com reativo de Tollens não trouxe nenhuma contribuição a esta pesquisa, pois o mesmo reagiu com agentes de colagem, especialmente nas amostras que apresentaram o uso de amido, por ser reativo na presença de glicose. O amido, portanto, evitou a correta observação da degradação da celulose. Devido a esse resultado, foi sugerido o uso do ensaio de viscosidade descrito em NBR ISO 5351:2005, por ser a viscosidade das soluções de celulose, proporcional ao comprimento da cadeia e ao peso molecular da mesma. Esta prova, portanto, seria útil para avaliar a degradação da celulose, por processos de hidrólises e oxidação, os quais determinam a redução do peso molecular. Poderia ser de valor ao estudar os efeitos da acidez do papel e as características de envelhecimento. No entanto, segundo MORAL (2001. p. 66), este ensaio dificilmente traria novas contribuições, pois tem uma limitada aplicação sobre o papel envelhecido. Antes de iniciar o ensaio, é necessário remover os constituintes não fibrosos do papel (cargas, colas, etc) o que torna inútil a aplicação deste ensaio no estudo do papel envelhecido.

A celulose sulfato é considerada mais resistente que aquela obtida pelo processo sulfito, porém sua cor é mais escura, o que leva ao emprego de vários estágios de branqueamento para alvejá-la o que provavelmente propicia certa degradação da celulose ocasionando perda de resistência. No ensaio relacionado à “resistência à tração, média direção de fabricação”, as duas amostras de polpa ao sulfato tiveram menor resistência em relação às duas amostras ao sulfito, que, segundo a literatura pesquisada, desenvolvem alta resistência, com alto teor de hemiceluloses por serem cozidas lentamente a baixas temperaturas.

Embora sejam papéis produzidos na segunda metade do século XIX, é notável como a resistência das pastas mecânicas e polpas químicas mostrou-se muito inferior à do papel de trapo da mesma época e do papel off-set que mesmo sendo atual, possui fibras muito curtas. Sua constituição apresenta valores de resistência bem próximos ao papel de trapo, possivelmente por ser polpa ao sulfito, este tipo de processamento de polpa também foi encontrado em duas das amostras submetidas aos ensaios físicos e, da mesma forma, apresentaram maior resistência à tração, média direção de fabricação e menor capacidade de absorção pelo método Cobb. Esta fragilidade do papel, confirmada nos ensaios físicos, foi potencializada por poluentes atmosféricos cujas concentrações aumentam a cada década, contribuindo com a despolimerização da celulose que provoca a perda irreversível da resistência e a aceleração do envelhecimento natural denunciado pelo escurecimento dos papéis. A oscilação da umidade que é percebida na região onde permaneceram os papéis estudados por período que ultrapassa os cem anos, também é capaz de interagir favorecendo a absorção de contaminantes como dióxido de enxofre e ozônio, produtos comuns na atmosfera das cidades atualmente e que agem no amarelecimento dos papéis e esmaecimento de corantes e pigmentos, contribuindo para acelerar a degradação destes papéis.

9 CONCLUSÕES

Os ensaios para determinação do tipo de cola aplicada não trouxeram maiores hipóteses a não ser o fato de que possivelmente o uso de amido contribui para uma melhor impermeabilização em comparação com o uso de dextrina. Observação feita após a realização do ensaio “capacidade de absorção de água – método Cobb”.

O tipo de cola usada como agente de colagem interna irá influenciar a penetração de produtos usados como reagentes e solventes. Especialmente quando associada à gramatura mais alta e maior prensagem/calandragem observadas nas amostras de polpa química.

A pesquisa de alúmen que apresentou resultado positivo em todas as amostras estudadas sugere o uso de breu combinado à colagem interna feita através do uso de amido ou dextrina.

As alterações ópticas observadas nos dois grupos de amostras (pasta mecânica e polpa química) indicaram maiores interações dos papéis de pasta mecânica com o meio, já que os padrões de degradação encontrados são diretamente influenciados pelas condições ambientais, tais como ação de poluentes, oscilações de temperatura e UR e os papéis de pasta mecânica serem mais suscetíveis a essas interações com fatores extrínsecos.

O processo de cozimento lento da polpa ao sulfito contribui para preservar a integridade das fibras garantindo-lhes maior resistência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBITE SILVA, Sérgio Conde de. *Algumas reflexões sobre preservação de acervos em arquivos e bibliotecas*. Comunicação Técnica 2; Rio de Janeiro: Centro de Memória. Academia Brasileira de Letras, 1998.

ANAIS DO IX CONGRESSO da Associação Brasileira de Conservadores – Restauradores de Bens Culturais (Abracor); Salvador, 1998

D'ALMEIDA, M. L. O., AUADA, F. M.. *A influência dos banhos de limpeza e da reencolagem nas propriedades do papel*. Artigo.

ANAIS DO X CONGRESSO da Associação Brasileira de Conservadores – Restauradores de Bens Culturais (Abracor); São Paulo, 2000.

D'ALMEIDA, M. L. O., TAKAHASHI, R. C. T., KOGA, M. E. T., MOTTA, G. C., AUADA, F. M., SILVA, P. S.. *Influência de tratamentos de alcalinização na permanência do papel*. Artigo.

SILVA, A. G., GONÇALVES, A. S., NUNES, A. J.. *Desacidificação de documentos impresso em papéis de pasta mecânica*. Artigo.

ANAIS DO XII CONGRESSO da Associação Brasileira de Conservadores – Restauradores de Bens Culturais (Abracor); Fortaleza, 2006.

SILVA, A. G., D'ALMEIDA, M. L. O.. *Estudo Comparativo entre dois métodos de desacidificação*. Artigo, 2006.

Anselme Payen French Chemist Giclee Print by Lafosse at AllPosters.com. Disponível em: www.allposters.com/-sp/Anselme-Payen-French-Chemist-Posters. Acesso em 07/11/2006.

Aracruz Celulose. Disponível em: <www.aracruz.com.br>. Acesso em: 03/09/2005.

ARAÚJO, Jerusa Gonçalves de (tradução); BECK, Lílian (adaptação). *Proteção ambiental de livros e material afim*. Fundação Casa de Rui Barbosa, Rio de Janeiro, 1979.

Artes gráficas a um só click. Disponível em: <www.iptshome.org>. Acesso em: 07/10/2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Rio de Janeiro:

NBR 14131:1998 – Papel, cartão e pasta celulósica - Análise da composição fibrosa - Método de ensaio com o corante Herzberg.

