

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

MATHEUS DE CASTRO E SILVA

ESTUDO DA DETERIORAÇÃO DA CELULOSE POR TRATAMENTOS DE
CONSERVAÇÃO E INTERAÇÕES COM A TINTA FERROGÁLICA

Belo Horizonte

2015

MATHEUS DE CASTRO E SILVA

ESTUDO DA DETERIORAÇÃO DA CELULOSE POR
TRATAMENTOS DE CONSERVAÇÃO E INTERAÇÕES COM A
TINTA FERROGÁLICA

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química - Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2015

S581e Silva, Matheus de Castro e
2015 Estudo da Deterioração da Celulose por Tratamento
D de Conservação e Interações com a Tinta Ferrogálica
[manuscrito] / Matheus de Castro e Silva. 2015.
xiv, 100 f. : il.

Orientadora: Isolda Maria de Castro Mendes.
Coorientador: João Cura D'Ars Figueiredo Júnior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Celulose - Teses 2. Análise térmica - Teses 3.
Conservação e restauração - Teses. I. Mendes, Isolda
Maria de Castro Orientador II. Figueiredo Júnior, João
Cura D'Ars Co-orientador III. Título.

CDU 043

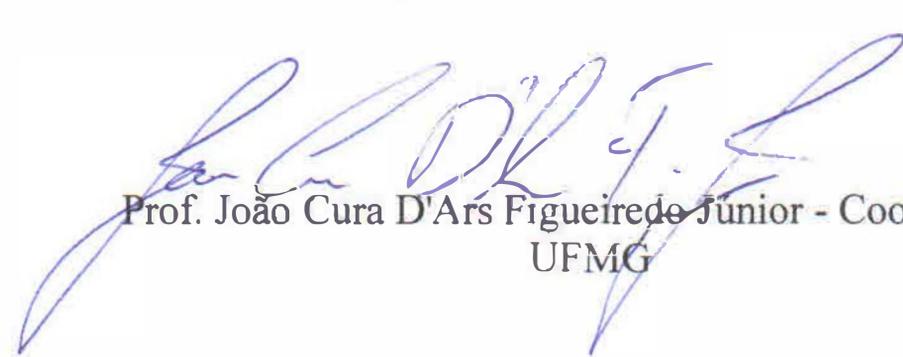
"Estudo da Deterioração da Celulose por Tratamentos de Conservação e Interações com a Tinta Ferrogálica"

Matheus de Castro e Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Isolda Maria de Castro Mendes - Orientadora
UFMG



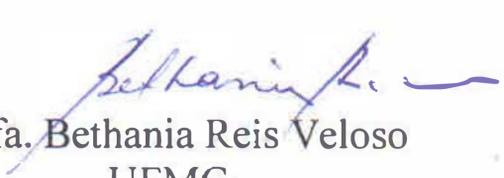
Prof. João Cura D'Ars Figueiredo Junior - Coorientador
UFMG



Prof. Maria Irene Yoshida
UFMG



Prof. Tiago Antônio da Silva Brandão
UFMG



Prof. Bethania Reis Veloso
UFMG

Belo Horizonte, 28 de outubro de 2015.

**Agradeço a todos que contribuíram
para a realização deste trabalho.**

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as interações entre a celulose e diversas substâncias amplamente empregados em ateliês de conservação e restauro de bens culturais.

Para estudar a deterioração da celulose pela ação dos tratamentos usados, foram produzidos protótipos com papel Whatman número 1. Os papeis foram mergulhados em soluções empregadas nos tratamentos de conservação e restauro e em soluções de ácido gálico e alguns de seus derivados, tendo sua acidez avaliada por três diferentes métodos de medição do pH depois de secos. A acidez das amostras foi novamente avaliada após um envelhecimento brando com luz, para verificar uma possível relação entre a acidez e a deterioração dos protótipos. Os papeis expostos a tratamentos com ácidos orgânicos ou sais com alto teor de metais obtiveram os menores valores de pH depois do envelhecimento.

A deterioração da celulose foi avaliada por análise térmica do suporte celulósico, comparando-se os protótipos tratados com a referência por três técnicas: TG, DTG e DTA, antes e depois do envelhecimento. Pode-se inferir que substâncias como o hipoclorito de sódio e o sulfato de alumínio e potássio foram as substâncias que mais contribuíram para a degradação do polímero celulósico. A partir dos dados de pH e das curvas de análise térmica, foi possível perceber que o pH é um indicador limitado do estado da celulose no suporte.

Na terceira parte deste trabalho, o estudo da interação entre de íons ferro com o ácido gálico e a goma arábica – principais constituintes da tinta ferrogálica – foi feito por meio da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis). Observou-se que as reações envolvendo tais compostos possuem uma grande complexidade, além de diferirem muito conforme a proporção entre íons ferro e o ligante, o pH e a estabilização proporcionada por outros reagentes adicionados ao meio. A análise dos espectros referentes a tinta ferrogálica produzida na presença de gelatina demonstra uma interação do complexo formado com a cadeia proteica que estabilizaram as espécies formadas e intensificaram a cor da tinta.

Palavras-chave: celulose; pH; análise térmica; tinta ferrogálica.

Abstract

This work studied interactions between cellulose and several substances widely used in conservation and restoration of cultural heritage.

In order to study the deterioration of cellulose by the treatments' effects, paper prototypes were produced with Whatman No. 1. The papers were submerged in solutions used in conservation and restoration treatments, such as gallic acid and some of its derivatives solutions, then its acidity was measured, after drying, by three different methods of pH. The acidity of the samples was evaluated again after a soft artificial aging by light, to verify a possible relationship between acidity and deterioration of the prototypes. The papers exposed to treatments with organic acids or salts with a high content of metal obtained the lowest pH values after aging.

The deterioration of the prototypes was evaluated by thermal analysis of cellulosic support, comparing the reference treated with prototypes by three techniques: TG, DTA and DTG, before and after aging. The findings show that substances such as sodium hypochlorite, aluminum and potassium sulfate contributed to the degradation of cellulosic polymer. Based on pH data and thermal analysis curves, it was observed that the pH is a limited indicator of the cellulose support condition.

In the third part of this work, the study of the interaction between iron ions with gallic acid and gum arabic - main constituents of iron gall ink - was done by absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV-vis). It is observed that the reactions involving such compounds have great complexity and they become different according to the ratio between the gallic acid and iron ions, pH and stabilization provided by other reagents added to the system. The analysis of the spectra relating to iron gall ink produced in the presence of gelatin demonstrates a complex formed from the interaction of the protein chain, stabilizing the formed species and intensified color ink.

Keywords: cellulose; pH; thermal analysis; iron gall ink.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Principais etapas e fluxo da produção atual de papel.....	02
Figura 1.2: Polímero de celulose e representação da ligação glicosídica entre C1 e C4.....	03
Figura 1.3: Representação das ligações de hidrogênio inter- e intramolecular em uma cadeia de celulose.	04
Figura 1.4: Esquema áreas amorfas e cristalinas presentes nas fibras de celulose.....	06
Figura 1.5: Estrutura química de parte do biopolímero da lignin.....	07
Figura 1.6: Estrutura química da hemicelulose com xilanos e suas ligações.....	08
Figura 1.7: Estrutura química da hemicelulose com glicomanos e suas ligações.....	08
Figura 1.8: Estruturas químicas do galol e seus derivados estudados neste trabalho.....	11
Figura 1.9: Principais reações do sistema Fenton – celulose.....	12
Figura 1.10: Danos visíveis em documentos escritos com tinta ferrogálica..	13
Figura 3.1: Fotografia da aferição do pH de um papel com o eletrodo de superfície.....	23
Figura 3.2: Amostras de papel do século XVIII (esquerda) e do século XX (direita).....	29
Figura 4.1: Representação das estruturas dos produtos de degradação térmica celulose.....	34
Figura 4.2: Eventos da degradação térmica da celulose.....	34
Figura 4.3: Representação das reações de desidratação intramolecular em uma cadeia de celulose.....	39
Figura 4.4: Curvas TG (contínua), DTG (pontilhado) e DTA (tracejado) do protótipo sem tratamento (PB).....	43
Figura 4.5: Curvas de TG dos protótipos tratados com H ₂ SO ₄ e do PB.....	44
Figura 4.6: Curvas de DTG das amostras de papel tratadas com solução	

ácida e do PB.....	44
Figura 4.7: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com solução ácida e do PB.....	44
Figura 4.8: Curvas TG das amostras de papel tratadas com uma solução básica de hidróxido de cálcio e do PB.....	47
Figura 4.9: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com soluções básicas de hidróxido de cálcio e do PB.....	47
Figura 4.10: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com soluções básicas de hidróxido de cálcio e do PB.....	47
Figura 4.11: Curvas TG (contínua), DTG (pontilhado) e DTA (tracejado) da amostra de ácido oxálico utilizado no tratamento das amostras.....	49
Figura 4.12: Curvas de TG das amostras de papel tratadas com ácido oxálico (AO) e PB.....	50
Figura 4.13: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com ácido oxálico (AO) e PB.....	50
Figura 4.14: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com ácido oxálico (AO) e PB.....	50
Figura 4.15: Curvas TG das amostras de papel tratadas com hidróxido de amônio e curva TG da referência.....	53
Figura 4.16: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com hidróxido de amônio e PB.....	53
Figura 4.17: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com hidróxido de amônio e PB.....	53
Figura 4.18: Curvas TG das amostras de papel tratadas com ácido acético e curva TG da referência.....	55
Figura 4.19: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com ácido acético e curva DTG da referência.....	55
Figura 4.20: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com ácido acético e curva DTA da referência.....	55
Figura 4.21: Curvas TG das amostras de papel tratadas com hipoclorito de sódio e da referência.....	57
Figura 4.22: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com hipoclorito de sódio e da referência.....	59

Figura 4.23: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com hipoclorito de sódio e da referência.....	59
Figura 4.24: Curvas TG das amostras de papel tratadas com goma arábica da referência.....	60
Figura 4.25: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com goma arábica e da referência.....	60
Figura 4.26: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com goma arábica e da referência.....	60
Figura 4.27: Curvas TG das amostras de papel tratadas com sulfato duplo de potássio e alumínio ($KAl(SO_4)_2$) e da referência.....	62
Figura 4.28: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com sulfato duplo de potássio e alumínio e da referência.....	63
Figura 4.29: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com sulfato duplo de potássio e alumínio e da referência.....	63
Figura 4.30: Curvas TG das amostras de papel expostas aos complexos de ferro e referência.....	65
Figura 4.31: Curvas DTG das amostras de papel expostas a soluções de complexos de ferro e da referência.....	65
Figura 4.32: Curvas DTA das amostras de papel expostas a soluções de complexos de ferro e da referência.....	65
Figura 4.33: Curvas TG da referência antes (linha cheia) e depois do envelhecimento (linha tracejada).....	68
Figura 4.34: Curvas DTG da referência antes (linha cheia) e depois do envelhecimento (linha tracejada).....	68
Figura 4.35: Curvas DTA da referência antes (linha cheia) e depois do envelhecimento (linha tracejada).....	68
Figura 4.36: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido oxálico antes e depois do envelhecimento.....	69
Figura 4.37: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido oxálico antes e depois do envelhecimento.....	69
Figura 4.38: Curvas DTA da referência envelhecida e da amostra tratada com NH_4OH antes e depois do envelhecimento.....	70
Figura 4.39: Curvas DTG do PB envelhecida e da amostra tratada com	

NH ₄ OH 10% antes e depois do envelhecimento.....	71
Figura 4.40: Curvas DTA do PB envelhecida e da amostra tratada com NH ₄ OH 10% antes e depois do envelhecimento.....	71
Figura 4.41: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido acético 5% antes e depois do envelhecimento.....	72
Figura 4.42: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido acético 5% antes e depois do envelhecimento.....	72
Figura 4.43: Curvas DTA da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido acético 5% antes e depois do envelhecimento.....	72
Figura 4.44: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com hipoclorito de sódio 5% antes e depois do envelhecimento...	73
Figura 4.45: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com hipoclorito de sódio 5% antes e depois do envelhecimento.....	73
Figura 4.46: Curvas DTA da referência, das amostras tratadas com hipoclorito de sódio 5% antes e depois do envelhecimento.....	74
Figura 4.47: Curvas TG da referência e das amostras tratadas com goma arábica 15% antes e depois do envelhecimento.....	75
Figura 4.48: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com goma arábica 15% antes e depois do envelhecimento.....	75
Figura 4.49: Curvas DTA da referência envelhecida e das amostras tratadas com goma arábica 15% antes e depois do envelhecimento.....	75
Figura 4.50: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio 10% antes e depois do envelhecimento.....	76
Figura 4.51: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio 10% antes e depois do envelhecimento.....	77
Figura 4.52: Curvas DTA da referência envelhecida e das amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio 10% antes e depois do envelhecimento.....	77
Figura 5.1: Estrutura cristalográfica obtida do polímero de coordenação estudado por Wunderlich.....	78
Figura 5.2: Estrutura cristalográfica obtida do complexo dinuclear proposto	

por Krekel.....	79
Figura 5.3: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em célula aberta.....	81
Figura 5.4: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG.....	82
Figura 5.5: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG com 0,5% de goma arábica.....	82
Figura 5.6: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG com 0,05% de gelatina.....	83
Figura 5.7: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG com 0,5% de goma arábica e 0,05% de gelatina.....	83
Figura 5.8: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$	84
Figura 5.9: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ com 0,5% de goma arábica.....	84
Figura 5.10: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ e 0,05% de gelatina	85
Figura 5.11: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ com 0,05% de gelatin e 0,5% de goma arábica.....	85

Lista de Quadros e Tabelas

Quadro 2.1: Reagentes utilizados nos experimentos e especificações.....	16
Quadro 2.2: Massa de sulfato de ferro (II) adicionada a cada balão.....	20
Tabela 3.1: Substâncias químicas, concentrações e aplicações no restauro de papel.....	22
Quadro 3.1: Valores de pH dos protótipos produzidos com ácido sulfúrico e da referência antes e após o envelhecimento.....	25
Quadro 3.2: Valores de pH dos protótipos produzidos com ácido acético (HAc) e da referência antes e após o envelhecimento.....	26
Quadro 3.3: Valores de pH dos protótipos produzidos com goma arábica (GAR) e da referência antes e após o envelhecimento.....	26
Quadro 3.4: Valores de pH dos protótipos produzidos com sulfato duplo de alumínio e potássio (SKAl) e da referência antes e após o envelhecimento.....	27
Quadro 3.5: Valores de pH dos protótipos produzidos com ácido oxálico (AO) e da referência antes e após o envelhecimento.....	27
Quadro 3.6: Valores de pH dos protótipos produzidos com hidróxido de cálcio e da referência antes e após o envelhecimento.....	28
Quadro 3.7: Valores de pH dos protótipos produzidos com hipoclorito de sódio e da referência antes e após o envelhecimento.....	28
Quadro 3.8: Valores de pH dos protótipos produzidos com hidróxido de amônio e da referência antes e após o envelhecimento.....	28
Quadro 3.9: Valores de pH das amostras de papel dos séculos XVIII e XX.....	29
Quadro 4.1: Temperaturas e fenômenos de liberação de H ₂ O na degradação térmica da celulose.....	40
Tabela 4.1: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras expostas a soluções ácidas de pH do banho e dados da referência (PB).....	45
Tabela 4.2: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções de pH do banho e dados do PB.....	45
Tabela 4.3: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas	

observadas em cada análise - amostras expostas a soluções básica de hidróxido de cálcio e dados do PB.....	48
Tabela 4.4: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções básicas de hidróxido de cálcio e do PB.....	48
Tabela 4.5: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com soluções de ácido oxálico.....	51
Tabela 4.6: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções de ácido oxálico e dados do PB.....	51
Tabela 4.7: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com hidróxido de amônio e dados do PB.....	54
Tabela 4.8: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução de hidróxido de amônio e dados do PB.....	54
Tabela 4.9: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com ácido acético e dados do PB.....	56
Tabela 4.10: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução de ácido acético e dados do PB.....	56
Tabela 4.11: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas - amostras tratadas com hipoclorito de sódio.....	58
Tabela 4.12: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução de hipoclorito de sódio e dados do PB.....	58
Tabela 4.13: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise – amostras tratadas com goma arábica e dados do PB.....	61
Tabela 4.14: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução de goma	

arábica e dados do PB.....	61
Tabela 4.15: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com sulfato de alumínio e potássio e dados do PB.....	63
Tabela 4.16: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução de sulfato de alumínio e potássio e dados do PB.....	64
Tabela 4.17: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras expostas aos complexos de ferro e dados do PB.....	66
Tabela 4.18: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução aos complexos de ferro e dados do PB.....	67
Tabela 4.19: Substâncias e concentração destas no banho de tratamento das amostras posteriormente envelhecidas por luz	69

Sumário

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	01
1.1 Introdução	01
1.2 Objetivos	14
1.2.1 Objetivos Gerais	14
1.2.2 Objetivos Específicos	14
Capítulo 2 - Parte Experimental	15
2.1 Equipamentos	15
2.1.1 Análises Térmicas	15
2.1.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível	15
2.1.3 Determinação de massa	15
2.1.4 Determinação de pH.....	15
2.1.6 Câmara de envelhecimento	16
2.2 Reagentes	16
2.3 Procedência dos papéis	17
2.4 Metodologias	17
2.4.1 Preparação dos banhos para os papeis.....	17
2.4.2 Banhos de tratamento nos papéis	18
2.5 Procedimento utilizado para medidas de pH.....	19
2.5.1 Medida de pH com eletrodo de vidro (método destrutivo)	19
2.5.2 Medida de pH com eletrodo de superfície (método não destrutivo). 19	
2.5.3 Medida de pH com fita indicadora (método não destrutivo).....	19
2.3.4 Procedimento utilizado de envelhecimento acelerado.....	20
2.3.5 Preparação das soluções para espectroscopia na região do ultravioleta- visível	20
Capítulo 3 – Estudo de pH dos papeis	22

3.1	Introdução	22
3.2	Resultados e Discussão	24
Capítulo 4 – Análises Térmicas		31
4.1	Introdução e Objetivos	31
4.1.1	Pirólise: conceito e interface com a análise térmica.....	32
4.1.2	- Influência do desprendimento de água na análise térmica da celulose.	36
4.1.3	- Influência de tratamentos químicos na celulose e em suas análises térmicas	41
4.2	Resultados e discussão do comportamento da celulose tratada com substâncias químicas por Análise Térmica	42
4.2.1	Amostra sem tratamento	42
4.2.2	Amostras tratadas com soluções aquosas de ácido sulfúrico.....	44
4.2.3.	Amostras tratadas com hidróxido de cálcio.....	47
4.2.4.	Amostras tratadas com ácido oxálico	49
4.2.5.	Amostras tratadas com hidróxido de amônio.....	52
4.2.6.	Amostras tratadas com ácido acético	55
4.2.7.	Amostras tratadas com hipoclorito de sódio.....	57
4.2.8.	Amostras tratadas com goma arábica	59
4.2.9.	Amostras tratadas com sulfato de duplo de alumínio e potássio.....	62
4.2.10.	Amostras tratadas com ferro (II), ácido gálico e seus derivados.....	64
4.3	Amostras expostas ao envelhecimento por luz	67
4.3.1	Amostras tratadas com ácido oxálico	69
4.3.2	Amostras tratadas com hidróxido de amônio.....	70
4.3.3	Amostras tratadas com ácido acético	71
4.3.4	Amostras tratadas com hipoclorito de sódio	73
4.3.5	Amostras tratadas com goma arábica	74

4.3.6	Amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio	76
Capítulo 5	– Estudos Cinéticos.....	78
5.1	Introdução	78
5.2	Resultados e Discussão.....	80
Capítulo 6	– Conclusões	87
Capítulo 7	– Referências	90

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Substituto do pergaminho e do papiro, o papel impulsionou o fluxo de informações, fazendo de sua produção, um processo cada vez mais refinado e tecnológico.

Antes da fabricação do papel, o homem utilizava diversos suportes para sua escrita. Tais suportes foram desde paredes de cavernas e madeira até o papiro, no Egito, e peles de animais – pergaminhos – na região da Turquia^{1;4-5}.

O primeiro relato do fabrico do papel ocorreu na China, no século II. Inicialmente, a matéria-prima para a produção de papel eram trapos de tecidos de seda, algodão, linho e/ou cânhamo. Estes trapos passavam, basicamente, por processos mecânicos: maceração, lavagem e eliminação de partículas sólidas indesejadas e secagem. Com a invenção da imprensa no século XV, na Europa, o papel tornou-se essencial para a difusão de ideias pelo continente e pelo mundo^{1;2}. A matéria-prima principal eram fibras de tecido, as quais tornaram-se cada vez mais escassas com a crescente produção de papel.

O pesquisador francês René Antoine de Reaumur, em 1719¹, a fim de aumentar a produção, conseguiu fabricar papel a partir de madeira. Apesar de a matéria-prima ser mais abundante, o papel produzido apresentava baixa resistência mecânica, comparado aos papéis atuais, e alta opacidade.

Com a introdução de processos industrializados, a obtenção de papel foi impulsionada pela criação de maquinário próprio, por volta dos séculos XVII e XVIII³. Atualmente, a produção de papel é baseada na utilização de processos mecânicos e químicos, como branqueamento, a digestão e mesa plana (Figura 1.1).

A produção de papel começa na obtenção de pequenos pedaços de madeira por trituração (cavacos), que irão passar, no digestor, por reações a altas temperaturas e pressões. As funções do digestor é a remoção da lignina e hemicelulose, para a formação da pasta de celulose. Dentro do digestor, algumas substâncias químicas são adicionadas dependendo do processo, para proporcionar características desejáveis para cada utilização.

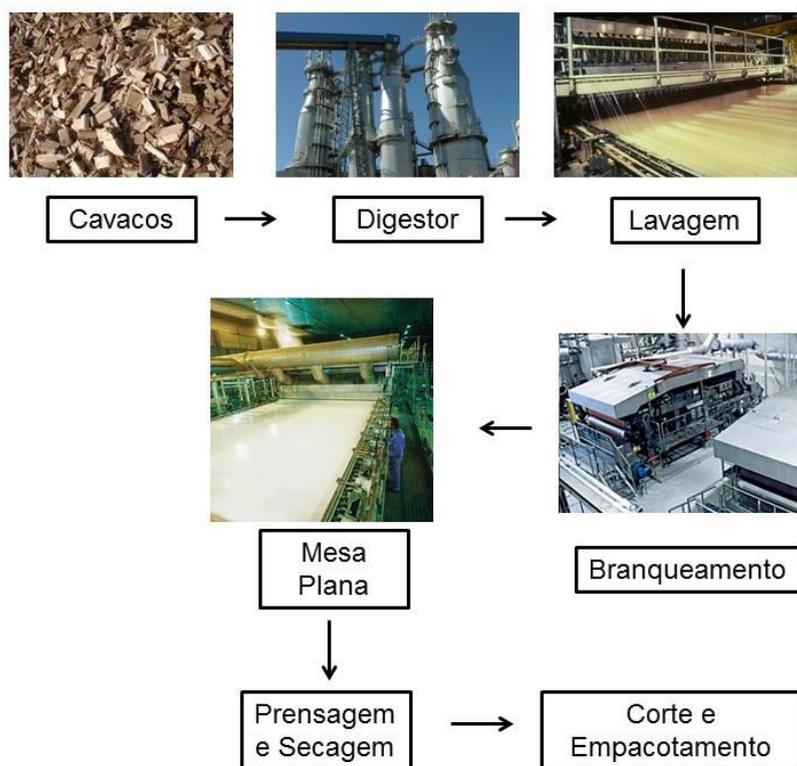


Figura 1.1: Principais etapas e fluxo da produção atual de papel.

Fonte: A indústria brasileira de celulose e papel em expansão e seus limites. Carlos Alberto Farinha e Silva e Jefferson Mendes Bueno. Guia de Compras – Celulose e Papel – Panorama Setorial2013/2014.

As substâncias mais utilizadas são o hidróxido e o sulfeto de sódio (NaOH e Na₂S), caracterizando o processo Kraft, responsável por 45% da fabricação mundial de papel atualmente⁴. Após a lavagem com água, as fibras passam pelo processo de branqueamento, em contato com reagentes como hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio e/ou peróxido de hidrogênio⁵. Este processo é responsável por diminuir a opacidade do polímero, clarear a pasta de celulose, além de degradar alguma estrutura resistente ao processo da digestão. A pasta branqueada e sem lignina passa então pela mesa plana, dando forma ao papel, suavizando sua superfície e retirando água do material⁵; ⁶. A perda de água final do papel é feita por meio da prensagem e a da secagem com ar quente, para que o rolo formado seja cortado e embalado para transporte.

A despeito da ascensão das mídias digitais na veiculação de conhecimento, o mundo possui uma média de consumo de 52 Kg de papel por habitante por ano, sendo o Brasil seu 11º maior produtor, em 2014⁵.

Por definição, o termo papel é um material por fibras de origem vegetal, geralmente distribuído sob a forma de folhas ou rolos, sendo estes formados por celulose. A celulose é um homopolímero linear natural, de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, constituído por monômeros de β -D-glicopirranose⁷. Estes monômeros são ligados por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4, formando cadeias lineares⁸ (Figura 1.2).

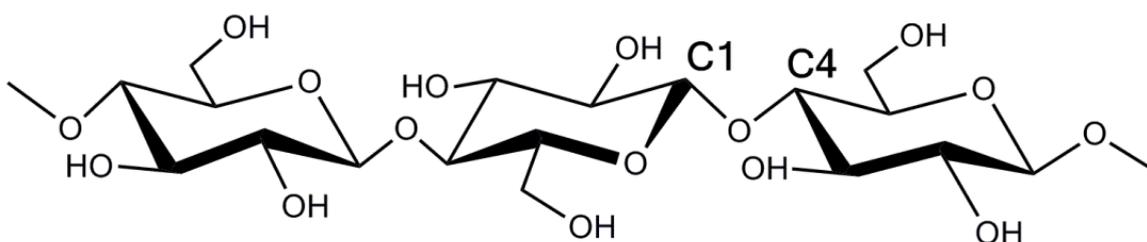


Figura 1.2: Polímero de celulose e representação da ligação glicosídica entre C1 e C4.

Dependendo do comprimento da cadeia – influenciado pelo grau de polimerização, ou seja, o número de monômeros ligados entre si em uma mesma cadeia – as propriedades da estrutura podem variar imensamente. As características físicas principais da celulose é uma boa resistência mecânica e uma temperatura de fusão na faixa de 270°C⁹. As numerosas ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares (Figura 1.3) criam uma estrutura robusta e policristalina, com comportamento mecânico defibra¹⁰.

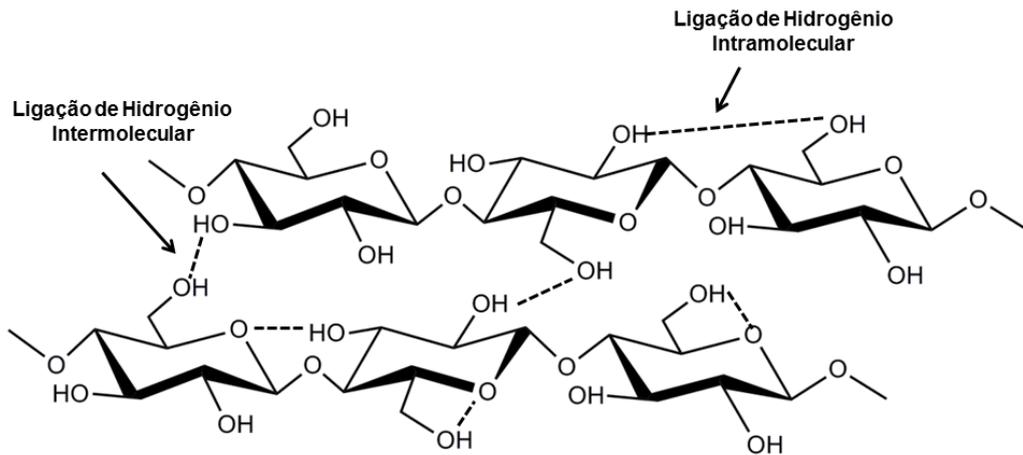


Figura 1.3: Representação das ligações de hidrogênio inter- e intramolecular em uma cadeia de celulose.

O termo geral fibra designa um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal, elevada razão entre comprimento e diâmetro (geralmente, maior que 100). No caso da fibra da celulose, engloba as macromoléculas lineares da cadeia, orientadas longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível a deformações mecânicas. Além de resistentes à deformação, as fibras possuem baixa porcentagem de alongamento^{8; 9}. As principais características que uma fibra industrial de celulose deve possuir para a formação de uma folha de papel são:

- Estabilidade ao ar, à luz, ao calor e à umidade;
- Resistência a microorganismos e a insetos;
- Resistência a solvente, detergentes e oxidantes;
- Boa tingibilidade;
- Resistência mecânica, muito baixa deformação permanente por tração;
- Resiliência, pouco amassamento, facilidade de empacotamento;
- Resistência à abrasão;
- Baixa absorção de odores¹⁰.

É importante ressaltar que o comportamento de fibra da celulose diz respeito a sua composição química, constituição, configuração e conformação - conceitos fundamentais para a compreensão das propriedades dos polímeros.

A composição química de um polímero depende da natureza e do número de átomos que compõe o polímero. No caso da celulose, a composição diz respeito ao monômero de β -D-glicopiranosose (Figura 1.2). A constituição engloba a maneira pela qual os átomos se distribuem e se ligam uns aos outros⁹. Na celulose, a ligação glicosídica é responsável pela sua constituição. A configuração é definida como a geometria espacial do composto formado. Como ela é formada a partir de sua polimerização, não poderá ser alterada posteriormente, somente com a quebra de ligações covalentes ou primárias. A celulose, por exemplo, assume uma constituição linear - formada pelas ligações dos monômeros em um comprimento contínuo. A conformação é o arranjo geométrico espacial assumido pela cadeia polimérica a partir da rotação dos átomos da cadeia em torno de ligações covalentes^{9; 11}. Nota-se que a conformação é reversível, visto que não há necessidade de quebra das ligações covalentes. As interações intra- e intercadeias governam as conformações assumidas pelo polímero⁸. A configuração e a conformação são responsáveis por dois arranjos básicos de uma macromolécula: o ziguezague e o novelo aleatório. Na celulose, o modelo em ziguezague é característico – áreas cristalinas - enquanto o novelo aleatório só é observado em solução¹¹.

As conformações, caracterizadas pelas áreas cristalinas e amorfas do polímero, refletem em suas propriedades físicas e químicas. As áreas cristalinas são formadas a partir da constituição ordenada de cadeias celulósicas, produzindo um arranjo organizado, no qual as fibras de celulose encontram-se paralelas umas as outras. A conformação caracterizada por zonas amorfas é uma consequência dos tamanhos e complexidade da estrutura polimérica da celulose, que produz uma desordem ou falta de alinhamento na cadeia, gerando um maior espaçamento entre as fibras^{12; 13}. O modelo de linhas e espaços desordenados de organização das fibras pode ser visualizado no esquema da Figura 1.4. As imagens de elétrons secundários obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ilustram esses arranjos de celulose.

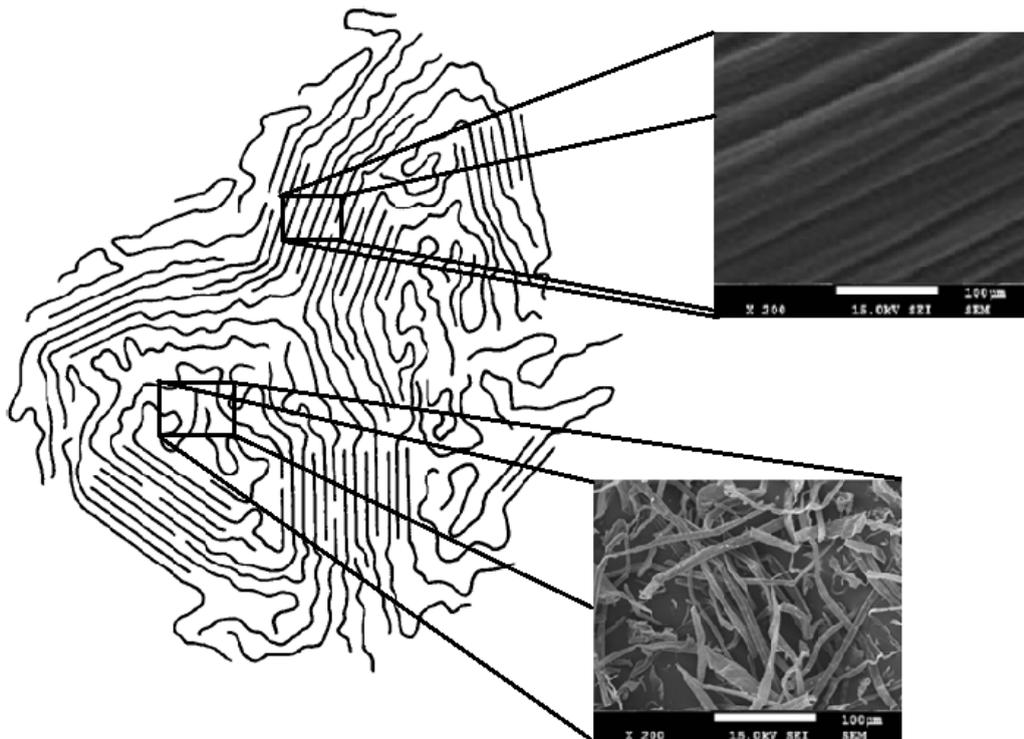


Figura 1.4: Esquema áreas amorfas e cristalinas presentes nas fibras de celulose.

Fonte: Microscopias disponíveis em Pereira, Paulo H.; Voorwald, Herman C.J.; Cioffi, Maria O.H. e Pereira, Maria L.C.P. da S. Polímeros, v. 22, nº1 p. 88-95, 2012.

As regiões cristalinas em polímeros sintéticos conferem mais resistência à dissolução e ao amolecimento pelo calor¹⁴. Contudo, essa relação é mais complexa em sistemas envolvendo uma estrutura polimérica natural, como a da celulose. Um maior grau de cristalinidade da celulose implica em um aumento na resistência mecânica, porém o material tende a se tornar mais frágil e quebradiço⁸. Isto se deve a menor concentração de moléculas de água entre cadeias na estrutura cristalina. A organização sistemática das áreas cristalinas faz com que diminua a área superficial de contato com as moléculas de água. Sabe-se que a água atua como um plastificante, visto que interage entre as fibras celulósicas, conferindo flexibilidade⁹. Logo, quanto menor a quantidade de água entre cadeias, mais áreas cristalinas podem ser encontradas na celulose e, mais frágil ela será.

As regiões amorfas, apresentando maior espaçamento e desorganização das fibras, são mais susceptíveis à deterioração¹⁵. Ocorre o fenômeno oposto ao das regiões cristalinas: a maior área de contato, devido à disposição irregular das fibras, aumenta o contato tanto com a água – aumentando sua flexibilidade quanto com substâncias nocivas ao papel, causando a degradação da celulose^{16; 17}.

A degradação do papel pode ser ocasionada tanto por substâncias absorvidas ou por processos físicos – como a exposição à luz e o equilíbrio com a umidade do ar, por exemplo - quanto por moléculas presentes na própria constituição da folha¹⁶. Quando se trata de papeis mais antigos, de fabricação mecânica à base de celulose, a lignina e a hemicelulose presentes nos cavacos de madeira, não retiradas no processo de fabricação, são agentes de deterioração¹³.

A lignina denomina um grupo de biopolímeros extremamente complexos, cujo modelo macromolecular varia muito dependendo da espécie vegetal. Sua estrutura é fundamental para constituição da parede celular dos vegetais e é composta por anéis aromáticos e não-aromáticos funcionalizados, ligados entre si de forma randômica¹⁸ (Figura 1.5). Estudos mostram que a lignina pode ser o principal responsável da deterioração do papel com polpa de madeira¹.

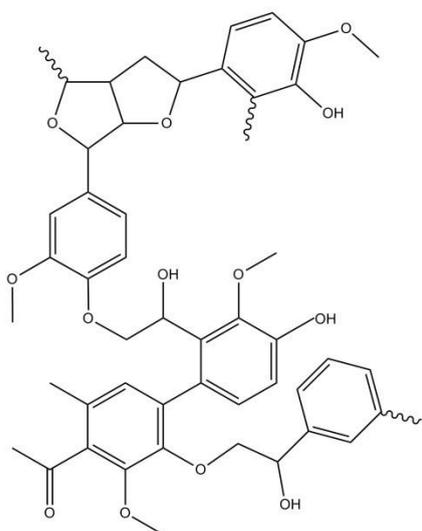


Figura 1.5: Estrutura química de parte do biopolímero da lignina.

Hemicelulose é o termo que designa todos os heteropolisacarídeos presentes na célula vegetal. Assim como a lignina, há uma grande variação entre espécies, sendo que para angiospermas é mais comum a hemicelulose contendo xilanos e para gimnospermas, a presença de glicomanos é mais evidente^{1; 19}. Os xilanos são formados por meio da ligação β -(1,4), semelhante à celulose, entre β -D-xilopiranosose, podendo conter traços de ácido 4-o-metil- α -D-glicônico, ácido α -D-glicônico e α -L-arabinofuranose (Figura 1.6).

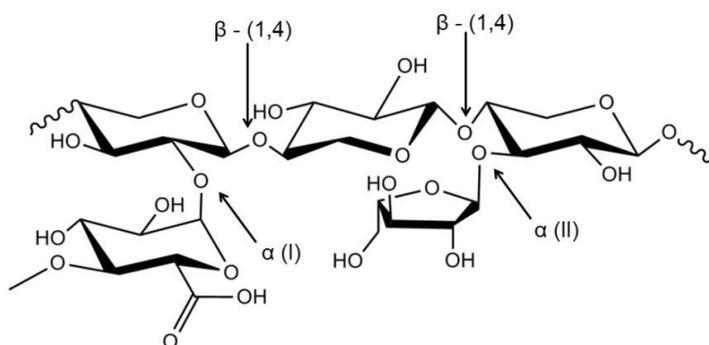


Figura 1.6: Estrutura química da hemicelulose com xilanos e suas ligações.

Na Figura 1.6, observa-se que a ligação α (I) é entre uma β -D- piroxilanosose e o ácido 4-o-metil- α -D-glicônico, enquanto a ligação α (II) é entre uma β -D- piroxilanosose e α -L-arabinofuranose.

Os glicomanos são copolímeros ramificados formados pelas ligações β - (1,4) entre β -D-glicopiranosose e β -D-manopiranosose, podendo conter α -D- galactopiranosose (Figura 1.7). Devido à composição química heterogênea, a hemicelulose só é encontrada na fase amorfa.

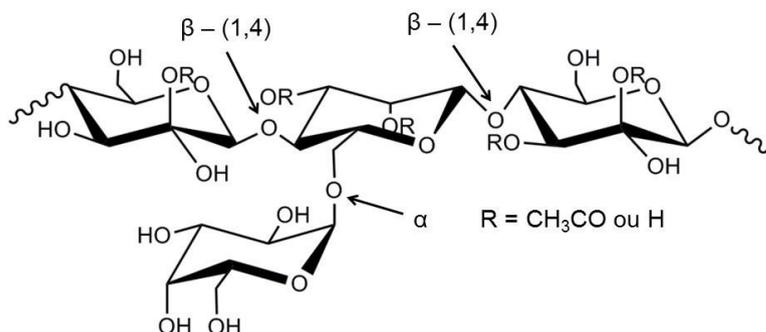


Figura 1.7: Estrutura química da hemicelulose com glicomanos e suas ligações.

Tanto a lignina quanto a hemicelulose são extraídas pelos métodos atuais de fabricação do papel. Contudo, na produção mecânica do papel à base de celulose, tal extração não ocorria, fazendo com que quantidades desses biopolímeros permanecessem na folha²⁰. A lignina, com a ação do tempo, pode provocar o aumento da fragilidade do papel, além de causar seu amarelecimento¹¹. Já a hemicelulose, por se apresentar somente na forma amorfa, aumenta absorção de água e outras moléculas pelo papel. A longo prazo, tanto a água quanto outras substâncias podem causar a quebra da ligação glicosídica – reação de transglicolização - e a oxidação de alguns monômeros de glicopiranosose^{16;21}.

A reação de transglicolização é um dos principais fenômenos responsáveis pela deterioração do papel, deixando-o mais frágil ao longo do tempo^{22; 23}. As espécies ácidas podem atuar como catalisadores deste processo, fazendo com que a vida útil do polímero seja menor.

A oxidação da celulose, seja catalisada pela luz, umidade, calor ou qualquer substância oxidante, pode afetar na opacidade e na coloração do polímero. Os processos oxidativos, além de mudarem o aspecto visual do papel - amarelecimento, podem contribuir para um polímero com diferentes propriedades físicas^{9; 17}. Geralmente, a coloração amarela provem de monômeros de glicopiranosose oxidados, os quais podem também ser responsáveis pela aceleração no processo de transglicolização – quebra da ligação glicosídica entre dois monômeros de β -D-glicopiranosose não oxidados.

Na transglicolização da celulose, as espécies ácidas assumem um papel primordial. A fonte de tais substâncias pode ser uma biomolécula oxidada, o ambiente no qual o papel se encontra ou até, mesmo a tinta com a qual a informação está impressa. Este é o caso da tintaferrogálica.

A tinta ferrogálica, utilizada desde o final da Idade Média até a primeira metade do século XX, foi introduzida em substituição aos pigmentos à base de carbono²⁴. Inúmeros documentos e obras de arte foram produzidos neste período com esta tinta, como os estudos de desenho de Leonardo da Vinci, a “certidão de nascimento do Brasil”, escrita por Pero Vaz de Caminha e as partituras do alemão Johann Sebastian Bach²⁵. Apesar de haver uma grande variação das receitas de obtenção da tinta, ela é constituída, basicamente, por uma mistura entre sulfato de ferro (II), goma arábica e um pool de taninos, extraídos de vesículas vegetais²⁶.

As fontes de sulfato de ferro (II) variavam de acordo com a região de produção da tinta, contudo os autores referem-se a uma mistura de sulfatos, de ocorrência natural. O conjunto de sulfatos – também conhecido como sal martis ou vitríolo – era conhecido por sua coloração esverdeada, característica do FeSO_4 e possuía muitas contaminações de outros metais, como o cobre, zinco e chumbo^{16; 24}.

O vitríolo foi introduzido nas tintas à base de carbono a fim de evitar a falsificação, visto que o carbono saía com a adição de água, sendo fácil a modificação de informações no documento. Contudo, o sucesso da fixação do novo pigmento só foi possível com incorporação de um extrato de noz de galha, rico em taninos²⁷.

Os taninos são uma classe de compostos orgânicos polifenólicos, encontrados em folhas, caules e vesículas de espécies como o carvalho *Quercus infectoria*¹⁶. Produzidos a partir do processo imunológico de vegetais, os taninos podem estar ligados a unidades de sacarídeos – taninos hidrolisáveis. A partir do aquecimento do extrato da noz de galha, os taninos liberavam uma grande variedade compostos aromáticos polifenólicos^{13;27}.

Conhecidos por suas características antioxidantes e seu efeito quelato com íons Fe, eles se dividem em dois subgrupos principais: os catecóis e os galóis²⁸. Os catecóis possuem duas hidroxilas ligadas ao anel aromático, enquanto os galóis possuem três, como podem ser observado no esquema da Figura 1.8.