NBR 14132:1998 – Papel, cartão e pasta celulósica - Análise da composição fibrosa - Método de ensaio com o corante Graff “C”.

NBR 14348:1999 – Papel e cartão - Determinação do pH superficial - Método com eletrodo

NBR NM – ISO 534:2006 – Papel e cartão - Determinação da espessura, densidade e volume específico.

NBR NM – ISO 535:1999 – Papel e cartão - Determinação da capacidade de absorção de água - Método de Cobb

NBR NM – ISO 536:2000 – Papel e cartão - Determinação da gramatura

NBR NM – ISO 1924-2:2001 – Papel e cartão - Determinação das propriedades de tração - Parte 2: Método da velocidade constante de alongamento

NBR NM – ISO 2758:2007 – Papel - Determinação da resistência ao arrebentamento

ATKINSON, Ross W. *Seleção para Preservação: uma abordagem materialística*. Rio de Janeiro, Projeto Conservação Preventiva em Bibliotecas e Arquivos, Arquivo Nacional, 1997.

BECK, Ingrid. *Manual de preservação de documentos*. Rio de Janeiro: Arquivo Nacional, 1991.

BioMatNet Item: FAIR-CT96-1486 – Novel closed-loop technology for panel recycling. Disponível em: <www.biomatnet.org/secure>. Acesso em: 07/09/2005.

BRANDI, Cesare. *Teoría de la restauración*. Madrid: Alianza Editorial S.A., 1989.

Cataratas S/A. Disponível em: <www.cataratasdoiguacu.com.br>. Acesso em: 23/09/2006.

CELULOSE e Papel, Tecnologia de Fabricação do Papel. São Paulo: Escola SENAI “Theobaldo De Nigris”/IPT, 1988.

Chemistry. Disponível em: <www.geocities.com/zabavniprirodninauki/chemistry>. Acesso em: 23/10/2006.

Com Ciência – SBPC/Labjor. Disponível em: <www.comciencia.br>. Acesso em: 23/11/2006.

CONSELHO NACIONAL DE ARQUIVOS, Câmara Técnica de Conservação de Documentos. *Recomendações para a construção de arquivos*, Rio de Janeiro, 1999.

CORUJEIRA, Lindaura A.. *Conserve e Restaure Seus Documentos*. Salvador: Editora Itapuã, 1971.

CPBA.NET. Disponível em: <www.cpba.net>. Acesso em 12/11/2004.

eucalyptus: Definition and Much More from Answers.com. Disponível em: <www.answers.com/topic/eucalyptus>. Acesso em: 23/09/2006.

Fabrication patê à papier... Disponível em: <<http://cerig.efpg.inpg.fr/histoire-metiers>>. Acesso em: 23/07/2006.

FELTRE, Ricardo. *Química Geral volume 1*. 3ª edição. São Paulo: Editora Moderna, 1993.

FILIPERSON – Suporte Técnico. Disponível em: <www.filiperson.com.br>. Acesso em 02/02/2006.

HAZEN, Dan. *Desenvolvimento, Gerenciamento e Preservação de Coleções*. Rio de Janeiro: Projeto Conservação Preventiva em Bibliotecas e Arquivos, Arquivo Nacional, 1997.

Informativo do Arquivo Histórico Municipal Washington Luis – Número 4. Disponível em: <www.fotoplus.com>. Acesso em 30/01/2007.

Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Disponível em: <www.ipef.br>. Acesso em 06/08/2006.

International Paper. Disponível em: <www.internationalpaper.com.br>. Acesso em 09/08/2004.

KNAW > Publications >. Disponível em: <www.know.nl>. Acesso em 04/08/2006.

LA VIE mystérieuse des chefs d'oeuvre: la science au service de l'art. Paris: Ministère de la culture et de la Communication/Éditions de la réunion des Musées Nationaux, 1980.

Lignin. Disponível em: <<http://personal.rhul.ac.uk>>. Acesso em: 20/06/2006.

MARTINS, Wilson. *A Palavra Escrita: História do livro, da imprensa e da biblioteca*. 3. ed. São Paulo: Editora Ática, 1998.

MAYER, Ralph. *Manual do Artista*. São Paulo: Martins Fontes, 2002.

MENDES, Marylka; BAPTISTA, Antonio Carlos N.. *Restauração: Ciência e Arte*. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora UFRJ; IPHAN, 1998.

MOTTA JR., Edson. *Curso de Conservação e Restauração de Livros e Documentos: Critérios éticos e estéticos*. Rio de Janeiro: Fundação Casa de Rui Barbosa, 1981.

MORAL, Francisca G. *Del Conocimiento a la Conservación de los Bienes Culturales: características de los materiales que conforman um bien cultural, alteración y análisis*. Quito: Imprenta del Ministerio de Relaciones Exteriores, 2001.

Northeast Document Conservation Center. Disponível em: <www.nedcc.org>. Acesso em 07/07/2006.

Notícia na Internet. Disponível em: <<http://www.noticianainternet.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 28/06/2004.

O Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior... Disponível em: <www.dfisica.ubi.pt>. Acesso em 20/06/2006.

OGDEN, Sherelyn. *Caderno técnico: meio ambiente*. Tradução de Elizabeth Larkin Nascimento e Francisco de Castro Azevedo. Rio de Janeiro: CPBA, 1997.

Papermaking Images. Disponível em: <www.griffenmill.com>. Acesso em: 26/04/2006

plotGraf.php. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acesso em 23/07/2006

Portal Celulose Online. Disponível em: <www.celuloseonline.com.br>. Acesso em: 26/04/2006.

Portal da Cidadania. Disponível em: <www.radiobras.gov.br>. Acesso em: 14/08/2006.

Procesos al sulfato y al sulfito neutro. Disponível em: <www.textoscientificos.com>. Acesso em 27/12/2006.

Publicações. Disponível em: <www.eca.usp.br>. Acesso em 10/09/2006 e 09/12/2006.

PULP AND PAPER MANUFACTURE: volume 3 – Secondary Fibers and Non-wood Pulping. Montreal: McGraw-Hill, 1987

René-Antoine Ferchault de Réaumur. Disponível em: <<http://www.nndb.com>>. Acesso em 16/02/2006.

REVISTA DO ARCHIVO PÚBLICO MINEIRO: Anno I – Fascículo 1º - Janeiro a Março de 1896. Ouro Preto: Imprensa Official de Minas Geraes, 1896.

REVISTA DO ARCHIVO PÚBLICO MINEIRO: Anno XXI – Fascículo 1º - Janeiro a Março de 1927. Bello Horizonte: Imprensa Official de Minas Geraes, 1927.