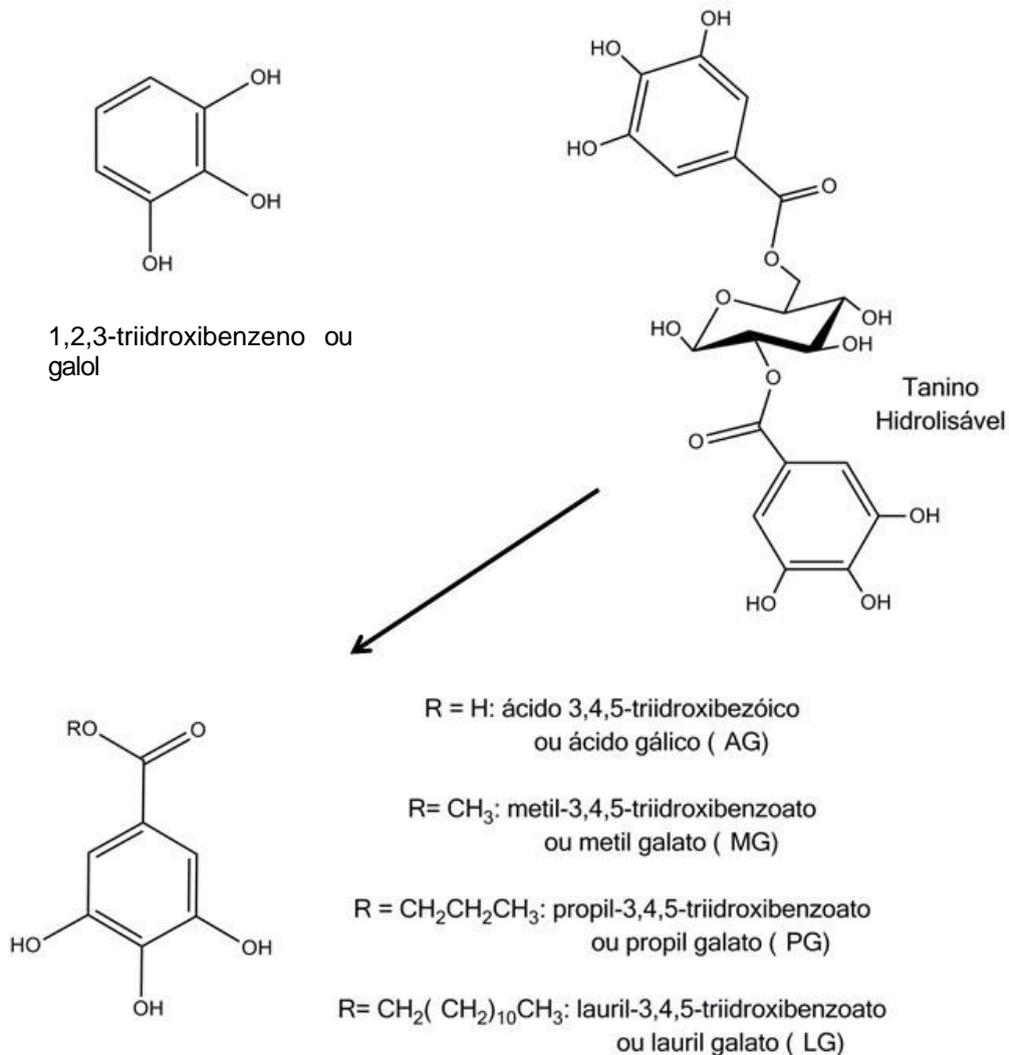


Figura 1.8: Estruturas químicas do galol e seus derivados estudados neste trabalho.

Com o propósito de aumentar a viscosidade e a aderência da tinta ao papel, uma quantidade de goma arábica era adicionada à mistura. Sendo um biopolímero composto por diferentes unidades de carboidratos, a goma arábica tem a função de aglutinar as partículas da tinta, tornando a mistura mais homogênea²⁹. O breu também foi utilizado com esses mesmos fins.

Quando todas as substâncias eram mescladas e uma coloração, que variava do azul intenso ao marrom²⁷, era formada devido à complexação entre os íons Fe e os derivados do galol. Na própria tinta, havia a formação de compostos prejudiciais

ao papel, como ácido sulfúrico e os íons Fe(II) e Fe(III)³⁰. Visto que os íons metálicos são ácidos de Lewis, eles podem catalisar reações de transglicolização.

A interação da tinta ferrogálica com a celulose pode causar muitas deteriorações na estrutura do polímero. Os íons ferro, além de oxidar os monômeros, podem catalisar a deterioração da celulose, em reações do tipo Fenton, conforme o esquema apresentado na Figura 1.9, em que R-H representa um monômero da celulose³¹.

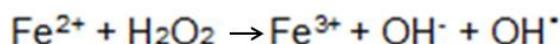
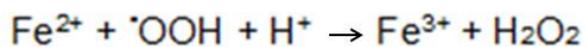
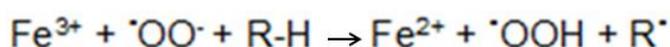
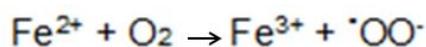


Figura 1.9: Principais reações do sistema Fenton – celulose.

Um mecanismo de deterioração proposto envolve o excesso de Fe(II) da tinta, justificável pela variedade de receitas e proporções no feitiço do pigmento, juntamente com o oxigênio do ar e outras moléculas, poderiam gerar o radical hidroxila³². Sendo uma espécie extremamente reativa que poderia ocasionar a quebra da cadeia celulósica, além da oxidação do biopolímero.

Os problemas da tinta ferrogálica vão desde a formação de halos em torno da escrita, migração do pigmento para o verso da folha, até sua estabilização química^{16; 27}. O escurecimento e rompimento do suporte na área escrita, assim como a perda de partes da folha e da informação podem ser observados na Figura 1.10.



Figura 1.10: Danos visíveis em documentos escritos com tinta ferrogálica.

Fonte: The Iron Gall Ink Website. http://www.inkcorrosion.org/igi_index7b34.html. Acesso em 23 de junho de 2015.

O aspecto alarmante de alguns papéis escritos com tinta ferrogálica é só um reflexo das deteriorações químicas sofridas pela celulose. A fim de tornar a ação do tempo mais branda e manter a integridade de documentos, a pesquisa de processos químicos e físicos para conservação e a restauração deste material é uma ferramenta essencial para garantir a materialidade e a autenticidade do suporte celulósico, já que suas informações podem ser mantidas pela digitalização destes documentos.

Muitas substâncias químicas são utilizadas nos processos de conservação e restauro com o intuito de melhorar a qualidade e durabilidade dos documentos e livros. Devido à grande relevância desses documentos e artefatos para a cultura, pesquisas apuradas sobre os efeitos dos procedimentos de conservação e restauro em papéis são fundamentais.

Este trabalho visa explorar o impacto de substâncias químicas utilizadas no restauro de papel em sua constituição. A partir do estudo térmico e do pH do suporte, a constituição e organização do polímero pode ser observada. Ademais, o estudo da formação da tinta ferrogálica e sua interação com a goma arábica – comumente utilizada em sua fabricação – e gelatina – uma substância empregada como dimensionadora (*sizing*)²⁷ do papel e na reintegração deste suporte – pode ser monitorada, neste trabalho, em solução.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho é estudar o comportamento da celulose após o contato com substâncias utilizadas no restauro de obras em papel e entender a formação da tinta ferrogálica em solução, bem como sua interação com a goma arábica e a gelatina.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudo da variação do pH dos papéis após o contato com substâncias químicas e envelhecimento brando;
- Estudo das técnicas utilizadas pelos conservadores para medição de pH;
- Análise térmica do suporte após tratamento a fim de identificar mudanças estruturais no polímero de celulose;
- Correlação entre as várias técnicas de análise térmica para o estudo de degradação no suporte;
- Estudo da formação da tinta ferrogálica em solução, a partir dos seus constituintes principais por espectroscopia na região do ultravioleta-visível;
- Monitoramento da interação entre a tinta ferrogálica, a goma arábica e a gelatina por espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Capítulo 2 – Parte Experimental

2.1 Equipamentos

2.1.1 - Análise Térmica

As análises foram realizadas em atmosfera dinâmica de ar (100 mL min^{-1}) com a razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30°C a 600°C , no Departamento de Química da UFMG. O equipamento consiste em uma termobalança Netzsch STA 409EP.

2.1.2 – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

As análises foram realizadas no espectrômetro de UV-Vis Varian 50 Bio. A programação para a obtenção dos espectros foi a seguinte: nos primeiros 480 minutos, foram obtidos espectros com intervalo 30 minutos; nos próximos 480 minutos, foram obtidos espectros com intervalo de 60 minutos; nos próximos 1200 minutos, foram obtidos espectros com intervalo de 120 minutos e nos 2340 minutos finais, foram obtidos espectros com intervalo de 360 minutos. O tempo total de análise foi de 4500 minutos (75 horas).

2.1.3 – Determinação de massa

Para pesagem das amostras foi utilizada na balança analítica Sartorius, modelo BP210D, com carga máxima de 210 g e precisão de 0,01m.

2.1.4 – Determinação de pH

Para a medida do pH foi utilizado um peagâmetro microprocessado de bancada modelo PG 1800, da marca Gehaka. O modelo do eletrodo combinado de prata/cloreto de prata utilizado foi modelo GEH – 09RBCN, da marca Gehaka. O sensor de temperatura utilizado foi do modelo PT 1000, da marca Gehaka. O eletrodo para medidas de superfície da marca Sensoglass, modelo SC06, com bulbo sensor plano. Antes das medidas, os eletrodos foram devidamente calibrados com soluções-tampão de marca Gehaka com pH 4,01, 6,87 e 9,18.

2.1.5 – Câmara de envelhecimento

A câmara de envelhecimento consiste em uma estrutura metálica semelhante a uma caixa, com abertura na parte superior. Dentro desta câmara uma lâmpada UV da marca Osram, modelo Ultra-vitalux E27/ES 230V – 300 W. Esta lâmpada possui emissão de radiação ultra-violeta (UV), a qual é gerada a partir de uma descarga de mercúrio em um filamento de tungstênio. Tal modelo assemelha-se aos comprimentos de onda encontrados na luz solar, podendo ocasionar um leve aquecimento da amostra.

2.2 – Reagentes

A procedência dos reagentes e materiais utilizados está apresentada no quadro a seguir (Quadro 2.1).

Quadro 2.1: Reagentes utilizados nos experimentos e especificações

Reagente	Marca	Especificações
Ácido sulfúrico H_2SO_4	Synth	Pureza: >99,8%
Hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$	Synth	Pureza: >99%
Hidróxido de amônio NH_4OH	Synth	Teor mínimo de NH_3 : 27,9%
Cloreto de potássio KCl	Synth	Pureza: >99%
Ácido oxálico diidratado $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$	Synth	Pureza: >99%
Acetato de sódio triidratado CH_3COONa	Synth	Pureza: >99%
Hidróxido de sódio $NaOH$	Synth	Pureza: >99%
Ácido acético glacial CH_3COOH	Synth	Pureza: >99%
Sulfato de alumínio e potássio dodecaidratado $AlK(SO_4) \cdot 12H_2O$	Synth	Pureza: >99%
Goma arábica da árvore acácia	Sigma- Aldrich	Umidade: < 15%
Gelatina de pele bovina tipo B	Sigma- Aldrich	Constituída de proteínas
Hipoclorito de sódio $NaClO$	Neon	10-12% v/v Pureza: >98%
Sulfato de ferro (II) heptaidratado $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Sigma- Aldrich	Pureza: >99%
Ácido gálico monoidratado $C_7H_6O_5 \cdot H_2O$	Sigma- Aldrich	Pureza: > 98%
Metil 3,4,5-triidroxibenzoato $C_8H_8O_5$	Sigma- Aldrich	Pureza: > 98%
Propil 3,4,5-triidroxibenzoato $C_{10}H_{12}O_5$	Sigma- Aldrich	Pureza: > 98%
Lauril 3,4,5-triidroxibenzoato $C_{19}H_{30}O_5$	Sigma- Aldrich	Pureza: > 98%

2.2 Procedência dos papeis

Os papeis utilizados na análise térmica foram papéis de filtro qualitativos Whatman nº 1, diâmetro de 25 mm, espessura de 180 µm, massa de 87 g m⁻² e resíduo após queima de 0,06%. Os papeis não possuem carga, nem passou por nenhum processo de redimensionamento (*sizing*)³³.

2.3 Metodologias

2.3.1 Preparação dos banhos para os papeis

Para a avaliação da possível deterioração da celulose pelos tratamentos utilizados na restauração de papeis foram feitos protótipos utilizando o papel Whatman número 1 e soluções de diferentes ácidos, bases e sais. A preparação de soluções na área de Conservação e Restauração não obedece a um parâmetro tão criterioso quanto na Química e as concentrações aproximadas são expressas em m/v. As soluções preparadas foram as seguintes:

Soluções ácidas

Em 200,0 mL de água destilada foram adicionados uma quantidade ácido sulfúrico, até se alcançar o valor de pH desejado. O pH de cada solução foi monitorado por um peagâmetro de bancada. Foram preparadas soluções de pH 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0.

Soluções básicas

Em 200,0 mL de água destilada foram adicionados alíquotas de uma solução saturada de Ca(OH)₂, previamente preparada, até se alcançar o valor de pH desejado. O pH de cada solução foi monitorado por um peagâmetro de bancada. Foram preparadas soluções de pH 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0.

A solução saturada de hidróxido de cálcio foi preparada com a dissolução de 0,400 g do sólido em 200,0 mL de água. A solução foi deixada em repouso por 24 horas, a fim de decantar o carbonato de cálcio formado.

Soluções de Ácido Acético

Soluções aquosas de 2,5% (pH 2,52); 5,0% (pH 2,33); 10% (pH 2,19) e 15% (pH 2,01) m/v de ácido acético foram preparadas usando 4,80 mL, 9,60 mL, 19,00 mL e 28,60 mL de CH₃COOH glacial diluídos para 200,00 mL de solução,

respectivamente. As concentrações de cada solução m/m são de 1,95%; 4,89%; 9,78% e 14,67%, respectivamente.

Soluções de Ácido Oxálico diidratado

Soluções aquosas de 2,5% (pH 1,78); 5,0% (pH <1); 10% (pH <1) e 15% (pH <1) m/v de ácido oxálico diidratado foram preparadas utilizando-se 5,00 g, 10,00 g, 20,00 g e 30,00 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos para um volume final de 200,00 mL, respectivamente.

Soluções de Goma Arábica

Soluções aquosas de 2,5% (pH 6,65); 5,0% (pH 6,17); 10% (pH 5,89) e 5% (pH 5,70) m/v de goma arábica foram preparadas utilizando-se 5,00 g, 10,00 g, 20,00 g e 30,00 g do produto dissolvidos para um volume final de 200,0 mL, respectivamente.

Soluções de Sulfato duplo de alumínio e potássio dodecaidratado

As soluções aquosas de 2,5% (pH 3,16); 5,0% (pH 2,05) 10% (pH 1,10) e 15% (pH < 1) m/v de do sulfato duplo dodecaidratado foram preparadas utilizando-se 2,50 g, 5,00 g, 10,00 g e 15,00 g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos para um volume final de 100,00 mL, respectivamente.

Soluções de Hipoclorito de Sódio a 10%

As soluções aquosas de 2,5% (pH 11,04), 5% (pH 13,65) e 10% (pH 14,00) v/v de hipoclorito foram preparadas utilizando-se 5,00 mL, 10,00 mL e 20,00 mL de NaClO diluídos para 200,0 mL de solução, respectivamente.

Soluções de sulfato de ferro(II) heptaidratado com ácido gálico e seus derivados

Foram preparadas soluções aquosas de $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos ligantes, ácido gálico (AG) e dos galatos de metila (MG), propila (PG) e laurila (LG), e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ do sulfato ferroso heptaidratado. A solução de cada ligante (100 mL) foi misturada a solução de sulfato ferroso (100 mL) em uma proporção 5:1 (Fe:L).

2.2.1 Banhos de tratamento nos papeis

Quatro amostras de papel filtro qualitativo Whatman número 1 foram imersas em 100,0 mL da solução de interesse, produzida previamente. Todos os banhos

tiveram uma duração de 30 minutos. Logo após, as amostras de papel foram deixadas para secar à temperatura ambiente e ao abrigo do sol por 24h. A armazenagem dos papeis foi feita em sacos plásticos, sem haver o contato de uma amostra com a outra.

2.3 Procedimento utilizado para medidas de pH

2.3.1 Medida de pH com eletrodo de vidro (método destrutivo)

A medida de pH foi executada com o eletrodo de bancada e seguiu a norma ABNT NBR NM ISO 6588-1:2007 Papel, cartão e pastas celulósicas – Determinação do pH de extratos aquosos – Parte 1: Extração a frio³⁴. Este método baseia-se na produção de uma solução com pequenos pedaços de papel imersos em água destilada por meia hora. Logo após, retiram-se os pedaços de papel da solução, sua força iônica é corrigida com uma solução de cloreto de potássio (KCl) 1,0 mol L⁻¹ e seu pH medido. Este processo foi feito em triplicata.

A solução de 1,0 mol L⁻¹ de cloreto de potássio foi produzida a partir da pesagem de 3,72 g do reagente anidro solubilizados em 20,0 mL de água destilada. Logo após, este volume foi transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL, cujo volume foi completado com água destilada.

2.3.2 Medida de pH com eletrodo de superfície (método não destrutivo)

A medida de pH com eletrodo de superfície foi executada de acordo com a norma ABNT NBR 14348:1999 Papel e cartão – Determinação do pH superficial – Método com eletrodo³⁵. O processo para medir o pH por este método baseia-se em colocar uma gota de volume definido em uma parte do papel e colocar em contato o eletrodo de cabeça chata. As medidas foram realizadas em cinco amostras.

2.3.3 - Medida de pH com fita indicadora (método não destrutivo)

A medida de pH com a fita indicadora, foi realizada umedecendo uma região da amostra de papel com 100 µL de água destilada e uma fita indicadora (Merck – modelo 1095350001) colocada em contato com a área por 1 minuto. O pH foi determinado a partir do padrão de cores obtido após o contato. As medidas foram realizadas em triplicata.

2.3.4 – Procedimento utilizado de envelhecimento acelerado

Os protótipos produzidos por meio da imersão dos papeis nas soluções preparadas foram expostos à radiação por 30 horas na câmara de envelhecimento.

2.3.5 – Preparação das soluções para espectroscopia na região do ultravioleta- visível

Para a preparação das soluções para espectroscopia na região de ultravioleta-visível, a água destilada foi previamente fervida e armazenada em vidraria vedada, evitando ao máximo o contato com o ar.

Solução de Ácido Gálico (AG)

Foram preparadas soluções aquosas de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de ácido gálico monoidratado, dissolvendo-se 9,59 mg do ácido para 500,00 mL de solução. As soluções de ácido gálico foram preparadas logo antes de cada experimento por causa de possível absorção de oxigênio e sensibilidade à luz.

Soluções de Ácido Gálico e Sulfato de Ferro(II) heptaidratado

Foram preparadas soluções de 50,00 mL de ácido gálico e sulfato de ferro(II) heptaidratado em diferentes proporções. Primeiramente foi adicionado aos balões volumétricos a solução recentemente preparada de ácido gálico, seguida do sólido correspondente à quantidade de sulfato ferroso desejada e completou-se o volume. No quadro abaixo (Quadro 2.2) está presente a massa de sal de ferro colocada em cada balão, obedecendo-se as devidas proporções.

Quadro 2.2: Massa de sulfato de ferro (II) heptaidratado adicionada a cada balão de 50,00 mL

Proporção Fe:AG	Massa de FeSO ₄ ·7H ₂ O (mg)
1:5	0,28
1:2,5	0,56
1:1	1,39
2,5:1	3,48
5:1	6,95

As proporções de Fe:AG foram calculadas desconsiderando-se a hidratação do sal de ferro utilizado. Baseando-se no número de mols encontrados em 50,00 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de ácido gálico (5×10^{-6} mol), foram

calculadas as proporções. Por exemplo, na proporção 1:5, temos 5×10^{-6} mol de ácido gálico e 1×10^{-6} mol de Fe, contidos em 0,28 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Soluções com gelatina

A massa de 1,250 g de gelatina foi solubilizada em 50,00 mL de água destilada a 60°C e logo após acrescentados mais 50,00 mL de água a solução. A mistura foi deixada em geladeira por 24 horas. Do gel obtido, foi pesado 1,000 g e solubilizado na solução de ácido gálico antes da adição de sulfato de ferro (II), sendo concentração final aproximada de gelatina de 0,05% m/v.

Soluções com goma arábica

A goma arábica foi adicionada em estado sólido à solução de ácido gálico, antes do acréscimo de sulfato de ferro (II). A massa de goma arábica adicionada a solução de 50,00 mL foi de 2,50 mg, sendo a concentração final de goma arábica aproximadamente 0,5% m/v.

Preparação do tampão ácido acético – acetato de sódio

Foi preparada 50,00 mL de uma solução aquosa de ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, dissolvendo-se 2,90 mL do ácido concentrado para 50,00 mL de solução. Logo após, 10,00 mL desta solução foi pipetada para um balão volumétrico de 100,00 mL com uma solução contendo 3,920 g de acetato de sódio triidratado e o volume do balão completado. O pH da solução resultante foi medido com o eletrodo de bancada obtendo um valor de 4,80.

Capítulo 3 – Estudo de pH dos papeis

3.1 Introdução

Apesar da era digital diminuir o consumo de papel, parte da história da humanidade foi escrita nele. Estudos para composição de obras pictóricas, partituras de músicas e documentos estão impressos no suporte celulósico de uma folha. Para que as informações contidas nestas folhas não sejam destruídas e, assim, a história esquecida, a conservação e o restauro são ferramentas fundamentais. Tais ferramentas tornam-se mais poderosas com o conhecimento da Química.

Para obras em papel, várias substâncias químicas são utilizadas, dependendo da patologia apresentada pelo suporte. A tabela 3.1 cita alguns compostos utilizados no restauro de papel, bem como sua aplicação.

Tabela 3.1: Substâncias químicas, concentrações e aplicações na conservação e restauro de papel^{36,37}

Substância	Aplicação no restauro de papel (Concentração comumente utilizada)
Ácido oxálico	Remoção de manchas de ferrugem causadas por contato ou provenientes da tinta presente no suporte (de 5 a 15% m/v)
Hidróxido de amônio	Remoção de manchas d'água e causadas por sujidades (10% m/v)
Hidróxido de cálcio	Banhos de desacidificação (dissolução em água destilada ou deionizada até obter um pH ~ 10 ou 11)
Hipoclorito de sódio	Clareamento de papeis amarelados (5% m/v)
Ácido acético	Controlar a ação de compostos clorados – “anti-cloro” (5% m/v)
Goma arábica	Utilizada como aglutinante em pigmentos e cargas
Sulfato duplo de alumínio e potássio	Utilizado como carga e fixação de resina na colagem de fibras

A grande maioria dos processos químicos utilizados na conservação e restauração visa desacidificar o suporte. Tais processos são baseados na adição de base ao polímero através de banho de imersão ou borrifando uma solução – promovendo a neutralização os compostos ácidos. A base utilizada não poderá

reagir com a estrutura polimérica, fato que causaria mais deterioração, e ser capaz de neutralizar novos ácidos formados pela oxidação do papel³⁸. Além disso, as alterações cromáticas dos pigmentos contidos no suporte deverão ser monitoradas, como ocorre com o azul da prússia e o branco de chumbo.

O processo de desacidificação é importante, visto que as espécies ácidas podem catalisar a quebra da ligação glicosídica entre os monômeros de β -D-glicopirranose¹⁶. O fracionamento do polímero pode gerar um suporte mais frágil, quebradiço, propenso a outras deteriorações e com baixo grau de polimerização³⁹.

Assim, o monitoramento das espécies ácidas é primordial para a escolha de um método correto de desacidificação. A fim de medir a acidez do papel e acompanhar o processo de restauro, algumas metodologias podem ser usadas como: a de fitas indicadoras de pH, a da extração a frio de espécies do suporte e de eletrodos de superfície⁴⁰.

As fitas indicadoras, apesar de medirem com menor precisão a concentração de espécies ácidas, não é uma técnica destrutiva. É necessário apenas umedecer uma área do suporte e colocar em contato com fita, por um determinado tempo.

A extração a frio consiste em imergir uma quantidade do suporte, devidamente cortada e pesada, em água por um determinado tempo, e medir o pH da solução formada, com um eletrodo de bancada. Apesar de ser um método destrutivo, não muito recomendado para acervos raros, geralmente, possui os melhores resultados – mais precisos e exatos³⁴.

Os eletrodos de superfície funcionam basicamente como as fitas indicadoras: a partir do contato de uma área previamente umedecida do suporte com a cabeça chata do eletrodo, sendo uma técnica não destrutiva e mais sensível que as fitas de pH. Como o eletrodo possui o bulbo de forma achatada, seu contato com o papel é facilitado. A Figura 3.1 ilustra o processo de medição.

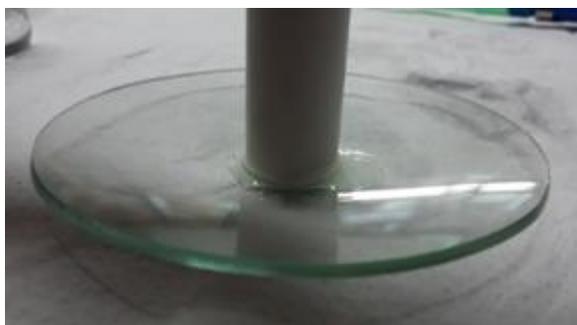


Figura 3.1: Fotografia da aferição do pH de um papel com o eletrodo de superfície.

As três técnicas apresentam um mesmo problema, verificam pequenas áreas do papel. Para ter uma medida confiável pelo método destrutivo, é necessária uma amostragem maior que no caso de acervos de obras raras não é possível. Pelos métodos não destrutivos vários pontos devem ser analisados para um resultado mais representativo da amostra.

Esta parte do trabalho mostra a aferição do pH dos protótipos preparados com papel Whatman número 1 por esses três métodos, a fim de compará-los. Um estudo paralelo de degradação de papel também foi realizado por técnicas termogravimétricas.

A medida de pH é um parâmetro de determinação do nível de degradação da celulose. Assim, amostras de papel foram expostas a dois processos: banhos de imersão e envelhecimento por luz.

Os banhos de imersão são aplicados extensivamente na conservação e restauro de papel, a fim de retirar sujidades, aplicar substâncias de encolagem e desacidificar. Este processo consiste, basicamente, em submergir uma folha em uma solução aquosa da substância de interesse por um determinado tempo ou borrifar uma solução sobre a superfície do papel.

Tais processos podem auxiliar ou retardar a degradação do suporte. Desta forma, estudos de envelhecimento tentam prever o comportamento da celulose frente às substâncias químicas. O processo de envelhecimento por luz objetiva estudar a foto-oxidação da celulose e a influência dos compostos químicos neste processo.

Este capítulo busca estudar a interação entre a celulose e compostos químicos, além da influência destes no processo de envelhecimento por luz através de medidas de pH

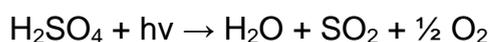
3.2 Resultados e Discussão

Primeiramente, o estudo dos protótipos expostos a banhos foi feito a fim de verificar o efeito dessas substâncias frente ao polímero de celulose. O estudo serviu também para verificar a validade dos diferentes métodos de medidas de pH. A amostra que sem nenhum tratamento é denominada PB. O nome de cada amostra é determinado pela substância contida no banho de imersão, bem como pela sua concentração. As médias das medidas realizadas por cada método,

com seu respectivo desvio padrão, antes e após o envelhecimento por luz, estão contidos no Quadro 3.1.

Foram feitas medidas de pH de duas amostras de papel: uma do século XX e uma do século XVIII. Ambas amostras foram medidas pelos três métodos propostos. Os resultados serão apresentados ao final do capítulo, a fim de uma melhor comparação com os dados obtidos.

As amostras pH 1 e 2 (Quadro 3.1) com valores de pH 2,0 e 3,1 antes do envelhecimento apresentaram valores próximos de 7 após o processo. Claramente houve um consumo das espécies ácidas nas amostras com maior reserva ácida durante o envelhecimento, possivelmente por decomposição⁴¹.



Quadro 3.1: Valores de pH dos protótipos produzidos com ácido sulfúrico e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 ± 0,2	7,2 ± 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 ± 0,3	7,0 ± 0,4
pH 1	2,0 ± 0,1	7,3 ± 0,1	1 a 2	6 a 7	1,9 ± 0,2	7,1 ± 0,3
pH 2	3,1 ± 0,1	7,0 ± 0,1	2 a 3	6 a 7	3,8 ± 0,5	6,9 ± 0,2
pH 3	6,6 ± 0,3	7,2 ± 0,1	4 a 5	6 a 7	7,0 ± 0,3	7,2 ± 0,2
pH 4	7,1 ± 0,1	7,1 ± 0,1	5 a 6	6 a 7	7,4 ± 0,2	7,2 ± 0,2
pH 5	7,2 ± 0,1	7,2 ± 0,2	6 a 7	6 a 7	7,1 ± 0,3	7,2 ± 0,2

Após o envelhecimento das amostras pH 3, 4 e 5 com valores de pH de 6,6 a 7,2 antes do envelhecimento permaneceram praticamente os mesmos. Isto ocorreu também em todas as amostras tratadas com ácido acético, goma arábica e sulfato duplo de alumínio e potássio e com a amostra sem tratamento, conforme pode ser observado nos quadros 3.2 a 3.5.

Um resultado inesperado ocorreu nos banhos com ácido acético 2,5% (pH 2,52); 5,0% (pH 2,33); 10% (pH 2,19) e 15% (pH 2,01) (Quadro 3.2). Os protótipos depois de secos apresentaram pH entre 7,6 e 8,2. Estes valores sugerem uma neutralização ou decomposição do ácido acético no suporte. Uma investigação mais detalhada deve ser feita para tentar explicar o observado. Após o envelhecimento observou-se uma ligeira diminuição nos valores de pH.

Quadro 3.2: Valores de pH dos protótipos produzidos com ácido acético (HAc) e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 ± 0,2	7,2 ± 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 ± 0,3	7,0 ± 0,4
2,5% HAc	7,6 ± 0,1	7,5 ± 0,2	6 a 7	6 a 7	7,0 ± 0,2	7,6 ± 0,2
5% HAc	7,7 ± 0,1	7,2 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,5 ± 0,2	7,4 ± 0,1
10% HAc	8,2 ± 0,2	7,4 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,3 ± 0,2	7,3 ± 0,2
15% HAc	8,1 ± 0,1	7,4 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,3 ± 0,1	7,4 ± 0,2

Os valores de pH medidos nos protótipos preparados com goma arábica demonstram que a aplicação de goma e seu envelhecimento moderado não influenciam significativamente o pH das amostras, como pode ser observado nos valores do quadro 3.3. A goma arábica, sendo um polímero ramificado, pode ter aumentando a quantidade de água nas áreas desorganizadas das fibras de celulose podendo causar pequena deterioração, a qual não pode ser observada pelos dados contidos no Quadro 3.3.

Quadro 3.3: Valores de pH dos protótipos produzidos com goma arábica (GAR) e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 ± 0,2	7,2 ± 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 ± 0,3	7,0 ± 0,4
2,5% GAR	7,4 ± 0,1	6,8 ± 0,3	6 a 7	6 a 7	6,9 ± 0,2	6,9 ± 0,2
5% GAR	7,4 ± 0,1	7,0 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,1 ± 0,6	6,7 ± 0,2
10% GAR	7,1 ± 0,1	6,4 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,2 ± 0,1	6,2 ± 0,4
15% GAR	7,2 ± 0,1	6,1 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	6,9 ± 0,4	6,0 ± 0,4

No caso do sulfato duplo de alumínio e potássio os valores de pH do papel variam com a aplicação. A diminuição do pH pode acelerar a degradação no mesmo (Quadro 3.4) isso deve ser devido a acidez inicial das soluções de banho (item 2.4.1). As amostras tratadas com $KAl(SO_4)_2$ continuaram ácidas após o envelhecimento⁴¹.

Quadro 3.4: Valores de pH dos protótipos produzidos com sulfato duplo de alumínio e potássio (SKA ℓ) e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 \pm 0,2	7,2 \pm 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 \pm 0,3	7,0 \pm 0,4
2,5% SKA ℓ	4,2 \pm 0,1	4,4 \pm 0,2	4 a 5	4 a 5	4,0 \pm 0,2	4,4 \pm 0,2
5% SKA ℓ	3,9 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1	4 a 5	4 a 5	4,0 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1
10% SKA ℓ	3,9 \pm 0,1	4,1 \pm 0,1	4 a 5	4 a 5	3,8 \pm 0,2	4,1 \pm 0,2

Quadro 3.5: Valores de pH dos protótipos produzidos com ácido oxálico (AO) e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 \pm 0,2	7,2 \pm 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 \pm 0,3	7,0 \pm 0,4
2,5% AO	2,0 \pm 0,1	5,1 \pm 0,4	1 a 2	5 a 6	2,2 \pm 0,2	5,1 \pm 0,3
5% AO	1,7 \pm 0,1	5,5 \pm 0,1	1 a 2	5 a 6	1,8 \pm 0,1	5,5 \pm 0,1
10% AO	1,5 \pm 0,1	5,9 \pm 0,1	1 a 2	5 a 6	1,9 \pm 0,1	5,7 \pm 0,1
15% AO	1,4 \pm 0,1	6,2 \pm 0,1	1 a 2	5 a 6	1,8 \pm 0,1	6,5 \pm 0,1

O ácido oxálico é um ácido mais forte ($K_{a1} = 5,6 \times 10^{-2}$) que o ácido acético ($K_a = 1,7 \times 10^{-5}$) sendo capaz de deixar uma reserva ácida nos protótipos o que não acontece com o ácido acético. Como o envelhecimento foi observado um aumento nos valores de pH medidos, provavelmente devido a decomposição térmica e fotolítica do ácido oxálico^{41; 42}.

As demais amostras, tratadas com hidróxido de cálcio (amostras com pH 9 a 12), com hidróxido de amônio e hipoclorito de sódio apresentaram valores de pH ligeiramente maiores e sofreram uma leve diminuição de pH com o processo de envelhecimento, como pode ser observado nos quadros 3.6, 3.7 e 3.8.

Quadro 3.6: Valores de pH dos protótipos produzidos com hidróxido de cálcio e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 ± 0,2	7,2 ± 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 ± 0,3	7,0 ± 0,4
pH 9	7,6 ± 0,1	7,4 ± 0,2	6 a 7	6 a 7	7,7 ± 0,1	7,4 ± 0,1
pH 10	7,6 ± 0,1	7,4 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,9 ± 0,1	7,3 ± 0,2
pH 11	7,7 ± 0,2	7,6 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	8,1 ± 0,1	7,5 ± 0,2
pH 12	7,9 ± 0,1	7,7 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	8,1 ± 0,1	7,7 ± 0,1

Quadro 3.7: Valores de pH dos protótipos produzidos com hipoclorito de sódio e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 ± 0,2	7,2 ± 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 ± 0,3	7,0 ± 0,4
2,5% NaClO	7,5 ± 0,1	6,8 ± 0,3	6 a 7	6 a 7	7,1 ± 0,5	6,9 ± 0,3
5% NaClO	7,6 ± 0,1	7,3 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,2 ± 0,4	6,9 ± 0,4
10% NaClO	8,1 ± 0,3	7,6 ± 0,1	6 a 7	6 a 7	7,4 ± 0,3	7,3 ± 0,2

Quadro 3.8: Valores de pH dos protótipos produzidos com hidróxido de amônio e da referência antes e após o envelhecimento

Amostra	Método					
	Destrutivo		Fita Indicadora		Eletrodo de Superfície	
	Envelhecimento		Envelhecimento		Envelhecimento	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
PB	7,3 ± 0,2	7,2 ± 0,1	5 a 6	6 a 7	7,5 ± 0,3	7,0 ± 0,4
2,5% NH ₄ OH	8,3 ± 0,2	7,3 ± 0,3	7 a 8	7 a 8	7,7 ± 0,1	7,5 ± 0,4
5% NH ₄ OH	8,3 ± 0,2	7,6 ± 0,2	7 a 8	7 a 8	7,9 ± 0,1	7,7 ± 0,1
10% NH ₄ OH	8,0 ± 0,1	7,5 ± 0,2	7 a 8	7 a 8	7,8 ± 0,1	7,4 ± 0,1

Os valores de pH dos protótipos obtidos a partir das soluções de sulfato ferroso com ácido gálico, metilgalato, propilgalato e laurilgalato foram 3,0, 3,1, 4,2 e 5,1, respectivamente.

Os resultados de pH das amostras de papel do século XVIII e XX (Figura 3.2) estão apresentados no Quadro 3.9. O resultado do método destrutivo para o papel do século XVIII não possui desvio-padrão pois apenas uma medida foi realizada devido à quantidade de amostra conseguida. A amostra de papel do século XX

provenem de um livro chamado “Meninice”, de Luís Gonzaga Fleury, utilizado na alfabetização de crianças nas décadas de 50 e 60. O papel do século XVIII é proveniente do Museu Casa Borbagato, em Sabará – MG.

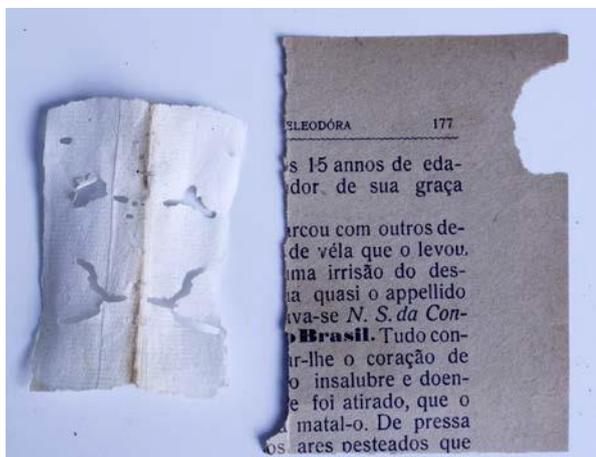


Figura 3.2: Amostras de papel do século XVIII (esquerda) e do século XX (direita).

Quadro 3.9: Valores de pH das amostras de papel dos séculos XVIII e XX

Amostra	Método		
	Destrutivo	Fita Indicadora	Eletrodo de Superfície
Século XVIII	6,7	7	6,7 ± 0,2
Século XX	4,0 ± 0,1	3	4,4 ± 0,2

Comparando-se as três metodologias de aferição do pH de amostras de papel – destrutivo ou extração a frio, fita indicadora e eletrodo de superfície – nota-se que não há muita discrepância nos valores encontrados por cada uma delas. Contudo, o método da fita indicadora, além de ser um pouco limitado – indica apenas uma faixa de pH e não um valor – pode causar problemas já que as vezes a variação de pH com os banhos é pequena. É importante ressaltar que os banhos básicos com valores mais altos de pH (9, 10) podem causar maiores danos a tintas como a ferrogálica, acelerando seu processo de degradação e não aumentam significativamente a reserva básica do papel.

O método de aferição por fita, além de pegar uma área do papel, ainda pode ser influenciado por sujidades na amostra. Caso o papel tenha alguma sujeira ou pigmento que passe para a fita de pH, interferindo na leitura das cores para determinar a faixa de pH, o método pode ter um resultado errôneo.

O eletrodo de superfície, apesar de cobrir pequenas áreas no papel, mostra um bom equipamento na medida de pH. Além de não destruir o suporte, como no

caso da extração a frio, a utilização do eletrodo de superfície permite uma avaliação do documento como um todo. Basta diversificar as áreas de medição de pH, fazendo com que a amostragem seja a mais diversa possível e, assim, mais representativa.

Além disso, o uso do eletrodo de superfície é um processo mais rápido que a medida por extração a frio. Na extração a frio é necessário fazer uma solução com pedaços de papel, destruindo a amostra e aumentando o tempo de análise. Para acervos muito grandes, este processo deixa a desejar, visto que nenhuma amostra com valor histórico pode ser destruída e o tempo para medir o pH seria muito grande. A medida do pH é um dos primeiros parâmetros a ser observado no restauro de obras em papel, assim, tal método causaria um atraso em todo o processo de tratamento.

Finalmente, o método de melhor reprodutibilidade em ateliês seria o eletrodo de superfície, visto que ele não destrói a amostra, apresenta resultado semelhante ao método destrutivo e com melhor precisão que a fita indicadora. Contudo, uma das limitações do método do eletrodo de superfície e de fita indicadora baseia-se na absorção da gota de água pelo suporte. Caso o papel tenha passado por algum processo no qual sua superfície tenha se tornado hidrofóbica, a permeação da água será prejudicada, assim como o tempo de contato da gota até a medição do pH deverá ser alterado, prejudicando na medida do pH.

Capítulo 4 – Análise Térmica

4.1 Introdução e Objetivos

A análise térmica caracteriza-se com um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura¹⁷.

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TG) tem como base o estudo da variação de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura¹⁷. As perdas de massa durante o processo podem ser causadas por uma transformação física – dessorção, evaporação – ou química – decomposição, oxidação^{8;17}.

A DTG (termogravimetria derivada) indica a variação de massa em função do tempo ou da temperatura, determinando sua taxa ou velocidade. A DTG também pode ser utilizada para a separação de reações sobrepostas. Como derivada da curva de TG e são proporcionais a ela, as curvas de DTG fornecem variações de massa para uma análise quantitativa. A área obtida sob as curvas é o parâmetro utilizado para determinar a variação quantitativa de massa. As medidas de DTG indicam exatamente as temperaturas do início, do máximo e o final da variação^{8; 17}.

A análise térmica diferencial ou DTA representa diferença de temperatura entre a amostra e um material inerte quando ambos são submetidos ao mesmo programa controlado de temperatura (aquecimento e/ou resfriamento)¹⁷. Mudanças de temperatura na amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas, como mudanças de fase, fusão, sublimação, evaporação, reações de desidratação, de dissociação ou decomposição, oxidação, redução, cristalização dentre outras⁴³.

O número, a forma e a posição dos picos em função da temperatura podem identificar qualitativamente uma determinada substância. A área do pico é proporcional à mudança de calor envolvido, logo a técnica é útil para determinações semiquantitativas do calor de reação. Como a variação de temperatura entre a referência e a amostra é medida em termos da condutividade e da densidade da amostra, a análise apresenta resultados limitados quantitativamente. A resistência térmica total ao fluxo de calor, fator que governa a condutividade, depende da

natureza da amostra e da eficiência do contato entre o porta-amostra e a amostra⁴³; ⁴⁴. Como há uma variação grande destes fatores de uma amostra para outra, os dados são reprodutíveis apenas semiquantitativamente. Para a análise de polímeros, a técnica de DTA auxilia no registro de fenômenos como a transição vítrea e a temperatura de fusão. A ocorrência e a temperatura destes fenômenos podem auxiliar na análise da reticulação, de transições conformacionais e formas polimórficas da cadeia polimérica^{8; 17}.