Sciencesurvey_2_paper.pdf. Disponível em: <www.ifla.org>. Acesso em 07/07/2006.

SHREVE, R. Norris; BRINK JR, Joseph A.. *Indústrias de Processos Químicos*. Tradução de Horacio Macedo. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1997.

SILVA, A. G. da; et al. *Desacidificação de documentos impressos em papéis de pasta mecânica*. In: Anais do X Congresso da Associação Brasileira de Conservadores, pp 131 a 135. São Paulo.

SOUZA, L.A.C., *A Importância da Conservação Preventiva*, in Revista da Biblioteca Mário de Andrade. Artigo. 1994.

SOUZA, L.A.C., *Química aplicada à restauração de papel: Curso de Conservação / Restauração de Documentos Gráficos*. Rio de Janeiro: Fundação Casa de Rui Barbosa, 1988.

TECNOLOGIA de Fabricação de Papel: Ensaio Tecnológicos. São Paulo: Escola SENAI « Theobaldo De Nigris », 2003.

Tiradentes – MG – Brasil. Disponível em: <<http://www.tiradentes.mg.gov.br>>. Acesso em 30/01/2007.

TOCHETTO, Domingos (org). *Tratado de Perícias Criminalísticas*. Porto Alegre: Sagra-DC Luzzatto Editores, 1995.

VIP – 17 de janeiro. Disponível em: <<http://paginas.terra.com.br/educacao>>. Acesso em 27/02/2007.

Webster's Online Dictionary – with Multilingual Thesaurus Translation. Disponível em: <www.websters-online-dictionary.org> Acesso em 03 mar 2007.

GLOSSÁRIO

Aditivos: Materiais adicionados ao papel para conferir-lhe características especiais.

Ânion: é um íon com carga negativa.

Amido: Substância utilizada na composição de adesivo aplicado na colagem de papéis. Polissacarídeo presente em quase todos os vegetais, cuja forma pura é um pó branco, de granulação uniforme, característica do vegetal de onde é obtido, utilizado na fabricação do papel, como os amidos de milho e de mandioca, adicionados à massa na ordem de 2% a 3% , depois de cozidos, sendo sua principal função aumentar a retenção de carga mineral e dar ao papel melhores características de toque e de brilho.

AKD (Dímero Alquil Ceteno): Molécula complexa obtida da mistura de ácidos palmítico e esteárico, que reage parcialmente com os grupos hidroxil celulose enquanto deixa os grupos hidrófobos na superfície das fibras de celulose, tornando-as resistentes à penetração de líquidos polares, como a água e o álcool, utilizada na forma de dispersão aquosa catiônica como agente de colagem na fabricação de papéis alcalinos.

Alumen (sulfato de alumínio): de fórmula: $[Al_2(SO_4)_3]$ composto cristalino branco ou incolor, conhecido como composto anidro (sem água), ou como hidratado. Sal obtido da dissolução da bauxita (óxido de alumínio hidratado) com ácido sulfúrico. O sal anidro é solúvel em água e levemente solúvel em etanol: o sal hidratado é muito solúvel na água e insolúvel em etanol. O sulfato de alumínio é comercialmente um dos mais importantes compostos de alumínio; é usado na indústria do papel para precipitar a cola de breu sobre as fibras que compõem o papel. Geralmente é

adicionado no final da preparação da massa.

Angiospermas: vem das palavras gregas *angio* que significa proteção, e *sperma*, semente. Desta forma, as Angiospermas são aquelas plantas cujas sementes estão protegidas, encerradas em um fruto pelo menos até o momento da sua maturação.

Bissulfito: processo de tratamento da pasta celulósica, caracterizado pelo uso de um licor de cozimento que tem na composição, bissulfito de magnésio.

Breu: é uma importante matéria-prima para a fabricação de agente de colagem para papéis. Produto natural, sólido e resinoso, extraído de árvores da família das *pinaceas*. O mesmo que colofônia.

Carga: produto mineral ou orgânico, geralmente inerte, empregado para assegurar o tipo desejado de apresentação e/ou consistência. As cargas adicionadas ao papel proporcionam aumento da opacidade, da “brancura” e da resistência mecânica deste. São substâncias inorgânicas de composição diversa, dentre as quais, atualmente, podemos citar como os mais importantes: caolim, carbonato de cálcio, sulfato de bário.

Cátion: é um íon com carga positiva.

Ciperáceas: vegetal da família das herbáceas dicotiledôneas geralmente perenes e graminiformes. Composta por aproximadamente 4000 espécies, agrupadas em cerca de 115 gêneros, que são encontradas em todo o mundo, mas principalmente nas regiões temperadas e frias. São mais comuns em terrenos úmidos.

Colagem: Ato de adicionar cola à massa do papel, durante a fabricação, no tanque de mistura. A cola é precipitada sobre as fibras pela adição posterior de sulfato de alumínio, dando ao papel pronto a propriedade de colagem, o que o torna menos absorvente à água e outros líquidos. Propriedade do papel resultante da alteração das características superficiais das fibras através de dois processos: colagem

interna, que consiste em acrescentar à massa elementos de colagem como AKD – usado atualmente pela indústria papelreira – antes da formação da folha, a fim de aumentar-lhe a resistência à penetração de líquidos e colagem superficial, que consiste em revestir a folha acabada com finas camadas de cola, de um ou de ambos os lados, para aumentar-lhe a resistência à água, à abrasão, ao vinco, promover lisura, reduzir a porosidade, aumentar a resistência ao arrancamento e melhorar a printabilidade.

Dextrina: pasta translúcida, quase sem gosto e sem cheiro, usada como substituta para colagem. É obtida do amido por ação de calor.

Espessímetro: Instrumento empregado para verificar a espessura de papéis.

Filigrana: Fio metálico que produz a linha-d'água no papel. Desenho translúcido produzido no papel por pressão de um rolo filigranador, ou através de marcas d'água, para propósitos de identificação ou segurança. Marcas, tais como letras, logotipos, figuras, brasões etc., não-reproduzíveis, vistas contra a luz, incorporadas ao papel durante a fabricação, por meio de fios metálicos, para servir como elementos de segurança ou de controle. As filigranas foram inventadas na primeira fábrica italiana de papel, em 1270; as figuras eram chamadas de marcas e indicavam o formato do papel.

Foxing: Manchas amarelas ou castanhas que se manifestam no papel. São provavelmente provocadas pelo desenvolvimento de um microorganismo ou causadas por impurezas no papel em presença de umidade.