Uma técnica derivada da DTA, a calorimetria diferencial exploratória (DSC) mensura a diferença de energia necessária para um processo ocorrer na amostra. É utilizada uma referência, que é mantida em condição isotérmica em relação à amostra. Como a DSC mede as temperaturas e o fluxo de calor envolvido nos fenômenos térmicos, é uma análise quantitativa. A área sob a curva de uma transição é diretamente proporcional à variação de entalpia e corresponde à quantidade de energia de cada transição¹⁷.

O modelo para as interações de solventes e reagentes com a fibra e/ou as cadeias de celulose foram entendidas e conceituadas por meio do estudo do processo de pirólise. A degradação térmica da celulose possui muitas particularidades e especificidades, as quais merecem destaque: a função da água na deterioração e as reações que se processam durante o aquecimento.

4.1.1 - Pirólise: conceito e interface com a análise térmica

A pirólise é um processo térmico industrial de conversão de biomassa em alguma forma de energia, juntamente com a combustão e a gasificação. Durante a pirólise, há a decomposição da matéria-prima sem a presença de oxigênio de fontes externas^{7; 45}.

A pirólise da celulose ocorre de 180 a 600°C e caracteriza-se, basicamente, por três parâmetros físicos: temperatura de processamento, tempo de residência da matéria-prima no reator e a taxa de aquecimento⁴⁶. A temperatura de processamento governa o tipo de produto formado: maiores temperaturas convertem a celulose em carvão e voláteis, enquanto produtos líquidos, como bio-óleo, podem ser produzidos a 230°C. O tempo de residência influencia o resíduo formado: a pirólise rápida ou *fast pyrolysis* ocorre em questão de segundos e forma resíduos carbonáceos. Já a pirólise lenta gera um resíduo menos sólido, com uma aparência mais viscosa. A taxa de aquecimento controla a liberação de voláteis e a

produção de particulados⁴⁷. A taxa de variação de temperatura e o tempo de exposição da celulose a cada temperatura específica determinam os produtos gerados^{48; 49; 50}. A exposição da celulose a temperaturas abaixo de 400°C leva à formação de carvão enquanto a grandes taxas de variação de temperatura, a celulose forma uma grande quantidade de gases e uma fase líquida⁵¹.

Os estudos sobre a pirólise possibilitaram a elucidação dos produtos de degradação da celulose, além dos mecanismos que formam cada um deles. Foi a partir da análise da pirólise que foi possível a introdução do conceito de “celulose ativa” – período em que não há qualquer perda de massa durante uma análise térmica do polímero⁷ ou um intermediário resultante de uma despolimerização parcial^{50; 51}. Os produtos provenientes da “celulose ativa” vão desde os intermediários, como o levoglicosano e a levoglicosenona, até os produtos finais⁵², como os derivados do furfural e os gases etano, CO e CO₂, conforme ilustrado na Figura 4.2.

Entre os estudos de degradação térmica de biomassa, alguns autores colocam a pirólise tanto designando uma degradação térmica qualquer quanto o comportamento da celulose em uma análise térmica. O termo ficou mais abrangente com a introdução do conceito de pirólise oxidativa – pirólise com a presença de ar. Contudo, não se deve confundir a técnica de análise térmica com o processo industrial de pirólise.

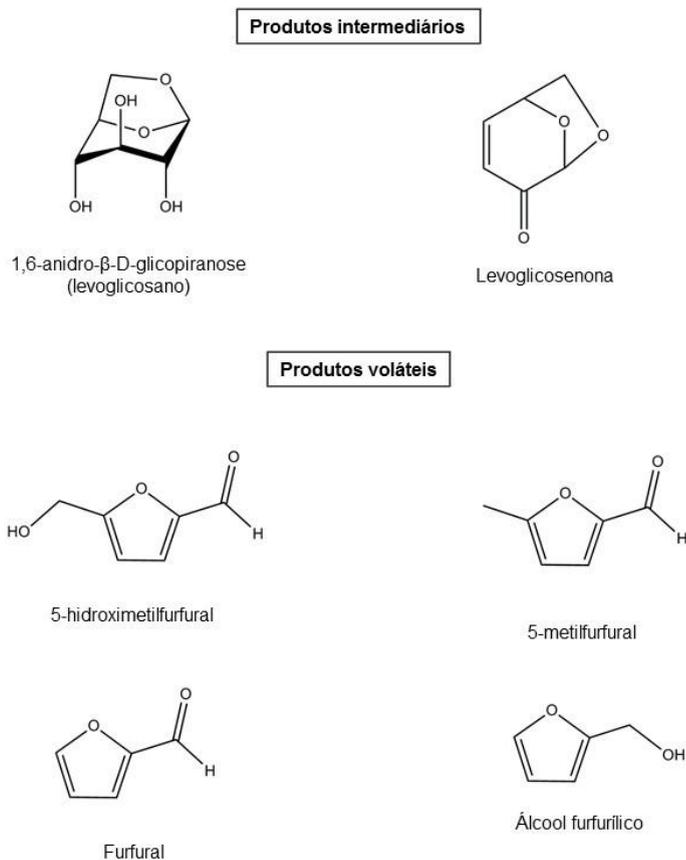


Figura 4.1: Representação das estruturas dos produtos de degradação térmica da celulose.

As principais contribuições dos estudos da pirólise para a degradação térmica da celulose encontram-se esquematizadas na Figura 4.3.

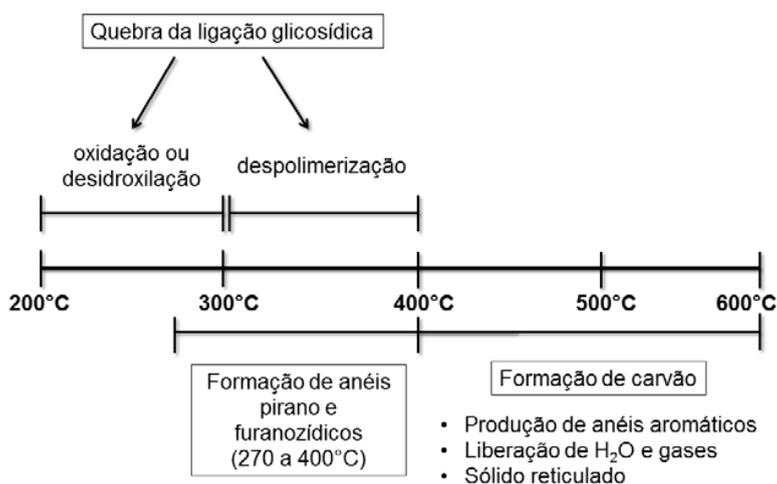


Figura 4.2: Eventos da degradação térmica da celulose.

Algumas reações de degradação do polímero que foram elucidadas a partir do estudo da pirólise são:

- A reação de despolimerização que consiste na quebra das ligações glicosídicas entre as unidades monoméricas⁴⁸. Após cada ruptura, reações no fim de cada nova cadeia formada ocorrem para sua estabilização. Este processo continua até que são produzidas moléculas voláteis, diminuindo, assim, o grau de polimerização da celulose. A despolimerização ocorre em temperaturas e taxas de aquecimento maiores do que a carbonização^{53;54}.
- A fragmentação que ocorre com a ruptura de ligações covalentes intramonoméricas, ou seja, há a quebra do anel glicopiranosídico em moléculas com pequena cadeia carbônica. Este processo resulta em uma grande diversidade de produtos, dentre eles gases que se condensam à temperatura ambiente, e ocorre em temperaturas acima de 600°C.
- As reações do tipo *cracking* que são responsáveis pela quebra das ligações químicas dos produtos formados a partir de uma fragmentação, gerando moléculas com baixo peso molecular^{55; 56}. Não há como discriminar corretamente se um produto veio de uma reação de fragmentação ou *cracking*, visto que são processos químicos que ocorrem concomitantemente e geram moléculas muito similares.
- As reações de recombinação ou recondensação que consistem na combinação entre produtos voláteis para resultar em uma molécula de maior massa. Em alguns casos, o produto não é mais volátil e condensa-se, formando um carvão secundário^{51;57}.

Tais reações ocorrem de maneira diferenciada nas áreas amorfas e cristalinas do suporte. Na celulose, a fase amorfa é termicamente mais instável que a fase cristalina – ordenada⁵⁸. Assim, um decréscimo no grau de cristalinidade de um polímero pode mudar sua temperatura de despolimerização para menores valores. Uma diminuição na temperatura na taxa de 20 a 40°C pode ser observada^{58; 59;60}.

Nota-se que há diferenças entre análises térmicas de celulose com a atmosfera utilizada. Em atmosferas inertes, apenas uma perda de massa é observada, contudo há duas perdas em fluxos com a presença de O₂⁵⁷. A segunda perda de massa (de 440 a 580°C), observada na celulose, é devido à oxidação dos

produtos obtidos na pirólise inicial^{57; 61}. Rantuck e Balog dividiram a perda de massa da celulose na presença de O₂ em três etapas - uma que começa em 220 a 310°C, uma segunda com início entre 290 e 400°C e uma terceira etapa que corre de 340 a 500°C - além de determinar a temperatura de perda máxima entre 288 e 362°C⁶².

A formação de voláteis também é controlada pela atmosfera da análise: enquanto em N₂ a produção de 3,5-hidroximetilfurfural e 1-hidroxipropanona é favorecida, CH₂O e água são os principais produtos voláteis em presença de O₂. Ácido acético, hidroxietanal e furfural são produzidos independentemente

Quanto aos gases liberados na análise, não há o aparecimento de CO₂ em atmosferas inertes, sendo predominante a concentração de CO (mesmo assim, sua concentração chega a ser 10 vezes menor que nas atmosferas oxidantes)⁵⁷. A presença de gás carbônico pode explicar a posterior oxidação do carvão formado na pirólise em temperaturas menores que 440°C.

4.1.2 - Influência do desprendimento de água na análise térmica da celulose

À temperatura ambiente, a água pode atuar tanto como um plastificante do papel assim como reagente nas quebras das ligações glicosídicas da celulose. Este último processo gera no papel um decréscimo no grau de cristalinidade; mudanças em propriedades mecânicas, como diminuição da tenacidade e menor resistência ao rasgo¹⁶. Uma maneira de mensurar a quantidade de água no polímero é por meio da técnica de TG, na qual a perda de massa da celulose em faixas determinadas de temperatura indica a presença de H₂O.

O desprendimento de água da celulose durante a análise termogravimétrica e na DTA é de grande importância para entender seu mecanismo de degradação. A liberação de água pode ocorrer tanto por um processo físico (dessorção) quanto químico (reações de eliminação, fragmentação, recombinação etc.). Estudos de Scheirs e Camino, Collard e Blin comprovam que a água é um catalisador da degradação térmica do suporte celulósico^{48; 50}. O processo de liberação de água por dessorção é denominado desidratação, enquanto a desidroxilação envolve a formação de H₂O por meio de reações químicas.

O mecanismo de liberação químico de água do polímero acompanha a maioria das oxidações, geralmente produzindo hidroperóxidos e o radical hidroxila (HO·), o qual acelera o processo da degradação térmica.

Alguns estudos envolvendo a análise dos produtos de degradação térmica da celulose por Termogravimetria acoplada ao Infravermelho por Transformada de Fourier (TG-FTIR) mostram que a água é o principal produto liberado. Gás carbônico, ácido fórmico, ácido acético e metanol foram outras substâncias encontradas⁴⁶.

Na celulose, geralmente, o desprendimento de água ocorre em três regimes, com faixas de temperatura aproximadas: menores que 220°C (baixas temperaturas, dessorção física), entre 220 e 550°C (temperaturas intermediárias, perda química) e maiores que 550°C (altas temperaturas, perda química)^{11; 48}. Tais faixas de temperatura variam de acordo com a fibra, o tratamento químico do papel e as condições de análise.

A celulose, devido ao seu caráter polar e a capacidade de realizar interações do tipo ligação de hidrogênio, contém umidade em equilíbrio dinâmico com a atmosfera. O fenômeno da dessorção ocorre na faixa de temperatura até 220°C⁴⁸. Geralmente, a curva de DTA mostra um pequeno pico endotérmico, em uma faixa de 25 a 180°C, que pode ser atribuído ao fenômeno físico reversível da perda de água pela celulose⁶³. A perda de água em baixas temperaturas varia de 5 a 12% em massa de amostra⁶⁴.

A temperatura mínima para que ocorra algum processo químico de desprendimento de água da celulose é de 200°C⁶⁵. As reações de desidratação ocorrem, principalmente, nas regiões amorfas do polímero⁶⁶. Na faixa de 210 a 325°C, a água produzida vem de reações de eliminação inter e/ou intramolecular, dependendo da taxa de aquecimento^{63; 67}. A desidratação intramolecular pode resultar na formação de uma ligação covalente adicional (ligação cruzada entre cadeias), levando a uma maior reticulação e estabilidade térmica do polímero. As reações de desidroxilação intermoleculares levam à formação de ligações duplas (insaturações), que podem gerar compostos aromáticos e, possivelmente, carvão⁵⁰. No começo da conversão da celulose, as reações mais comuns são intermoleculares – entre cadeias.

As reações de desidratação são o primeiro fenômeno químico de degradação térmica da celulose e podem ser observadas prioritariamente em baixas taxas de aquecimento (máximo 10°C min⁻¹), pois há tempo para as reações se processarem completamente, com maior estabilização dos compostos - sem variações bruscas de temperatura^{50; 51}. Nesta taxa de temperatura é comum encontrar algum evento exotérmico nas curvas de DTA ou DSC, atribuídos à

desidratação^{48; 68}. O principal produto da desidratação da celulose é a anidrocelulose ⁴⁵ – termo utilizado para nomear alguma espécie da celulose que sofreu alguma reação de eliminação^{52; 69}.

Estudos de mapeamento isotópico possibilitaram a elucidação de um dos mecanismos de formação da anidrocelulose⁶⁸. A primeira etapa de formação da anidrocelulose que envolve a liberação de água pode ocorrer tanto dentro de um anel glicosídico quanto entre anéis glicosídicos⁷⁰. Uma proposta de reação de eliminação em uma mesma cadeia é ilustrada na Figura 4.1.

Um possível mecanismo se processa da seguinte maneira: A- eliminação intramolecular de água (desidratação entre C2 e C3) para resultar na forma enólica em equilíbrio com a fase cetônica; B- quebra da ligação glicosídica para a formação de uma cadeia de terminação levoglicosídica e outra cadeia com hidroxila terminal; C- eliminação de água em C3-C4 da forma oxidada (grupo cetona) e D- desidratação no C6 (altas temperaturas - > 550°C) para a formação de um grupo vinílico^{48; 66; 71}.

De acordo com vários estudos na área de degradação térmica da celulose, as desidratações na glicopiranosose podem ocorrer em outras posições além das observadas na Figura 4.1⁷². Além disso, o grupo carbonila formado a partir da primeira reação de liberação de água pode participar de inúmeras outras reações paralelas, formando grupos carboxila, responsáveis pela posterior liberação de gases como CO e CO₂^{73; 74}. Reações de quebra do anel levoglicosídico formado, com uma posterior oxidação e liberação de gases também podem ocorrer⁵⁷.

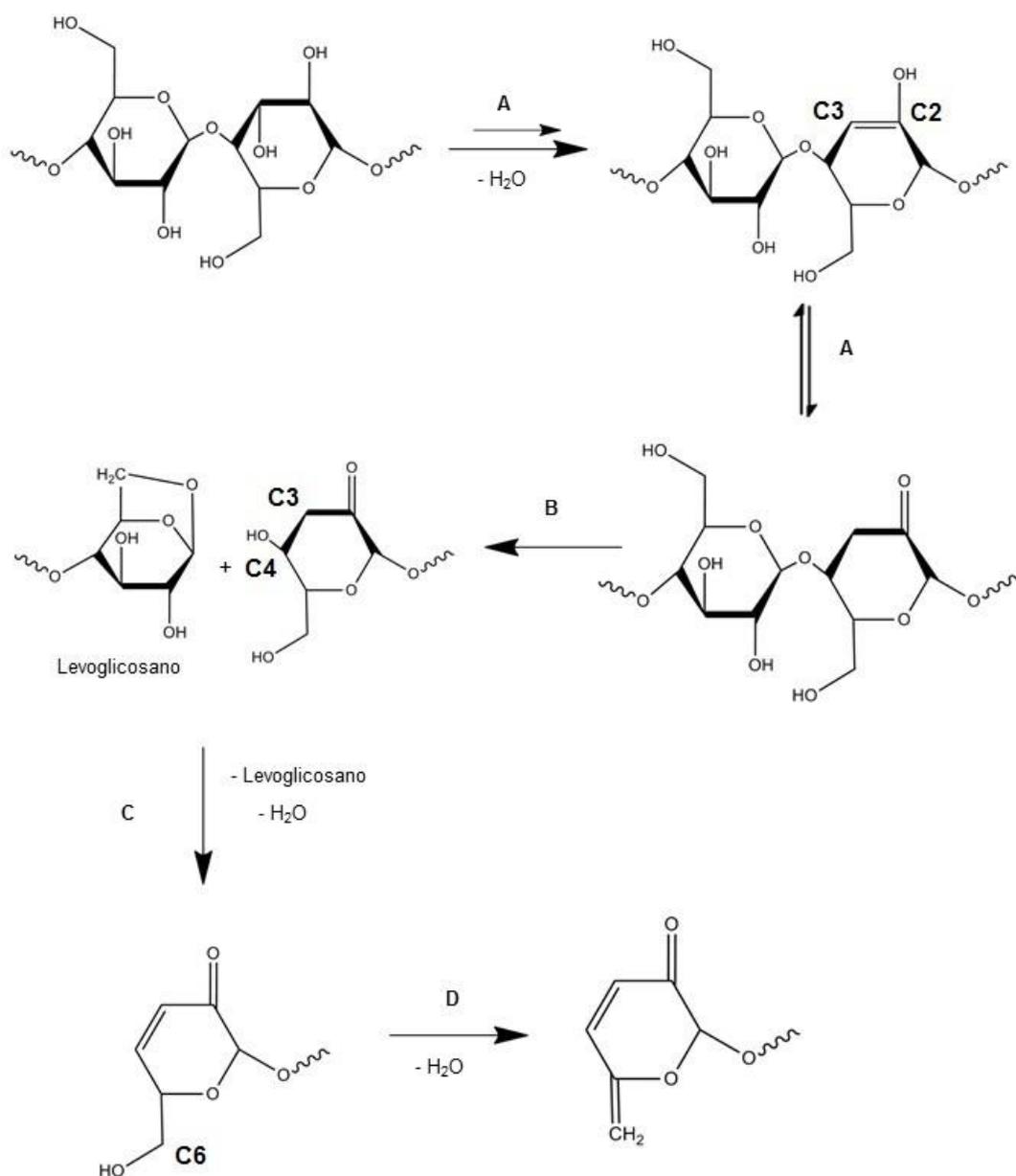


Figura 4.3: Representação das reações de desidratação intramolecular em uma cadeia de celulose.

A liberação de gases pode ser atribuída à conversão do polímero em voláteis, sob condições específicas (alta taxa de aquecimento – maior que $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ - e pequenas amostras). Tal processo evita a formação de carvão como produto final⁷⁵. Sob outras condições, temperaturas próximas a 350°C e baixa taxa de aquecimento, o carvão pode ser formado a partir das reações intercadeias. As ligações cruzadas formadas - reticulação - fazem com que os produtos de degradação, como a anidrocélulose, transformem-se em carvão¹¹.

Outro mecanismo proposto de degradação térmica da celulose, observado principalmente na presença de ar, é a rota de radicais livres. Shafizadeh^{63; 76}

mostrou que há muito mais liberação de água da celulose na presença de ar que na atmosfera de nitrogênio, ambos a 170°C. A formação e propagação dos radicais terá início a partir da formação de espécies oxidadas de monômeros, que produzirão o radical hidroxila. Esse radical promove a abstração de hidrogênio, levando a formação de água em grandes quantidades e perda de massa da amostra⁵¹.

Além da eliminação intra- e intermolecular e a abstração de hidrogênio por reações radicalares, outro processo de degradação térmica é a formação de furanos – temperatura próxima a 300°C. O mecanismo de reação é análogo à desidratação de álcoois com aquecimento, catalisada por ácido. A reação baseia-se na quebra homolítica da cadeia e da posterior perda de duas moléculas de água, formando o compostofurânico⁷⁷.

Para temperaturas superiores a 600°C, a liberação de água ocorre concomitantemente à formação de pequenas quantidades de aldeídos, furanos, acetonas e metanol⁷³. As reações de desidratação a essas temperaturas ocorrem de forma desordenada e a liberação de água não acompanha um mecanismo bem estruturado.

Um resumo dos processos de liberação de água e suas faixas de temperatura na degradação térmica da celulose encontram-se no Quadro 4.1.

Quadro 4.1: Temperaturas e fenômenos de liberação de H₂O na degradação térmica da celulose

Faixas de temperatura de desprendimento de H ₂ O		
Menor que 220°C	Entre 220 e 550°C	Maior que 550°C
<ul style="list-style-type: none"> • 25 a 150°C: dessorção física; • 170°C: formação de espécies radicalares; • 200°C: começo dos processos químicos; • 210 a 325°C: reações de eliminação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Até 325°C: reações de eliminação; • 250°C: reações inter- e intramoleculares. 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de grupos vinílicos na celulose • Liberação de aldeídos, cetonas, furanos e álcoois de baixa massa molecular.

4.1.1 - Influência de tratamentos químicos na celulose e em sua análise térmica

Na área de restauro de papel, a grande maioria dos processos químicos utilizados visam desacidificar o suporte. Tais métodos são baseados na adição de base ao polímero – neutralização dos compostos ácidos. Ademais, alguns compostos podem retirar manchas das folhas (ácido oxálico), diminuir o amarelecimento (hipoclorito de sódio) ou dimensionar o polímero (gelatina, goma arábica e sulfato de sódio e alumínio).