Gimnospermas: são plantas vasculares com sementes. O termo provém das palavras gregas "gimnos" = "nu" e "spermos" = "semente". Este termo é aplicado porque as sementes destas plantas não estão encerradas num ovário como acontece nas angiospermas: as sementes das gimnospermas são desprotegidas,

inseridas em escamas que formam uma estrutura mais ou menos cônica (pinha).

Gramatura: É o peso em gramas das fibras secas mais seus componentes em um metro quadrado de papel. Massa de uma folha de papel expressa em gramas por metro quadrado. É expressa em g/m^2 .

Hidróxido de sódio: NaOH, também conhecido como soda cáustica, é um hidróxido cáustico usado na indústria, principalmente como uma base química, na fabricação de diversos produtos entre eles o papel. O hidróxido de sódio é produzido por eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio. É um subproduto deste processo que é utilizado para a obtenção do cloro.

Holandesa: Antigo desintegrador de trapos e refinador de pasta, que a converte em polpa para a fabricação do papel. Máquina de refinação de massa que consiste essencialmente de um tanque retangular de concreto ou de alvenaria, geralmente revestido de azulejos, dotado de um cilindro ou tambor provido de facas de material duro e resistente, ou de uma pedra especial de lava-basalto. O cilindro, girando com pressão sobre uma platina ou encosto, do mesmo material, colocada no fundo do tanque, dá às fibras o tratamento mecânico chamado refinação. Para facilitar a circulação de massa, que geralmente está em uma concentração de 5% a 8% , o fundo do tanque tem um declive, mais alto na saída do cilindro.

Íon: é uma espécie química eletricamente carregada, geralmente um átomo ou molécula que perdeu ou ganhou elétrons. Íons carregados negativamente são conhecidos como ânions, que são atraídos para ânodos, enquanto íons com carga positiva são denominados como cátions, que são atraídos por cátodos.

Madeira dura: Madeira derivada de árvores folhosas, as *angiospermae* principalmente do gênero eucalipto, das quais se obtém a polpa de fibras curtas, utilizada na fabricação de papéis para impressão e escrita.

Madeira mole: Madeira derivada de árvores coníferas, pertencentes a família *gimnospermae*, das quais se obtém a polpa de fibras longas, utilizada na fabricação de papéis de usos especiais.

Opacidade: É a capacidade do papel de dificultar a passagem de luz e, desta forma, receber uma tinta sem que esta seja vista do outro lado da folha.

Papel alcalino: Papel fabricado em meio alcalino (pH superior a 7), com resinas sintéticas como ASA (anidrido de alquil succinico), AKD (dímero de alquil ceteno) e carbonato de cálcio como carga, apresentando elevada permanência, opacidade e brancura.

Papel off set: Papel de impressão, com ou sem revestimento, fabricado com pasta química branqueada, conteúdo de carga mineral entre 10% e 15% , boa colagem interna e superficial, produzido nas gramaturas de 60 g/m² a 150 g/m² com requisitos específicos para o processo de impressão *off set*.

Peso molecular: é a massa da molécula de uma substância relativa à unidade de massa atômica u (igual a 1/12 da massa do isótopo carbono-12, ¹²C). Formalmente deve ser chamada massa molecular relativa devido a esta relação. O termo peso molecular (abreviatura: MW, do inglês *molecular weight*) é também usado para designar esta propriedade, embora tenda a cair em desuso.,

Polímero: espécie química que se distingue por sua grande massa molar, sendo formado pela união de muitos monômeros.

Processo sulfato: Método de obtenção de polpa de celulose por digestão de cavacos de madeira num licor alcalino composto de soda cáustica e sulfato de sódio.

Processo sulfito: Método de obtenção de polpa de celulose por digestão de cavacos de madeira num licor ácido composto de ácido sulfuroso e um sal, geralmente bissulfito de cálcio.

Quilopascal: O pascal (cujo símbolo é Pa) é a unidade padrão de pressão e tensão no Sistema Internacional de Unidade. Equivale a força de 1 N aplicada sobre uma superfície de 1 m². O nome desta unidade é uma homenagem a Blaise Pascal, eminente matemático, físico e filósofo francês. O quilopascal é um dos múltiplos da unidade e equivale a 10³ e é representado pelo símbolo kPa.

Reversão de alvura: Perda de alvura ou amarelecimento do papel com o tempo. Termo alternativo: reversão de cor.

Sulfato: designação genérica dos sais e ésteres do ácido sulfúrico.

Sulfeto de sódio: (Na₂S) é obtido através da neutralização de gases provenientes do processo de regeneração do licor negro oriundo do processo de obtenção da celulose. Sua utilização vai da indústria de curtume, onde é aplicado na depilação de couro, até a indústria metalúrgica, onde participa da flotação de materiais não-ferrosos como zinco e cobre. É também usado nos processos Kraft das indústrias de celulose.

Sulfito: sal ou éster do ácido sulfuroso.

Sulfonação: reação química que permite introduzir numa molécula um ou mais radicais sulfônicos (-SO₃H) pela ligação direta carbono com enxofre.

Vergê: Tipo de acabamento que se dá ao papel cuja textura é constituída de linhas paralelas uniformemente espaçadas, visíveis contra a luz.

ANEXOS

ANEXO A – AUTORIZAÇÃO PARA RETIRADA DE AMOSTRAS



GOVERNO DO ESTADO DE MINAS GERAIS
SECRETARIA DE ESTADO DE CULTURA
Arquivo Público Mineiro

AUTORIZAÇÃO

Autorizamos o funcionário *Demilson José Malta Vigiano*, coordenador do Laboratório de Restauração da Diretoria de Conservação de Documentos do Arquivo Público Mineiro, a retirar amostras de folhas em branco dos acervos “Presidentes da Província” e Assumptos Mineiros”, com a finalidade de efetuar testes químicos e físicos necessários à sua pesquisa de mestrado intitulada “Estudo da Degradação Química dos Papéis Ácidos Produzidos a partir de 1850”, da qual os acervos citados constituem objeto de estudo.

Salientamos que:

1. Esta autorização somente foi possível pela importância que a pesquisa terá para o Arquivo Público Mineiro;
2. As amostras serão retiradas apenas depois do registro fotográfico das mesmas em suas respectivas posições dentro do acervo;
3. As amostras foram determinadas como sendo “folhas em branco”, ou seja, são representativas do processo de produção industrial do papel, mas não possuem informações, portanto, suas retiradas não causarão prejuízos ao acervo.

Belo Horizonte, 07 de junho de 2006.

Renato Pinto Venâncio
Superintendente do Arquivo Público Mineiro

Alice Oliveira de Siqueira
Diretora de Acesso à Informação e Pesquisa

Emerson Nogueira Santana
Diretor de Arquivos Permanentes

Pedro de Brito Soares
Diretor de Conservação de Documentos

Augusta Aparecida Cordoval Caetano
Diretora de Gestão de Documentos

ANEXO B – RELATÓRIO A RESPEITO DAS AMOSTRAS RETIRADAS

RELATÓRIO APRESENTADO À SUPERINTENDÊNCIA DO ARQUIVO PÚBLICO MINEIRO REFERENTE AO TRABALHO REALIZADO EM DOCUMENTAÇÃO SOB A GUARDA DESSA INSTITUIÇÃO, QUE FOI OBJETO DE ESTUDO DE DEMILSON JOSÉ MALTA VIGIANO

Introdução:

O presente relatório tem por objetivo descrever os procedimentos realizados para retirada de amostras do acervo para realização de ensaios laboratoriais concernentes ao desenvolvimento do trabalho de dissertação.

Título da dissertação:

Estudo da degradação química dos papéis ácidos produzidos a partir de 1850: acervo Arquivo Público Mineiro

Orientador: Prof. Doutor Luiz Antônio Cruz Souza

Descrição dos suportes utilizados na pesquisa

Encontrar amostras de papéis degradados e cuja remoção, caso fosse necessária, não causasse perdas informacionais ao acervo foi uma tarefa árdua no desenvolvimento do trabalho. Para conseguir tais amostras, foi necessário um levantamento criterioso de papéis “em branco”, que fossem representativos do processo de produção industrial do papel, mas que não possuíssem informações, portanto, sua retirada não poderia causar prejuízos ao acervo, e nem afetar o entendimento do documento. Para tanto foi elaborada uma documentação fotográfica que informasse a posição de tais amostras dentro do acervo. Existe, ainda, uma autorização assinada pelos diretores e superintendente do Arquivo Público Mineiro deixando claro que esta autorização somente foi possível pela importância que a pesquisa terá para a Instituição. Foi necessária esta autorização e, claro, compreensão da diretoria do APM, pois as amostras retiradas seriam submetidas a ensaios muitas vezes destrutivos. Não obstante todo este cuidado, a retirada de amostras efetuou-se apenas do material estritamente necessário para o estudo.

Do acervo escolhido como objeto de estudo

O objeto de estudo faz parte da coleção intitulada "Presidentes da Província" que está sob a guarda do Arquivo Público Mineiro, e está organizada em 17 (dezesete) caixas de documentos impressos sobre papel ácido em sua maioria.

O total de caixas contém uma grande quantidade de documentos que possuem variados graus de acidificação além de outros problemas de degradação física e biológica. Possui ainda, documentos impressos sobre papel de trapo que embora possuam material muito diferente em sua matéria prima e processamento, foram usados como comparativos por terem permanecidos junto aos papéis ácidos por período que ultrapassa os cem anos. O período escolhido para o estudo abrange papéis produzidos e utilizados de 1850 a 1889.

Este acervo foi escolhido como objeto de estudo por ser grande a possibilidade de que ele tenha permanecido a maior parte do tempo na mesma instituição, ou seja, um período superior a cem anos. Esse fato contribui com a pesquisa no sentido de evitar uma quantidade muito ampla de variáveis que poderiam interagir com a degradação intrínseca do suporte. Provavelmente, o referido acervo, foi recolhido ao Arquivo Público Mineiro tão logo esta instituição tenha sido criada em 1895, ficando em Ouro Preto conforme documento que atesta:

Foi instituída a Presidência da Província pela lei imperial de 20 de outubro de 1823 que dava nova forma aos governos provinciais, criando para cada um desses um Presidente e Conselho. Ficavam abolidas assim, as juntas provisórias de Governo e o Presidente passava a ser o executor e administrador da Província. O acervo documental dessa instituição foi recolhido ao Arquivo Público Mineiro provavelmente já a partir de 1896, ano de sua instalação em Ouro Preto, sendo transferida para Belo Horizonte em 1901, quando da mudança da sede desse órgão para a capital.³⁵

³⁵ Fonte: Arquivo Público Mineiro / Diretoria de Arquivos Permanentes

Metodologia de identificação das amostras

Para identificação, localização e, caso houvesse necessidade, retirada das amostras, as mesmas foram nomeadas da seguinte forma:

- **pp** – refere-se ao nome do acervo que serviu de objeto de estudo: “Presidentes da Província”
- **primeiro número** – refere-se ao número da caixa onde encontra-se o livro de onde foi retirada a amostra.
- **segundo e terceiro números** (quando têm) – referem-se ao número de ordem do livro e da folha, respectivamente, dentro da caixa.

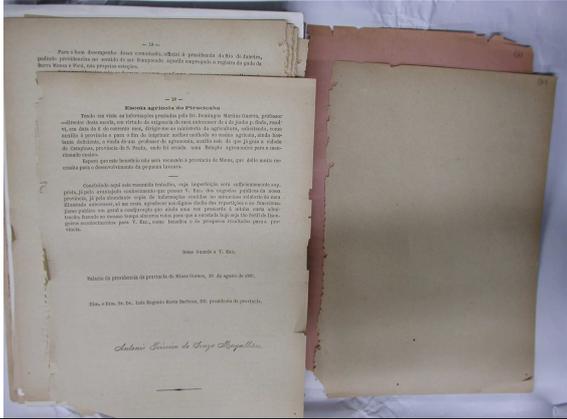
Características das amostras que foram retiradas em sua totalidade:

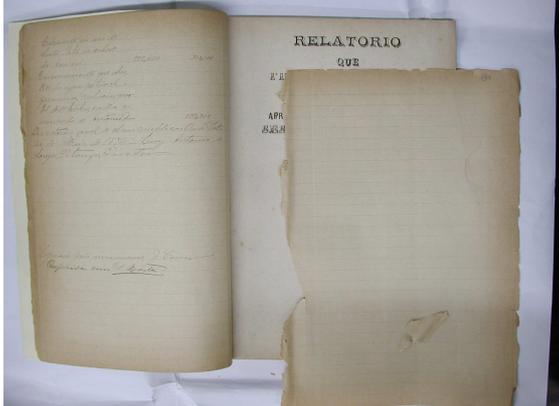
Foram localizadas, ao todo, 22 (vinte e duas) folhas que poderiam ser retiradas em sua totalidade, conforme as características descritas acima. No entanto, após os ensaios químicos realizados onde foram utilizados pequenos fragmentos encontrados dentro do acervo, constatou-se a necessidade de retirada de apenas 7 (sete) folhas em razão de suas características distintas. Todas as amostras retiradas são as folhas sem informações (“em branco”) apresentadas nas fotos. É importante ressaltar que não houve necessidade de retirar amostras, nem fragmentos do acervo “Assumptos Mineiros”, pois o mesmo, após uma avaliação mais minuciosa não correspondeu às necessidades do estudo em questão.