O contato entre uma substância química (solvente, ácido ou base) e a celulose pode causar mudanças estruturais na fibra, que podem ser observadas nas análises térmicas. O contato da celulose com compostos básicos pode causar um aumento na estabilidade térmica e o oposto ocorre para ácidos⁷⁸.

Os ácidos orgânicos e inorgânicos, assim como íons metálicos, favorecem as reações de desidratação, visto que possuem mecanismos parecidos com a desidratação de álcoois catalisada por íons H_3O^+ . O ânion sulfato aumenta consideravelmente a liberação de água por reações de eliminação⁷⁹. Enquanto os ácidos favorecem as reações de desidratação e oxidação da cadeia, as reações de despolimerização da celulose são catalisadas por bases (catálise alcalina)¹¹. Como as reações de desidratação correm em uma faixa de temperatura menor que a despolimerização da cadeia, a celulose em contato com substâncias ácidas poderá se degradar em menores temperaturas.

Altas concentrações de ânions sulfatos ou cloretos impregnados na matriz celulósica podem ocasionar a perda da estabilidade térmica da celulose⁷⁹. Além disso, o ácido sulfúrico altera a liberação de produtos durante a pirólise, liberando uma maior quantidade de moléculas de baixa massa molecular, como ácidos fórmico e acético.

Esta parte do trabalho visa observar as mudanças no suporte celulósico produzido pelas substâncias químicas a partir da análise térmica. As substâncias selecionadas foram aquelas que possuem uma ampla aplicação no restauro de obras em papel. Os ensaios feitos com ácido sulfúrico e hidróxido de cálcio podem elucidar o comportamento das cadeias e fibras de celulose frente a espécies ácidas e básicas.

4.2 – Resultados e discussão do comportamento da celulose tratada com substâncias químicas por Análise Térmica

O processo pelo qual as amostras de papel foram submetidas para a produção dos protótipos estudados está descrito no capítulo 2. De cada amostra foram obtidas as curvas de TG, DTG e DTA.

As curvas correspondentes à mesma análise foram agrupadas em um mesmo gráfico, juntamente com a curva correspondente a referência (PB) para auxiliar na observação e interpretação dos dados. Uma tabela com dados da faixa de temperatura e porcentagem em massa de cada perda correspondente a cada amostra também foi feita a fim de facilitar a comparação. A fim de fazer um paralelo entre a natureza térmica dos eventos ocorridos em cada análise, uma tabela contendo a área sob a DTA de cada grupo de amostra é apresentada. Os dados nela contidos são de caráter qualitativo, demonstrando o quão um evento é mais exo ou endotérmico que outro.

Primeiramente, na análise de qualquer curva de DTA e DSC deste trabalho, os picos para cima são representativos de eventos exotérmicos, enquanto os picos para baixo são os eventos endotérmicos, de acordo com a linha-base de cada curva.

4.2.1 – Amostra sem tratamento

A partir da análise da curva de TG (Figura 4.4), percebe-se que há três perdas: uma de 5% (30 a 93°C), uma perda acentuada de 81% (240 a 360°C) e a última de 14% (360 a 510°C), sem resíduo.

A primeira perda pode ser atribuída à água desorvida da celulose. Este primeiro evento vem do equilíbrio dinâmico entre a umidade da atmosfera e o papel e varia de acordo com a desorganização do polímero e sua exposição à água⁵⁰. Pela curva de DTA, observa-se um evento endotérmico na temperatura de 45°C, sugerindo o fenômeno físico de liberação de água.

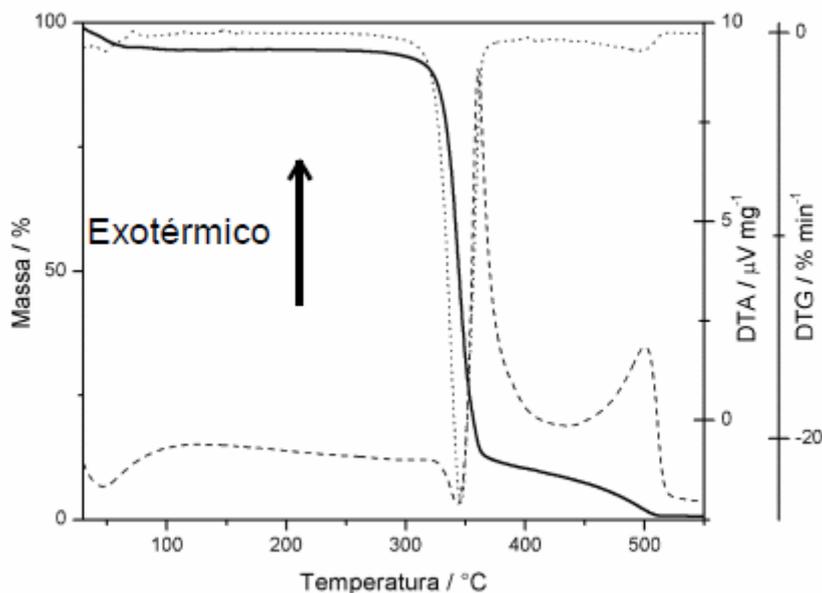


Figura 4.4: Curvas TG (contínua), DTG (pontilhado) e DTA (tracejado) do protótipo sem tratamento (PB).

A segunda perda é responsável pela despolimerização, com possível desprendimento de voláteis e sua fragmentação. Ademais, pela curva de DTA, nota-se que há um pequeno evento endotérmico em 342°C. Este evento pode ser o responsável por uma desorganização da celulose antes de sofrer as reações de desidratação e transglicolização^{12; 57}. Esta desorganização é necessária para aumentar a área de contato do polímero com a atmosfera oxidante e é observada em curvas de polímeros mais ordenados (maior área cristalina).

Outra evidência que comprova uma maior cristalinidade deste protótipo é a análise da temperatura de ocorrência da segunda perda pela curva de DTG. A curva mostra que a degradação ocorre próxima a 350°C. As reações de desidratação nas regiões amorfas ocorrem de 210 a 325°C, logo uma perda de massa acima desta faixa pode indicar a ocorrência de maior cristalinidade da amostra⁵⁷.

A análise foi feita em atmosfera de ar (oxidante) – propícia ao desprendimento de radicais livres e variações bruscas de massa, o terceiro evento possui um valor considerável de perda de massa. Isto sugere, novamente, que o protótipo apresenta maior organização. A última perda é provavelmente devida à oxidação dos produtos formados, por meio de reações de fragmentação e evolução de gases.

O evento endotérmico próximo a 342°C (curva DTA) não foi observado em nenhum outro protótipo produzido, logo ele não consta nas tabelas de comparação. A ausência deste evento sugere que uma maior desorganização da celulose ocorreu durante os banhos de imersão.

A partir da análise das curvas contidas na Figura 4.4, não foi possível determinar se a amostra continha hemicelulose. Não há a evidência de um evento típico da degradação da hemicelulose e caso ela esteja presente na amostra, foi degradada juntamente com a celulose⁵¹.

4.2.2 - Amostras tratadas com soluções aquosas de ácido sulfúrico

As curvas de TG, DTG e DTA dos protótipos sem tratamento químico (PB) e tratados com uma solução aquosa de ácido sulfúrico estão contidas na Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7. Os protótipos recebem a denominação do pH da solução do banho ao qual foram submetidos.

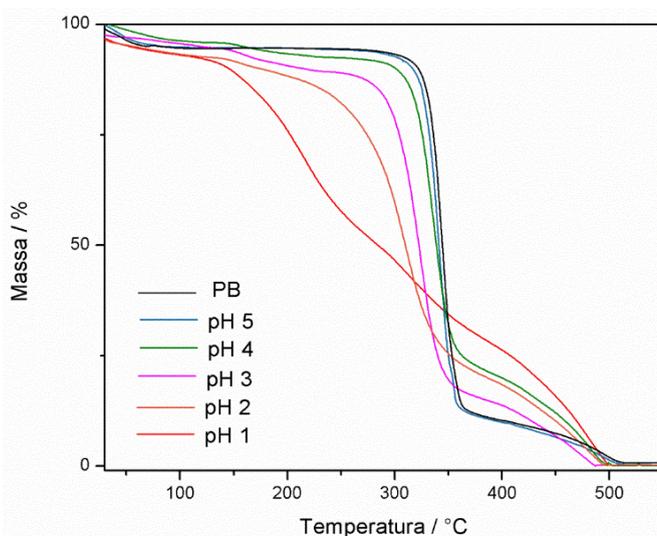


Figura 4.5: Curvas de TG dos protótipos tratados com H₂SO₄ e do PB.

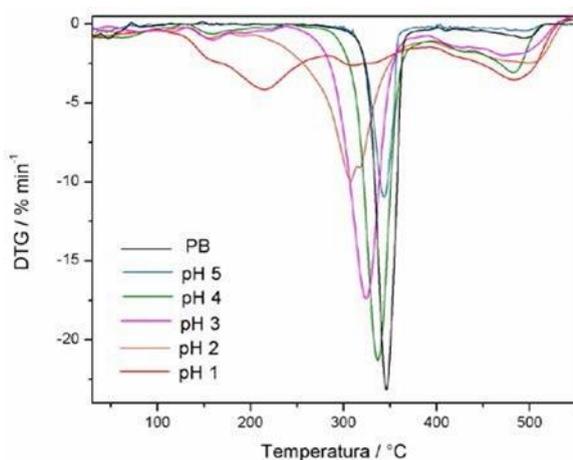


Figura 4.6: Curvas de DTG das amostras de papel tratadas com solução ácida e do PB.

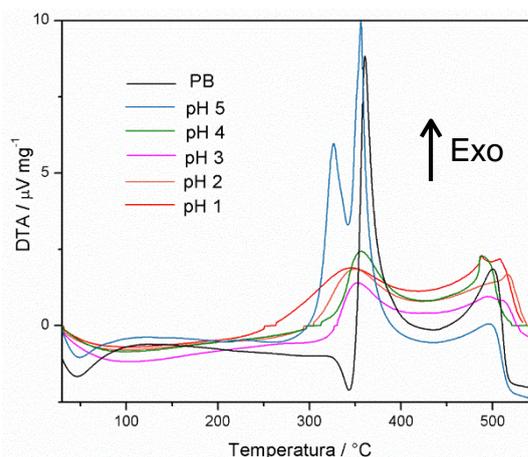


Figura 4.7: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com solução ácida e do PB.

Os dados referentes a cada gráfico encontrado anteriormente estão contidos na Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras expostas a soluções ácidas de pH do banho e dados da referência (PB).

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Pico centrado em)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14% (0%)
pH 5	30 a 100°C 6%	240 a 360°C 80% (340°C)	360 a 510°C 14% (0%)
pH 4	30 a 150°C 6%	150 a 350°C 69% (330°C)	350 a 490°C 25% (0%)
pH 3	30 a 150°C 6%	150 a 350°C 76% (320°C)	350 a 490°C 18% (0%)
pH 2	30 a 140°C 8%	140 a 345°C 66% (310°C)	345 a 490°C 26% (0%)
pH 1	30 a 100°C 7%	100 a 500°C 93% (215°C)	-

Tabela 4.2: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções de pH do banho e dados do PB.

Amostra	Intervalo de Integração	Intervalo de Integração	Intervalo de Integração
	Área (Evento 1)	Área (Evento 2)	Área (Evento 3)
PB	30 a 100 °C 84	340 a 400 °C -134	450 a 520 °C -37
pH 5	30 a 100 °C 48	270 a 340 °C -119	440 a 530 °C -60
pH 4	—	310 a 415 °C -132	440 a 525 °C -97
pH 3	—	310 a 415 °C -64	440 a 540 °C -55
pH 2	—	290 a 415 °C -131	430 a 530 °C -118
pH 1	—	260 a 400 °C -171	430 a 530 °C -158

A partir da análise das curvas e das tabelas acima, é possível observar que não houve mudanças significativas entre as amostras e a referência (PB) no primeiro evento no que diz respeito a perda de massa. A porcentagem próxima a 6% com temperatura máxima 150°C, sugere a perda de água, que se manteve em todas as amostras.

Na segunda perda de massa (Tabela 4.1), responsável pelo começo da degradação térmica da celulose, obteve-se resultados distintos. Nota-se que a temperatura do máximo da perda – determinado pela curva de DTG – é proporcional ao pH da solução do banho, aproximando-se do valor da referência. As degradações térmicas catalisadas por espécies ácidas ocorrem em temperaturas menores, logo espera-se que a celulose exposta a uma solução mais ácida tenha uma deterioração em menor temperatura. Assim banhos de pH com valores menores podem ter modificado mais a estrutura da fibra polimérica. Pela análise das curvas TG, nota-se que a exposição a banhos com pH muito baixos (1, 2 e 3) aceleraram a perda de massa da amostra, demonstrando uma menor resistência térmica⁶¹.

A interação entre as espécies iônicas do ácido sulfúrico e a celulose pode ter distribuído cargas de mesmo sinal em cadeias vizinhas, fazendo com que elas se afastassem. Ao se distanciarem, a estrutura celulósica torna-se mais desorganizada. Um polímero com menor ordenação tende a se degradar em menores temperaturas.

Os últimos eventos condizem com a evolução final de gases e a degradação de regiões mais organizadas no polímero. No terceiro evento (Tabela 4.1), nota-se um aumento na porcentagem de perda de massa das amostras tratadas com soluções de pH 4 a 1 se comparadas com a referência.

Como não houve nenhuma formação de resíduo (carvão), ou seja, a ocorrência de reações de aromatização típicas de polímeros com alto grau de ordenamento, a exposição a soluções ácidas pode ter distanciado as fibras do polímero.

Por meio da análise dos dados contidos na Tabela 4.2 é possível perceber que não houve muitas diferenças na natureza das perdas entre as amostras tratadas com banhos de pH 4 a 1. Observa-se, que o primeiro evento endotérmico nas amostras pH 4 a 1 não é bem definido, como é observado nas amostras pH 5 e PB. O segundo evento exotérmico também é menos definido e em maiores faixas de temperatura para os protótipos com banho de pH 4 a 1 se comparados com o de pH 5 e a referência. Uma deterioração da celulose ocasionada pelos banhos mais ácidos reflete um arranjo menos organizado que pode ter aumentado a absorção de água do meio, fazendo com que o evento endotérmico seja menos definido.

4.2.3. Amostras tratadas com hidróxido de cálcio

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB) e tratadas com soluções aquosas de hidróxido de cálcio de pH de 9 a 12 estão mostradas na Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10.

A partir dos dados extraídos nas curvas de TG, DTG e DTA contidos nas Tabela 4.3 e Tabela 4.4, pode-se perceber que o primeiro evento de dessorção física de água da celulose provavelmente ocorre da mesma maneira em todas as amostras, visto que não há uma variação significativa nos valores da faixa de temperatura, apenas um aumento na porcentagem em massa foi observado para a amostra de banho de pH12.

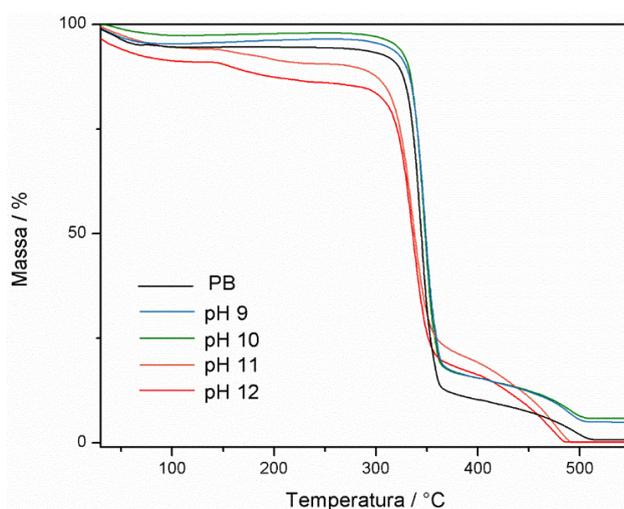


Figura 4.8: Curvas TG das amostras de papel tratadas com uma solução básica de hidróxido de cálcio e do PB.

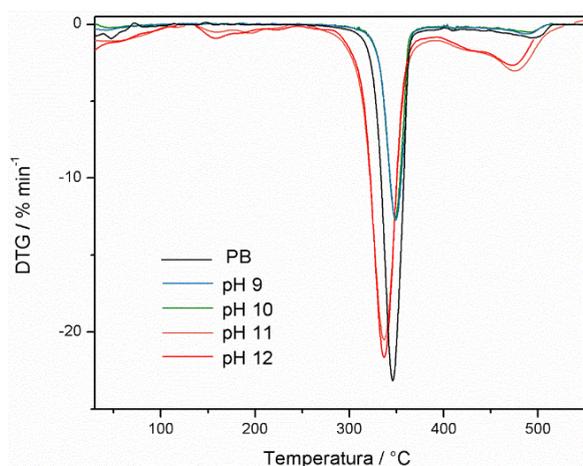


Figura 4.9: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com soluções básicas de hidróxido de cálcio e do PB.

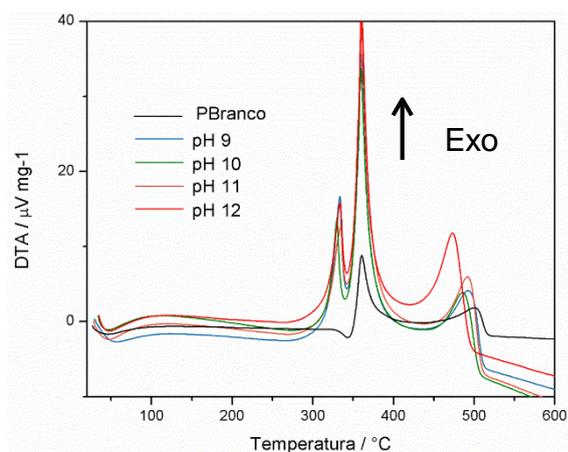


Figura 4.10: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com soluções básicas de hidróxido de cálcio e do PB.

Os dados referentes a cada gráfico encontrado anteriormente estão contidos na Tabela 4.3 e Tabela 4.4.

Tabela 4.3: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras expostas a soluções básicas de hidróxido de cálcio e dados do PB.

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Máximo da perda)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14% (0%)
pH 9	30 a 100°C 3%	150 a 370°C 79% (335°C)	370 a 500°C 18% (5,6%)
pH 10	30 a 100°C 5%	130 a 370°C 77% (335°C)	370 a 500°C 18% (5,9%)
pH 11	30 a 100°C 6%	130 a 360°C 69% (350°C)	360 a 490°C 25% (0,4%)
pH 12	30 a 100°C 9%	140 a 360°C 70% (350°C)	360 a 490°C 21% (0,4%)

Tabela 4.4: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções básicas de hidróxido de cálcio e do PB.

Amostra	Intervalo de Integração Área (Evento 1)	Intervalo de Integração Área (Evento 2)	Intervalo de Integração Área (Evento 3)
PB	30 a 100 °C 84	340 a 400 °C -134	450 a 520 °C -37
pH 9	—	320 a 410 °C -88	435 a 505 °C -73
pH 10	—	320 a 410 °C -115	435 a 535 °C -92
pH 11	—	290 a 340 °C -45	450 a 515 °C -10
pH 12	—	290 a 340°C -44	450 a 515 °C -19

Uma mudança significativa no início da faixa de temperatura de ocorrência do segundo evento é observada para as amostras dos banhos de pH 9 a 12 quando comparadas à referência (PB). Isso sugere uma maior desorganização do polímero nas áreas amorfas, já que esta faixa é associada ao começo da degradação térmica da celulose.

No evento 3 (Tabela 4.3), a pequena variação de temperatura na faixa analisada, responsável pela degradação de áreas mais organizadas da celulose, sugere pequena alteração nas áreas cristalinas das amostras em decorrência do tratamento, ao contrário do que foi observado no segundo evento para as áreas amorfas. Nota-se ainda um aumento na porcentagem de perda de massa das amostras tratadas se comparadas com a referência. Sendo mais significativo nas amostras de banho de pH 11 e 12, que pode ser devido a uma um pequeno depósito de carbonato de cálcio no suportetratado.

Observou-se uma maior área sob a curva de DTA (Tabela 4.4) para as amostras pH 9 e 10 e uma menor área para as amostras pH 11 e 12 em comparação com a referência.

4.2.4. Amostras tratadas com ácido oxálico

A amostra de ácido oxálico (AO) utilizada para a preparação dos banhos foi analisada da mesma maneira que as amostras de papel para elucidação de alguns fenômenos. As curvas obtidas estão contidas na Figura 4.11.

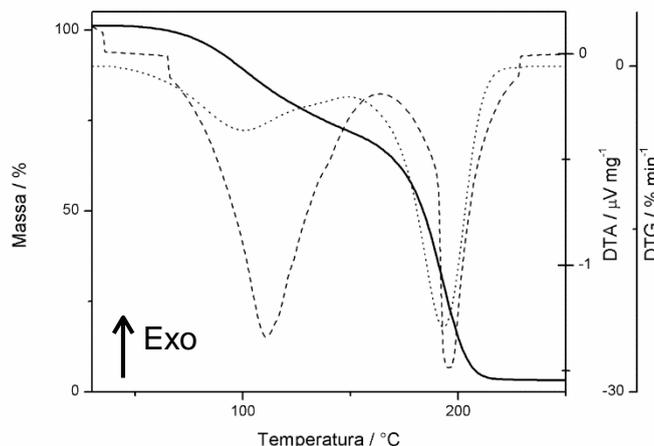


Figura 4.11: Curvas TG (contínua), DTG (pontilhado) e DTA (tracejado) da amostra de ácido oxálico utilizado no tratamento das amostras.