Amostras selecionadas de pasta mecânica

Número total de amostras de referência: 2 (duas)

Dimensões da amostras: folha total, tamanho aproximado de uma folha A4

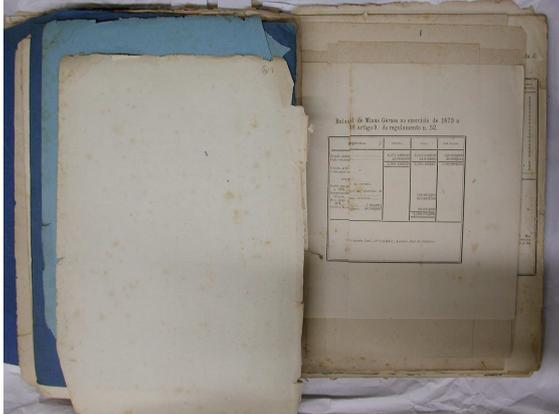
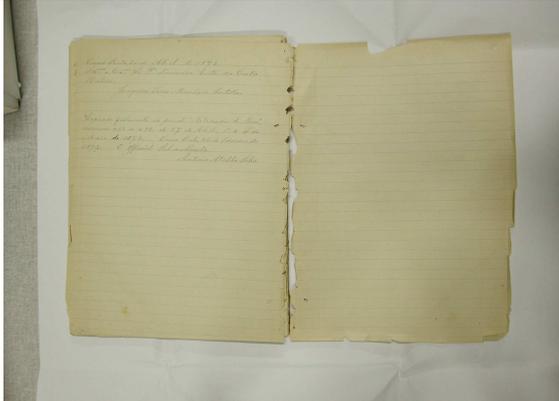
Identificação da amostra	Imagem da localização da amostra dentro do acervo	gramatura	espessura
pp 17.1.3		~65 g/m ²	0,1 mm

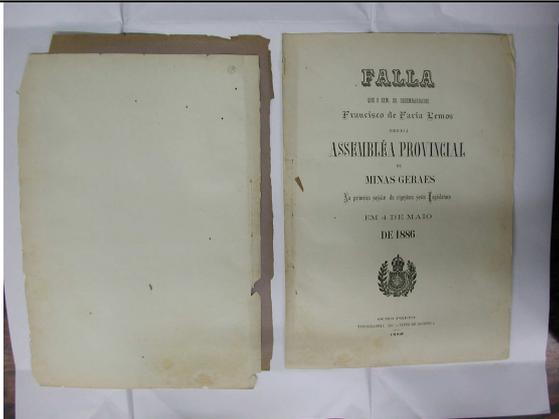
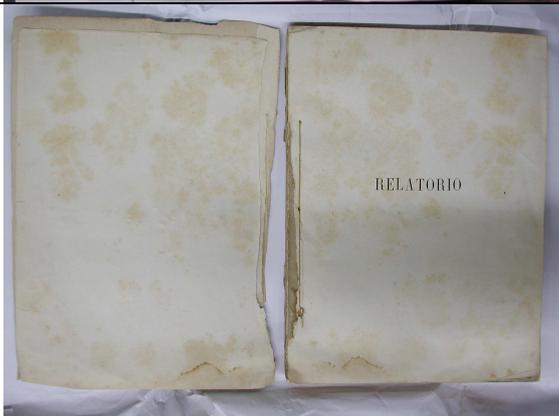
pp 17.2		~60 g/m ²	0,08 mm
---------	-----------------------------------------------------------------------------------	----------------------	---------

Amostras selecionadas de pasta química

Número total de amostras de referência: 4 (quatro)

Dimensões da amostras: folha total, tamanho aproximado de uma folha A4

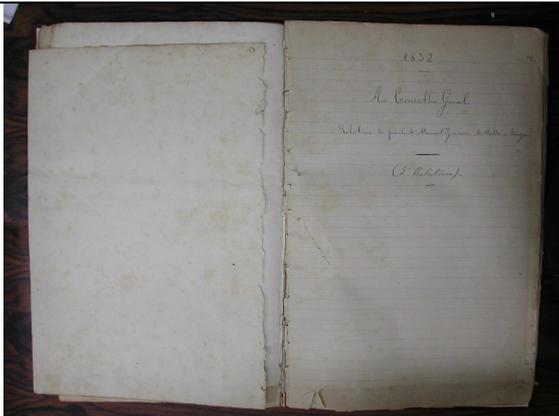
Identificação da amostra	Imagem da localização da amostra dentro do acervo	gramatura	espessura
pp 4.3		~50 g/m ²	0,07 mm
pp 10.5		~80 g/m ²	0,15 mm

pp 15.1		~60 g/m ²	0,075 mm
pp 15.2		~85 g/m ²	0,09 mm

Amostras selecionadas de trapo

Número total de amostras de referência: 1 (uma)

Dimensões da amostras: folha total, tamanho aproximado de uma folha A4

Identificação da amostra	Imagem da localização da amostra dentro do acervo	gramatura	espessura
pp 2		~85 g/m ²	0,11 mm

Créditos:

A documentação fotográfica foi realizada pelo autor do trabalho.

Demilson José Malta Vigiano
Diretoria de Conservação de Documentos
Arquivo Público Mineiro

Belo Horizonte, 22 de dezembro de 2006.

ANEXO C – RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICOS


RELATORIO DE ENSAIO
Setor de Celulose e Papel

1

São Paulo, 21 de Dezembro de 2006.

Cliente: Demilson Vigiano

e-mail: maltavigiano@yahoo.com.br

Tel.:(31) 3269-1167

(31) 3055-3694

(31) 8449-4463

Data recebimento amostra: 15.12.2006

Início dos ensaios: 19.12.2006

Término dos ensaios: 20.12.2006

Executor dos ensaios: Eder Francisco Viana

1) Identificação do Material

Foram recebidas as seguintes amostras:

Produto	Codificação	Nº de Amostras Recebidas
Papel Moderno	OffSet	4
Pasta Quimica	PP10.5	1
Pasta Quimica	PP4.3	1
Pasta Quimica	PP15.1	1
Pasta Quimica	PP15.2	1
Pasta Mecanica	PP17.1.3	1
Pasta Mecanica	PP17.2	1
Papel de Trapo	PP2	1

2) Ensaio / Método utilizado

Ensaio	Equipamento	Método
Resistência a Tração	Dinamômetro	NBR NM ISO 1924-2
Resistência ao Alongamento	Dinamômetro	NBR NM ISO 1924-2
Arrebentamento	Mullen Tester	NBR NM ISO 2758
Cobb	Cobb Tester	NBR NM ISO 535

SENAI**RELATORIO DE ENSAIO**
Setor de Celulose e Papel

2

Obs.:

- ✓ Para cada amostra foram realizados ensaios nos corpos de prova de forma a aproveitar o máximo possível de sua dimensão, devido a pequena quantidade da mesma;
 - ✓ Os ensaios de Resistência ao Arrebatamento foram realizados na unidade de medida "(Kgf/cm²)", porém o sistema internacional pede em "KPa", desta forma a tabela de resultados apresenta as duas unidades;
 - ✓ Os resultados obtidos devem ser utilizados APENAS PARA EFEITO COMPARATIVO, pois a qualidade dos corpos de prova não era adequada, papeis muito antigos e a quantidade fornecida insuficiente para todos os ensaios propostos;
- "Os corpos de prova antes de serem ensaiados foram condicionados pelo tempo de uma hora a temperatura de 24°C e umidade relativa do ar de 55%.

3) Condições Ambientais

Temperatura	Umidade Relativa
23°C (+ 2)	55% (+ 2)

Obs.:

- ✓ Os resultados apresentados têm significado restrito e se aplicam tão somente às amostras ensaiadas;
- ✓ Quando as amostras são entregues no setor de Celulose e Papel, o cliente assume a responsabilidade pela amostragem, pelo acondicionamento e pelo transporte;
- ✓ Em procedimentos normais as amostras ensaiadas ficam armazenadas no setor de Celulose e Papel por um período de seis meses, se não solicitado pelo cliente; ao término deste tempo, as amostras serão descartadas ou devolvidas ao cliente, se solicitado; porém neste caso todas as amostras enviadas foram utilizadas para realizar os ensaios, desta forma não teremos amostras para possíveis para armazenar;
- ✓ Todas as informações contidas neste Relatório de Ensaio serão tratadas confidencialmente;
- ✓ Este Relatório só poderá ser reproduzido na sua totalidade.

SENAI

RELATORIO DE ENSAIO
Setor de Celulose e Papel

3

4) Planilha com todos os resultados obtidos nos ensaios.

4.1) Força Aplicada para obter resultados de Resistência a Tração e Alongamento

Nº de Ensaio	Força Direção Fabricação		Média D.F (N)	Desv. Padrão (N)	Coef. Variação (N)
	(N)	(N)			
OffSet	82,79	78,6	80,70	2,97	3,68
OffSet	86,41	86,85	86,63	0,31	3,14
OffSet	90,32	88,44	89,38	1,33	1,49
OffSet	86,27	83,66	84,97	1,84	2,17
Média	86,45	84,39	85,42	1,61	2,62

Nº de Ensaio	Força Direção Transversal		Média D.T (N)	Desv. Padrão (N)	Coef. Variação (N)
	(N)	(N)			
OffSet	39,66	40,82	40,24	0,82	2,04
OffSet	35,03	36,62	35,83	0,31	3,14
OffSet	43,13	42,99	43,06	0,10	0,23
OffSet	41,83	35,03	38,43	4,81	12,52
Média	39,91	38,87	39,39	1,51	4,48

Nº de Ensaio	Força Direção Fabricação		Média D.F (N)	Desv. Padrão (N)	Coef. Variação (N)
	(N)	(N)			
PP10.5	31,55	32,86	32,21	0,92	2,86
PP4.3	21,28	22,58	21,93	0,92	4,2
PP15.1	22,29	22,72	22,51	0,31	1,36
PP15.2	29,24	11,58	20,41	12,49	61,18
PP17.1.3	15,05	12,3	13,68	1,94	14,22
PP17.2	6,51	23,74	15,13	12,18	80,52
PP2	55,58	54,42	55	0,82	1,49

Nº de Ensaio	Força Direção Transversal		Média D.T (N)	Desv. Padrão (N)	Coef. Variação (N)
	(N)	(N)			
PP10.5	9,41	22,15	15,78	9,01	57,09
PP4.3	14,04	12,3	13,17	1,23	9,32
PP15.1	13,9	10,13	12,01	2,66	22,15
PP15.2	16,93	16,65	16,79	0,2	1,22
PP17.1.3	4,34	11,29	7,82	4,91	62,85
PP17.2	13,32	10,13	11,72	2,25	19,21
PP2	43,71	45,74	44,73	1,43	3,2



RELATORIO DE ENSAIO
Setor de Celulose e Papel

4

4.2) Resistência a Tração e Absorção de Água (Cobb Tester)

Nº de Ensaio	R. Tração Fabricação (KN/m)	R. Tração Transversal (KN/m)	Cobb %
OffSet	4,03	2,01	27,3
OffSet	4,33	1,79	28,1
OffSet	4,47	2,15	27,4
OffSet	4,25	1,92	27,9
PP10.5	1,61	0,79	5,8
PP4.3	1,1	0,66	8,4
PP15.1	1,13	0,6	7,2
PP15.2	0,93	0,84	11,2
PP17.1.3	0,68	0,39	8,2
PP17.2	0,76	0,59	5,6
PP2	2,75	2,24	43

4.3) Resistência ao Arrebatamento

Nº de Ensaio	R. Arrebatamento		Média	R. Arrebatamento		Média
	(Kgf/cm ²)	(Kgf/cm ²)	(Kgf/cm ²)	KPa	KPa	KPa
OffSet	1,82	1,76	1,79	178,43	172,55	175,49
OffSet	1,81	1,76	1,79	177,45	172,55	175,00
OffSet	1,99	2,1	2,05	195,10	205,88	200,49
OffSet	1,96	1,79	1,88	192,16	175,49	183,82
Média	1,90	1,85	1,87	185,78	181,62	183,70