A partir dos dados contidos nas curvas da Figura 4.11, nota-se que há duas perdas. A primeira – próxima a 100°C - é causada pela liberação das duas moléculas de água de hidratação do ácido oxálico. Tal perda corresponde a 29% em massa. Logo após, tem-se a segunda perda – próxima a 200°C, na qual o ácido oxálico degrada-se em água, gás carbônico e monóxido de carbono^{17:43-44}, com ausência de resíduo. Tais perdas podem ser observadas nas amostras de papel

tratadas com ácido oxálico, como pode ser observado nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14.

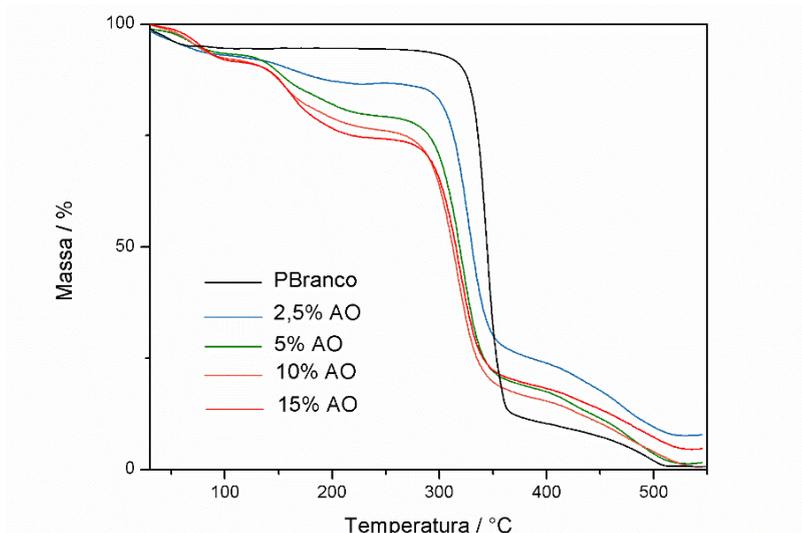


Figura 4.12: Curvas de TG das amostras de papel tratadas com ácido oxálico (AO) e PB.

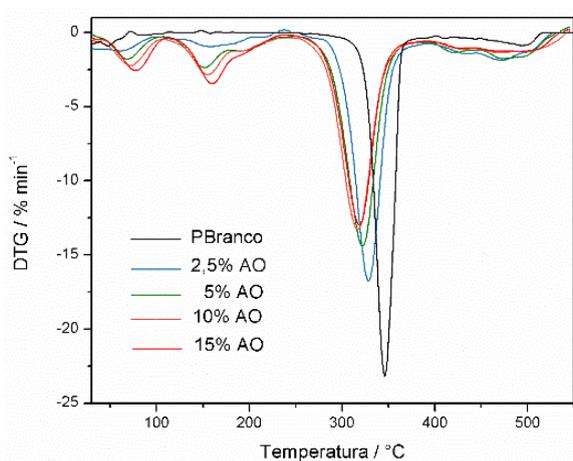


Figura 4.13: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com ácido oxálico (AO) e PB.

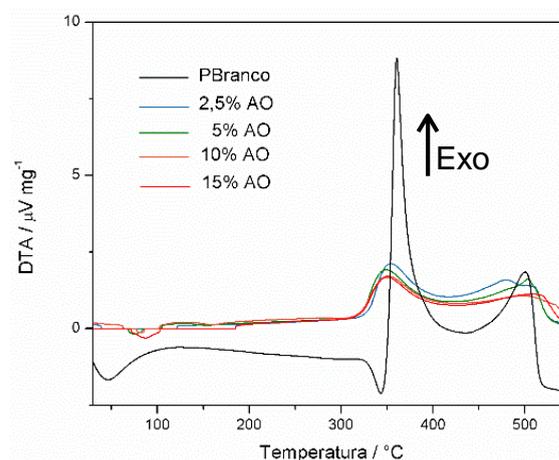


Figura 4.14: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com ácido oxálico (AO) e PB.

Os dados referentes a cada gráfico anteriormente representado estão contidos na Tabela 4.5 e Tabela 4.6.

Tabela 4.5: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com soluções de ácido oxálico

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda	Terceira Perda (Máximo da perda)	Quarta perda
PB	30 a 93°C 5%	—	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14%
2,5% AO	30 a 130°C 8%	130 a 220°C 6%	267 a 355°C 60% (328°C)	355 a 520°C 20%
5% AO	30 a 130°C 8%	130 a 250°C 13%	250 a 350°C 58% (320°C)	350 a 530°C 21%
10% AO	30 a 130°C 10%	130 a 250°C 15%	250 a 345°C 55% (318°C)	345 a 540°C 20%
15% AO	30 a 130°C 10%	130 a 260°C 17%	260 a 345°C 51% (318°C)	345 a 530°C 17%

Tabela 4.6: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções de ácido oxálico e dados do PB.

Amostra	Intervalo de Integração Área (Evento 1)	Intervalo de Integração Área (Evento 2)	Intervalo de Integração Área (Evento 3)
PB	30 a 100 84	340 a 400 -134	450 a 520 -37
2,5% AO	—	310 a 420 -139	430 a 545 -128
5% AO	—	310 a 420 -131	430 a 545 -113
10% AO	—	310 a 420 -123	430 a 545 -105
15% AO	—	310 a 420 -116	430 a 545 -101

Primeiramente, nota-se que a faixa de temperatura do primeiro evento é maior nas amostras com tratamento. Isso pode ocorrer devido a uma maior concentração de água absorvida pela matriz celulósica e também à deposição de ácido oxálico. Tais fatos podem ser explicados pelo contato da celulose com a água dos banhos, causando um inchaço e maior desordenamento das fibras, fazendo com que água e ácido oxálico penetrem e se fixem no polímero. A interação entre a água, os sais de tratamento e a celulose pode ser evidenciada em todos os processos discutidos neste capítulo, porém nas amostras tratadas com ácido oxálico tal interação é mais pronunciada.

No primeiro evento (Tabela 4.5), a porcentagem de perda de massa das amostras aumenta progressivamente à medida que há o aumento na concentração de ácido oxálico no banho. Isto mostra que o ácido oxálico interage e se deposita nas fibras. O segundo evento corresponde à decomposição do ácido oxálico, o qual não está presente na amostra sem tratamento.

Observa-se um pequeno aumento na temperatura inicial do terceiro evento nas amostras tratadas, sugerindo que o ácido oxálico poderia agir como protetor. O ácido oxálico se degradaria primeiro fazendo com que a degradação da celulose ocorra em temperaturas ligeiramente mais altas. Contudo, o banho com ácido oxálico também promoveu a desorganização das áreas amorfas, catalisando algum processo de degradação do suporte, o que pode ser sugerido pela diminuição da temperatura do máximo da perda observada em todas as amostras tratadas.

De acordo com a Tabela 4.6, no segundo evento as amostras tratadas com ácido oxálico e a referência possuem valores de área de magnitudes muito próximas apontando processos de degradação similares.

No terceiro evento a amostra de referência apresenta um valor de área menor do que as amostras tratadas. Esse resultado corrobora com a sugestão do ácido oxálico agir como protetor térmico da celulose. Algumas deteriorações que não ocorreriam no segundo evento e sim no terceiro. Tal fato pode ser sugerido pelas temperaturas finais mais altas observadas na faixa de ocorrência do terceiro evento (Tabelas 4.5 e 4.6), característico da degradação de áreas mais organizadas.

4.2.5. Amostras tratadas com hidróxido de amônio

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB) e das amostras tratadas com uma solução aquosa de hidróxido de amônio estão contidas na Figura 4.15, Figura 4.16 e Figura 4.17.

No primeiro evento de perda, notam-se algumas diferenças entre as amostras. As perdas de massa para as amostras tratadas com soluções de hidróxido de amônio apresentam-se menos definidas em uma faixa de 30 a 250°C se comparadas com a referência. As porcentagens de perda de massa para as amostras tratadas com soluções mais concentradas de hidróxido de amônio apresentaram uma perda menor. Isto pode ter contribuído para o aparecimento de

resíduo, que aumenta com a concentração da solução do banho. O hidróxido pode ter contribuído para a formação de produtos não voláteis e/ou estáveis termicamente⁷⁶. Sabe-se que a exposição a altos teores de base tende a deixar o papel mais resistente a degradação térmica em baixas temperaturas, o que pôde ser comprovado a partir dos dados da tabela 4.4.

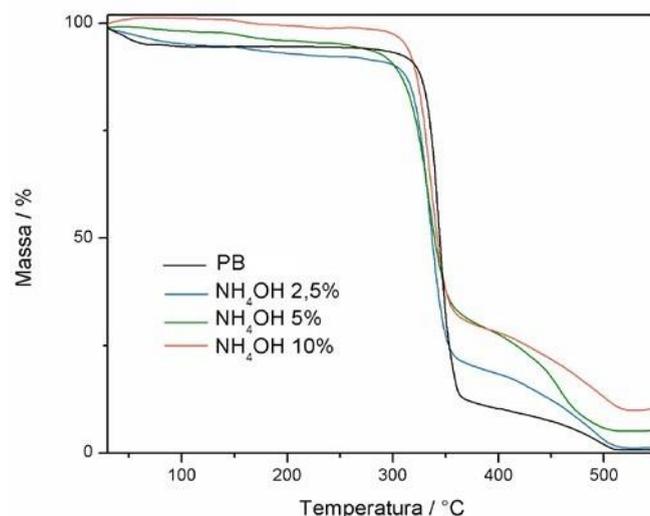


Figura 4.15: Curvas TG das amostras de papel tratadas com hidróxido de amônio e curva TG da referência.

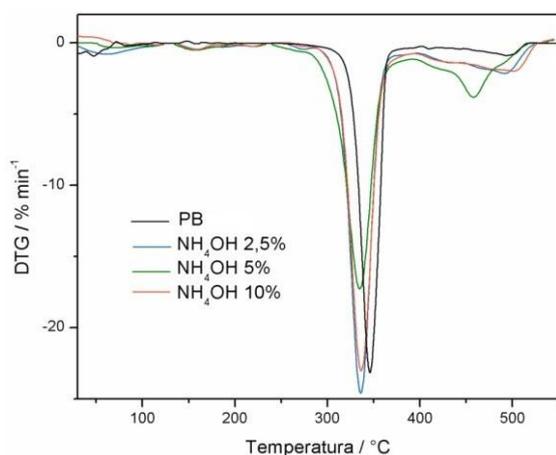


Figura 4.16: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com hidróxido de amônio e PB.

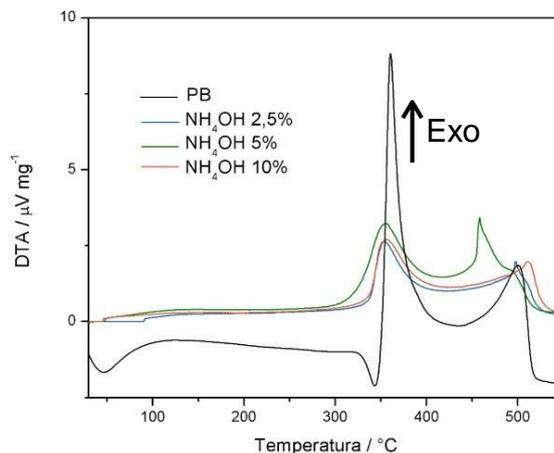


Figura 4.17: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com hidróxido de amônio e PB.

Os dados referentes a cada gráfico anteriormente representado estão contidos na Tabela 4.7 e Tabela 4.8.

Tabela 4.7: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com hidróxido de amônio e dados da referência

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Máximo da perda)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14% (0%)
2,5% NH ₄ OH	30 a 250°C 8%	250 a 360°C 69% (335°C)	360 a 520°C 23% (0%)
5,0% NH ₄ OH	30 a 200°C 4%	250 a 360°C 63% (335°C)	360 a 520°C 28% (5%)
10% NH ₄ OH	30 a 250°C 1%	275 a 360°C 67% (335°C)	360 a 520°C 22% (10%)

Tabela 4.8: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução de hidróxido de amônio e dados da referência

Amostra	Intervalo de Integração Área (Evento 1)	Intervalo de Integração Área (Evento 2)	Intervalo de Integração Área (Evento 3)
PB	30 a 100°C 84	340 a 400°C -134	450 a 520 °C -37
2,5% NH ₄ OH	—	300 a 420 °C -149	440 a 525 °C -105
5,0% NH ₄ OH	—	300 a 420 °C -219	440 a 525 °C -145
10% NH ₄ OH	—	300 a 420 °C -167	440 a 530 °C -126

A segunda perda de massa ocorreu em uma faixa de temperatura semelhante à referência, com um máximo de perda em 335°C. Este valor é menor que a temperatura de PB. Isso pode ser explicado devido ao tratamento com base, em que as reações de despolimerização são favorecidas e começam próximas a essa temperatura.

No último evento observa-se porcentagens mais altas de perda de massa que a referência. Tal fato pode justificado pelo tratamento básico, que provoca uma alteração no processo de degradação, fazendo com que alguns eventos – que aconteciam no segundo evento – passem a ocorrer em faixas de temperatura mais altas.

4.2.6 Amostras tratadas com ácido acético

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB) e das amostras tratadas com uma solução aquosa de ácido acético estão contidas na Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20.

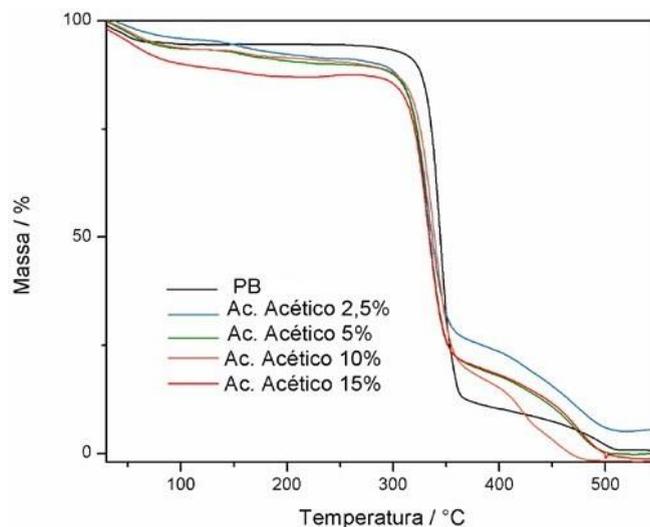


Figura 4.18: Curvas TG das amostras de papel tratadas com ácido acético e curva TG da referência.

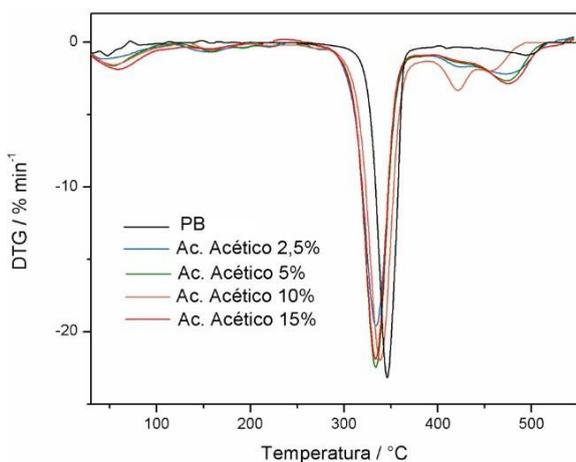


Figura 4.19: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com ácido acético e curva DTG da referência.

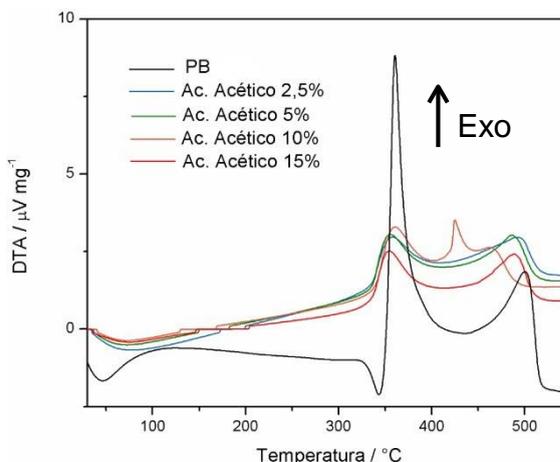


Figura 4.20: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com ácido acético e curva DTA da referência.

Os dados referentes a cada gráfico anteriormente representado estão contidos na Tabela 4.9 e Tabela 4.10.

Tabela 4.9: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com ácido acético e dados da referência

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Máximo da perda)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14% (0%)
2,5% ácido acético	30 a 230°C 9%	260 a 355°C 62% (335°C)	260 a 510°C 24% (5%)
5,0% ácido acético	30 a 220°C 11%	240 a 355°C 67% (335°C)	355 a 510°C 22% (0%)
10,0% ácido acético	30 a 220°C 9%	220 a 360°C 70% (338°C)	360 a 490°C 21% (0%)
15,0% ácido acético	30 a 215°C 13%	279 a 360°C 65% (333°C)	360 a 510°C 22% (0%)

Tabela 4.10: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções de ácido acético e dados da referência

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Máximo da perda)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14% (0%)
2,5% ácido acético	30 a 230°C 9%	260 a 355°C 62% (335°C)	260 a 510°C 24% (5%)
5,0% ácido acético	30 a 220°C 11%	240 a 355°C 67% (335°C)	355 a 510°C 22% (0%)
10,0% ácido acético	30 a 220°C 9%	220 a 360°C 70% (338°C)	360 a 490°C 21% (0%)
15,0% ácido acético	30 a 215°C 13%	279 a 360°C 65% (333°C)	360 a 510°C 22% (0%)

Analisando o primeiro evento, nota-se que há um aumento de perda de massa nas amostras tratadas, o que indica maior quantidade de água absorvida. A faixa de temperatura da primeira perda é maior do que a de referência. A hidrólise da celulose com ácidos fracos e diluídos pode levar à formação de hidrocélulose. Esta espécie é capaz de estabelecer um maior número de ligações de hidrogênio com a água, o que justificaria a evidência de uma maior absorção de água pelas amostras tratadas tanto com ácido oxálico quanto com ácido acético. Conforme apresentado na Tabela 4.10, a área sob a curva de DTA mostra que há o evento endotérmico de dessorção de água – de 30 a 170°C aproximadamente - as amostras tratadas com ácido acético apresentam as áreas do evento 1 pouco menores do que PB, o que indicaria que uma parte da água poderia ser dessorvida

no segundo evento. Nota-se que nos demais papéis expostos a algum banho, este evento não é bem definido.

A segunda perda ocorreu em uma faixa de temperatura próximas à referência, com porcentagens e temperaturas máximas próximas às amostras tratadas com NH_4OH . É importante ressaltar que os protótipos tratados com ácido acético apresentaram valores de pH entre 7,6-8,2. Pela Tabela 4.10, o segundo evento apresenta-se com a magnitude de área similar para as amostras tratadas com ácido acético e a referência.

O terceiro evento ocorre em uma faixa de temperatura similar às amostras de ácido oxálico e hidróxido de amônio e com perdas de massa próximas.

4.2.7 Amostras tratadas com hipoclorito de sódio

As amostras tratadas com hipoclorito de sódio apresentaram curvas de TG, DTG e DTA muito distintas da referência (PB). Na Figura 4.21, as curvas TG das amostras e de PB.

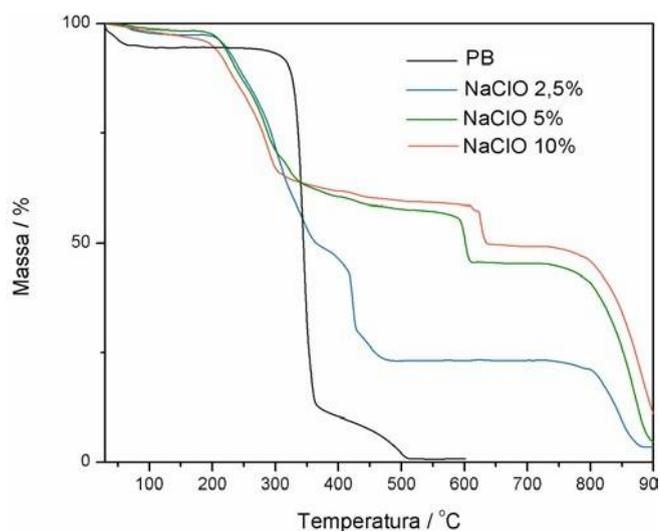


Figura 4.21: Curvas TG das amostras de papel tratadas com hipoclorito de sódio e da referência.

Primeiramente, nota-se que a faixa analisada foi maior terminando por volta de 900°C. Observa-se nas amostras tratadas a ocorrência de vários eventos. O primeiro pouco definido com uma pequena perda de massa de média de 3% para as três amostras até 200°C, seguido de perdas de massa, na faixa de 200 a 600°C e eventos começando em temperaturas acima de 650°C. A Tabela 4.11 e a Tabela

4.12 mostra os dados coletados da curva TG e curva DTA, respectivamente, das amostras tratadas com NaClO.

Tabela 4.11: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas - amostras tratadas com hipoclorito de sódio

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda	Terceira Perda (% Resíduo)
	Menor que 200°C	Entre 200 e 650°C	Maior que 650°C
2,5% NaClO	3%	80%	13% (4%)
5% NaClO	2%	52%	41% (5%)
10% NaClO	4%	38%	47% (11%)

Tabela 4.12: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a soluções de hipoclorito de sódio e dados da referência

Amostra	Intervalo de Integração	Intervalo de Integração	Intervalo de Integração
	Área (Evento 1) 30 a 100 °C	Área (Evento 2) 340 a 400 °C	Área (Evento 3) 450 a 520 °C
PB	84	-134	-37
2,5% NaClO	—	260 a 380 °C -697	380 a 500 °C -2521
5% NaClO	—	220 a 430 °C -108	560 a 640 °C -70
10% NaClO	—	200 a 430 °C -147	560 a 670 °C -232

Comparando as amostras tratadas entre si, pode-se perceber que há uma diminuição de perda de massa com o aumento da concentração das soluções de hipoclorito na faixa de temperatura de 200 a 650 °C. Essa segunda faixa se estende a temperaturas além da degradação do polímero de referência. Depois do tratamento notou-se que o suporte se tornou extremamente quebradiço e levemente amarelado quanto mais concentrada a solução. Isso geralmente ocorre quando o papel perde água das áreas amorfas, fazendo com que ele perca sua maleabilidade. A transferência de calor começa, prioritariamente, nas áreas amorfas do polímero. Se estas áreas forem em menor proporção, a degradação térmica ocorrerá apenas em maiores faixas de temperatura. As temperaturas máximas observadas nas curvas de DTG e DTA (Figura 4.22 e 4.23) em 420°C (2,5% NaClO), 600 °C (5% NaClO), 622 °C (10% NaClO) corroboram com o aspecto observado nos suportes.