Nº de Ensaio	R. Arrebatamento		Média	R. Arrebatamento		Média
	(Kgf/cm ²)	(Kgf/cm ²)	(Kgf/cm ²)	KPa	KPa	KPa
PP10.5	0,31	0,23	0,27	30,39	22,55	26,47
PP4.3	0,32	0,36	0,34	31,37	35,29	33,33
PP15.1	0,32	0,34	0,33	31,37	33,33	32,35
PP15.2	0,41	0,49	0,45	40,20	48,04	44,12
PP17.1.3	0,16	0,2	0,18	15,69	19,61	17,65
PP17.2	0,3	0,17	0,24	29,41	16,67	23,04
PP2	2,16	1,69	1,93	211,76	165,69	188,73

4.4) Resistência ao Alongamento

Nº de Ensaio	Alongamento Direção Fabricação		Média D.F	Desv. Padrão	Coef. Variação
	(%)	(%)			
OffSet	2,55	2,58	2,57	0,02	0,86
OffSet	2,79	2,63	2,71	0,11	4,08
OffSet	2,6	2,74	2,67	0,10	3,64
OffSet	2,89	2,64	2,77	0,18	6,38
Média	2,71	2,65	2,68	0,10	3,74

Nº de Ensaio	Alongamento Direção Transversal		Média D.T	Desv. Padrão	Coef. Variação
	(%)	(%)			
OffSet	5,65	5,9	5,78	0,18	3,06
OffSet	7,18	7,29	7,24	0,08	1,09
OffSet	6,22	5,96	6,09	0,19	3,05
OffSet	5,54	7,12	6,33	1,12	17,67
Média	6,15	6,57	6,36	0,39	6,22

Nº de Ensaio	Alongamento Direção Fabricação		Média D.F	Desv. Padrão	Coef. Variação
	(%)	(%)			
PP10.5	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP4.3	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP15.1	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP15.2	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP17.1.3	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP17.2	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP2	3,3	2,89	3,10	0,29	9,28

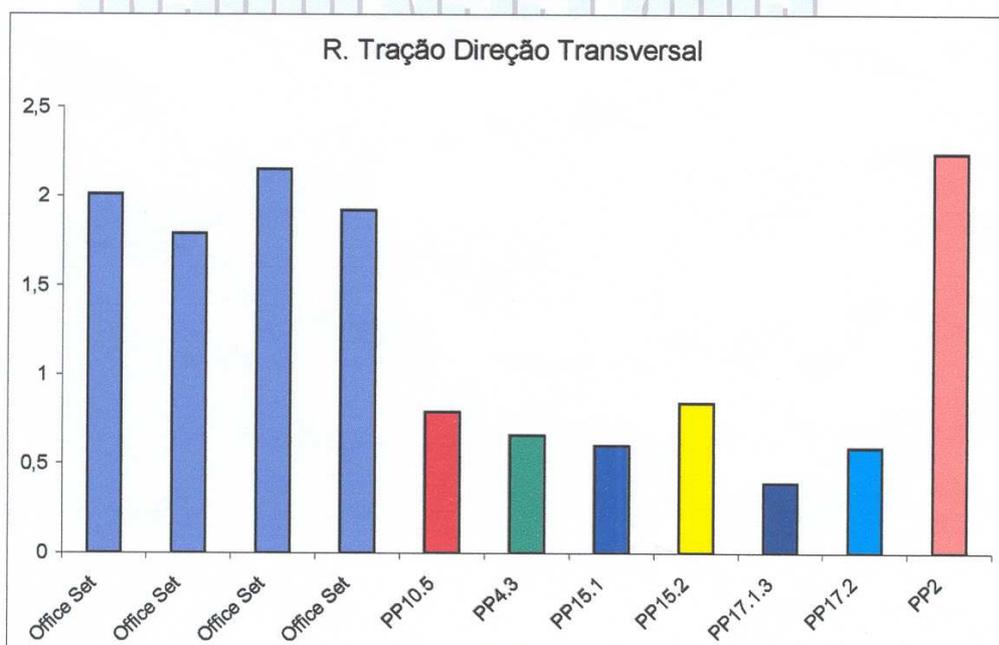
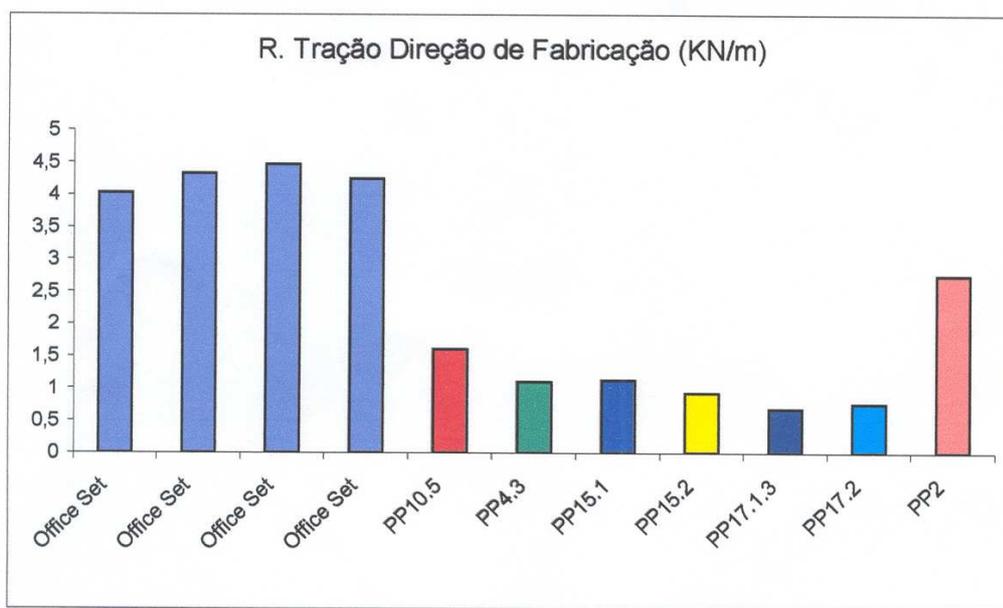
Nº de Ensaio	Alongamento Direção Transversal		Média D.T	Desv. Padrão	Coef. Variação
	(%)	(%)			
PP10.5	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP4.3	2,55	2,58	2,57	0,02	0,86
PP15.1	2,55	2,58	2,57	0,02	0,86
PP15.2	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP17.1.3	2,55	2,55	2,55	0,00	0,00
PP17.2	2,55	2,58	2,57	0,02	0,86
PP2	3,76	4,69	4,22	0,66	15,69



RELATORIO DE ENSAIO
Setor de Celulose e Papel

6

6) Gráficos comparativos da média de valores obtidos nos ensaios





RELATORIO DE ENSAIO Setor de Celulose e Papel

7