Pode-se perceber uma faixa a partir de 650 °C com perdas de massa não observadas nos outros tratamentos. Isto pode sugerir a formação de compostos inorgânicos estáveis termicamente^{80; 81}. Ademais, sabe-se que a faixa de degradação térmica da celulose é até 600°C, com ar, e os eventos por volta de 600°C são característicos da degradação de biomassa por espécies reativas oxigenadas⁸¹. As perdas em temperaturas maiores devem ocorrer devido à formação de algum composto inorgânico.

Pela análise da Tabela 4.12, nota-se que a amostra tratada com o banho de menor concentração de NaClO apresentou perdas muito exotérmicas. Isto pode ser devido à formação de espécies radicalares⁸¹. As demais amostras tratadas mostraram que com o aumento de hipoclorito de sódio o suporte torna-se cada vez mais frágil.

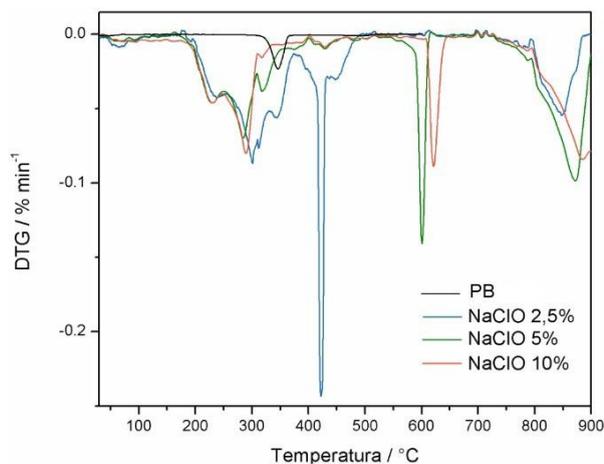


Figura 4.22: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com hipoclorito de sódio e da referência.

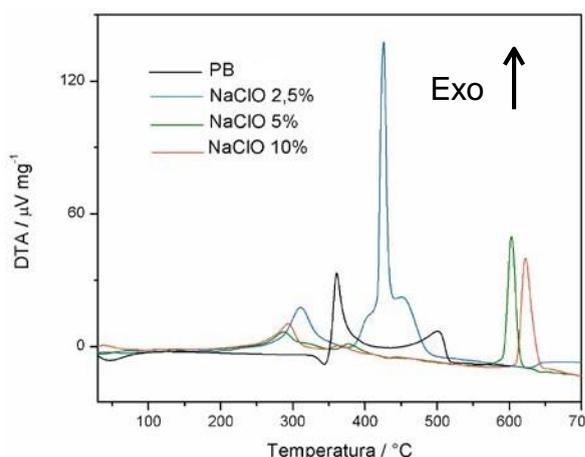


Figura 4.23: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com hipoclorito de sódio e da referência.

4.2.8 Amostras tratadas com goma arábica

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB) e das amostras tratadas com uma solução aquosa de goma arábica estão contidas na Figura 4.24, Figura 4.25 e Figura 4.26.

Pela análise das curvas apresentadas Figura 4.24 e Tabela 4.13, nota-se que a absorção de água aumenta proporcionalmente com a concentração de goma arábica no banho. A goma arábica, sendo um biopolímero ramificado constituído de glicoproteínas e polissacarídeos, tende a absorver água, aumentando a quantidade

de água do suporte. Isto pode ser comprovado com a porcentagem crescente de perda de massa observada no primeiro evento.

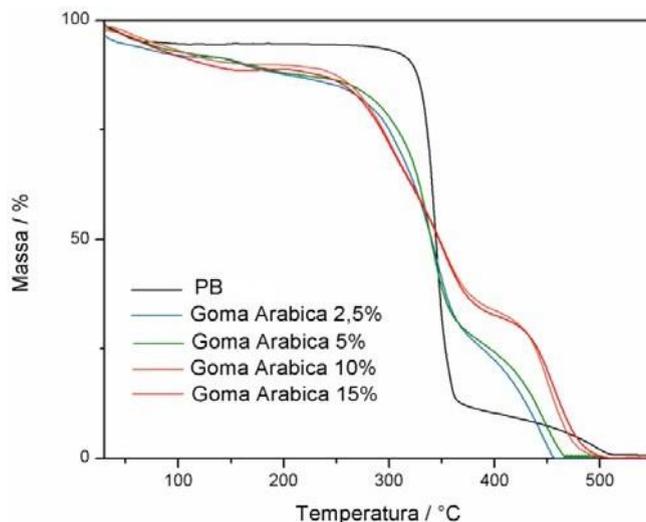


Figura 4.24: Curvas TG das amostras de papel tratadas com goma arábica da referência.

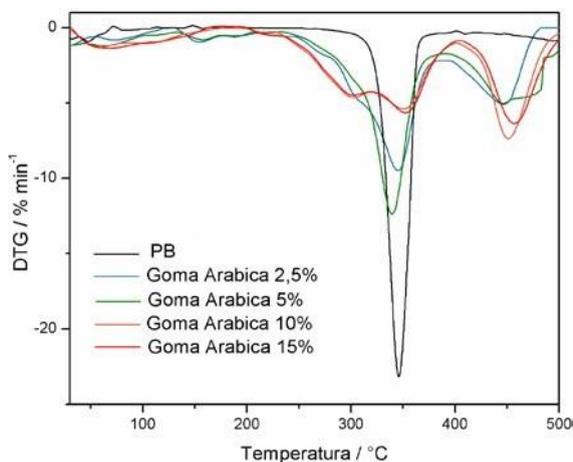


Figura 4.25: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com goma arábica e da referência.

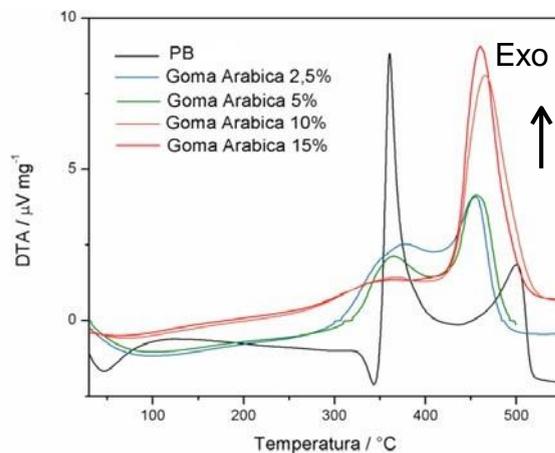


Figura 4.26: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com goma arábica e da referência.

Os dados referentes a cada gráfico anteriormente representado estão contidos na Tabela 4.13 e Tabela 4.14.

Tabela 4.13: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com goma arábica e dados da referência

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Máximo da perda)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14% (0%)
2,5% GAR	30 a 83°C 9%	140 a 370°C 62% (345°C)	370 a 455°C 29% (0%)
5,0% GAR	30 a 100°C 9%	130 a 360°C 61% (340°C)	360 a 470°C 30% (0%)
10,0% GAR	30 a 170°C 10%	195 a 380°C 55% (350°C)	380 a 500°C 35% (0%)
15,0% GAR	30 a 150°C 12%	210 a 380°C 53% (350°C)	380 a 505°C 35% (0%)

Tabela 4.14: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a uma solução de goma arábica e dados da referência

Amostra	Intervalo de Integração Área (Evento 1)	Intervalo de Integração Área (Evento 2)	Intervalo de Integração Área (Evento 3)
PB	30 a 100 84	340 a 400 -134	450 a 520 -37
2,5% GAR	—	280 a 400 -158	410 a 500 -190
5,0% GAR	—	280 a 400 -110	410 a 500 -196
10,0% GAR	—	280 a 400 -134	410 a 540 -466
15,0% GAR	—	280 a 400 -134	410 a 540 -471

A segunda perda de massa é inversamente proporcional à concentração de goma arábica. O biopolímero pode ser responsável por uma proteção térmica à celulose, ocasionando um aumento na porcentagem de perda no terceiro evento, conforme observado na tabela 4.13. A interação da goma arábica com a celulose baseia-se na alta viscosidade da goma em solução e sua adesão ao suporte por meio de ligações de hidrogênio. Essa interação pode ter possibilitado a proteção térmica ao polímero.

A partir da DTG (Figura 4.25), nota-se que há uma perda próxima a 450°C que pode ser atribuída a goma arábica e a celulose. Como a goma funciona como um aglutinador de fibras e sua natureza química é semelhante à celulose, a degradação final de ambos os polímeros provavelmente é dada concomitantemente. Os dados da Tabela 4.14, corroboram com a ideia da degradação final dos dois polímeros, fazendo com que ocorra maior liberação de calor no último evento exotérmico nas amostras do suporte tratadas com 10 e 15% do biopolímero. A ausência do primeiro evento endotérmico pode ser justificada

também pela proteção térmica, fazendo com que a perda de água seja registrada juntamente com os eventos altamente exotérmicos de degradação conjunta dos polímeros.

4.2.9 Amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB) e das amostras tratadas com uma solução aquosa de sulfato duplo de alumínio e potássio estão contidas na Figura 4.27, Figura 4.28 e Figura 4.29.

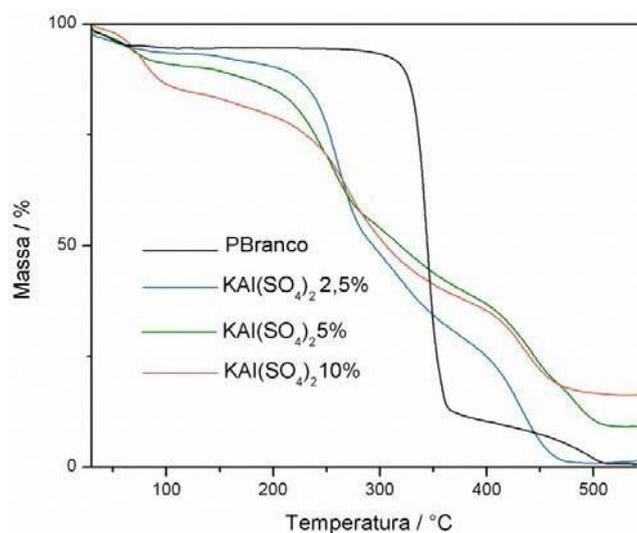


Figura 4.27: Curvas TG das amostras de papel tratadas com sulfato duplo de potássio e alumínio (KAl(SO₄)₂) e da referência.

Analisando as curvas e os dados das Tabela 4.15, nota-se a perda de massa no primeiro evento é proporcional à concentração de sulfato duplo de potássio e alumínio. A maior absorção de água observada pode ser devida a presença de íons solvatados nas regiões amorfas do polímero aumentando a desorganização. Tal desorganização pode ocasionar o decréscimo na temperatura de alguns eventos.

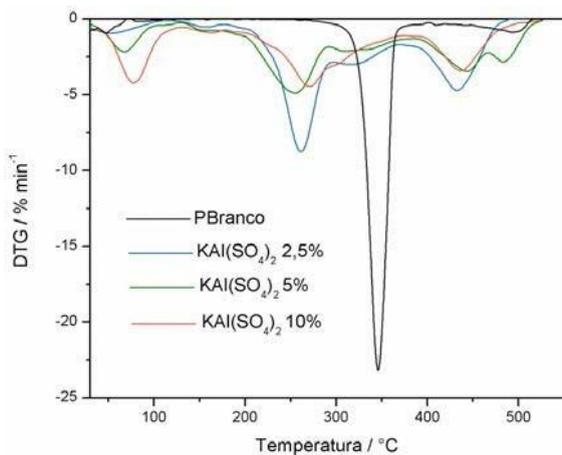


Figura 4.28: Curvas DTG das amostras de papel tratadas com sulfato duplo de potássio e alumínio e da referência.

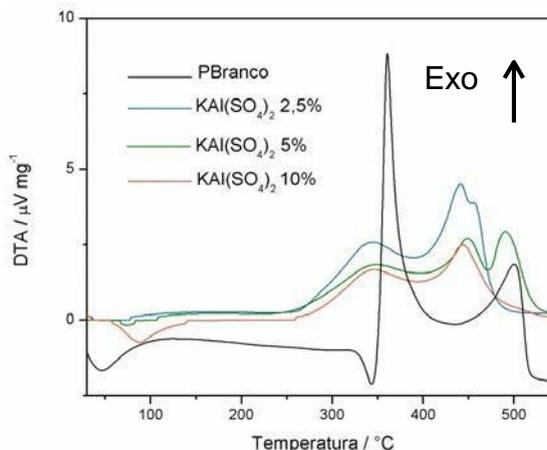


Figura 4.29: Curvas DTA das amostras de papel tratadas com sulfato duplo de potássio e alumínio e da referência.

Os dados referentes a cada gráfico anteriormente representado estão contidos na Tabela 4.15 e Tabela 4.16.

Tabela 4.15: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras tratadas com sulfato de alumínio e potássio e dados da referência

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Máximo da perda)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510 °C 14% (0%)
2,5% $KAl(SO_4)_2$	30 a 120°C 7%	120 a 360°C 92% (260°C)	360 a 510 °C (1%)
5,0% $KAl(SO_4)_2$	30 a 105°C 9%	140 a 360°C 82% (255°C)	360 a 510 °C (9%)
10% $KAl(SO_4)_2$	30 a 96°C 14%	110 a 360°C 70% (270°C)	360 a 510 °C (16%)

Tabela 4.16: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – amostras expostas a uma solução de sulfato de alumínio e potássio e dados da referência

Amostra	Intervalo de Integração Área (Evento 1)	Intervalo de Integração Área (Evento 2)	Intervalo de Integração Área (Evento 3)
PB	30 a 100 °C 84	340 a 400 °C -134	450 a 520 °C -37
2,5% $KAl(SO_4)_2$	—	255 a 390 °C -228	390 a 505 °C -275
5,0% $KAl(SO_4)_2$	—	240 a 400 °C -192	405 a 540 °C -246
10% $KAl(SO_4)_2$	50 a 145 31	260 a 390 °C -137	400 a 540 °C -157

O segundo evento começa em uma temperatura menor (Tabela 4.15) provavelmente por causa da maior desorganização das áreas amorfas. Além da maior quantidade de água, a interação de íons com a celulose pode ter ocasionando uma concentração de cargas de mesmo sinal nas cadeias. Ao contrário das substâncias orgânicas, que interagem com a celulose e entre suas próprias moléculas, conferindo uma maior agregação das fibras do suporte, os compostos inorgânicos tendem a causar uma desorganização. Isto pode ser observado pelo fato da temperatura máxima da segunda perda ocorrer em valores menores.

O resíduo formado, possivelmente, deve-se a espécies inorgânicas, oriundas da deposição de $KAl(SO_4)_2$ nas fibras de celulose.

4.2.10 Amostras tratadas com ferro (II), ácido gálico e seus derivados

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB) e de amostras expostas a soluções aquosas contendo sulfato ferroso com ácido gálico (FeAG) e galatos de metila (FeMG), propila (FePG) e laurila (FeLG) estão apresentadas na Figura 4.30, Figura 4.31 e Figura 4.32, respectivamente.

Após a análise das curvas e das tabelas 4.17 e 4.18, percebe-se que o primeiro evento não se diferencia muito entre as amostras e a referência. As faixas de temperatura observadas são um pouco maiores para os protótipos tratados e as porcentagens de perda são próximas, indicando que a quantidade de água retida nas amostras tratadas deve ser similar ao da referência.

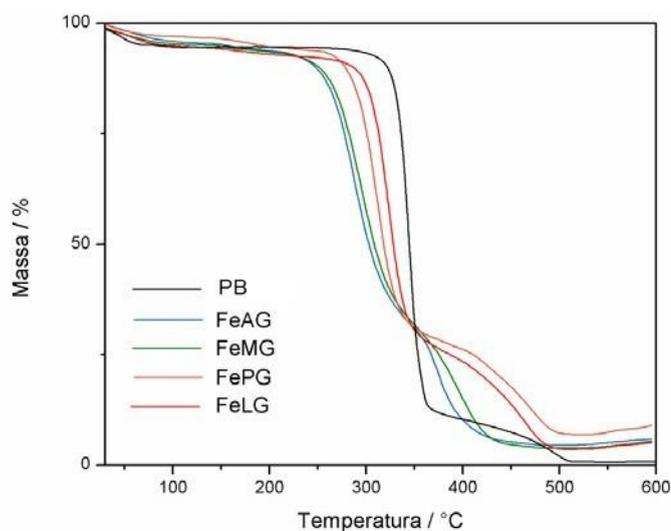


Figura 4.30: Curvas TG das amostras de papel expostas aos complexos de ferro e referência.

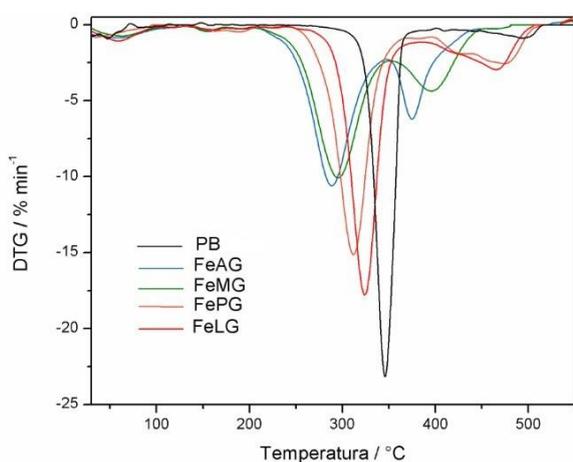


Figura 4.31: Curvas DTG das amostras de papel expostas a soluções de complexos de ferro e da referência.

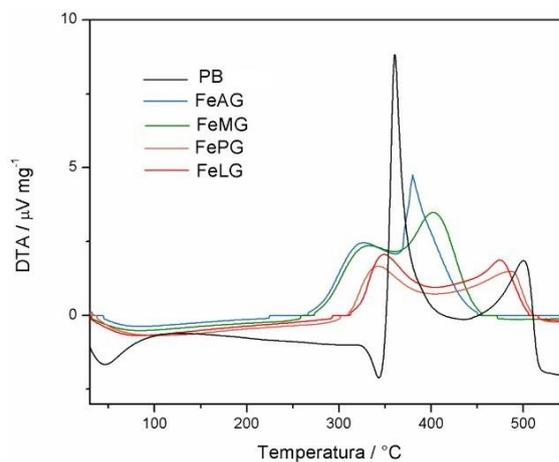


Figura 4.32: Curvas DTA das amostras de papel expostas a soluções de complexos de ferro e da referência.

A segunda perda começa em menores temperaturas nas amostras expostas as soluções dos complexos, demonstrando que os complexos causaram alguma alteração na organização do polímero (Tabela 4.17). A temperatura do máximo de ocorrência da segunda perda aumenta com o tamanho da cadeia carbônica alifática do ligante no complexo. O aumento da faixa de ocorrência do evento também segue a mesma tendência. Isto pode demonstrar que a interação do polímero com o complexo baseia-se no tamanho desta cadeia.

Os complexos obtidos com o ácido gálico e o metil galato parecem interagir de maneira mais eficiente com as cadeias celulósicas, do que os formados pelos ligantes de cadeia alifática maiores, ocasionando uma maior desorganização das fibras, menor resistência ao calor, gerando uma degradação a menores temperatura de máximo se comparados com o valor da referência.

No terceiro evento observa-se novamente um comportamento relacionado ao tamanho da cadeia do ligante, como perda de massa iguais para os complexos de cadeias menores, 31% (FeAG e FeMG) e para os de cadeia maiores, 25% (FePG e FeLG). Esse comportamento similar sugere novamente processos de degradação relacionados com o tamanho da cadeia do ligante.

Nota-se que nos protótipos FeAG e FeMG o segundo e o terceiro eventos são mais próximos do que nas amostras FePG e FeLG.

Os dados referentes a cada gráfico anteriormente representado estão contidos na Tabela 4.17 e Tabela 4.18.

Tabela 4.17: Dados das faixas de temperatura e porcentagem das perdas observadas em cada análise - amostras expostas a soluções de complexos de ferro e dados da referência

Amostra	Primeira Perda	Segunda Perda (Máximo da perda)	Terceira Perda (Resíduo)
PB	30 a 93°C 5%	240 a 360°C 81% (350°C)	360 a 510°C 14% (0%)
FeAG	30 a 140°C 5%	140 a 320°C 59% (288°C)	320 a 460°C 31% (5%)
FeMG	30 a 122°C 5%	150 a 330°C 59% (295°C)	330 a 450°C 31% (5%)
FePG	30 a 120°C 3%	150 a 340°C 65% (310°C)	350 a 500°C 25% (7%)
FeLG	30 a 140°C 6%	140 a 350°C 65% (320°C)	350 a 500°C 25% (4%)

Tabela 4.18: Faixas de temperatura de integração e área sob a curva de DTA em cada análise – soluções expostas a soluções de complexos de ferro e dados da referência

Amostra	Intervalo de Integração Área (Evento 1)	Intervalo de Integração Área (Evento 2)	Intervalo de Integração Área (Evento 3)
PB	30 a 100 °C 84	340 a 400 °C -134	450 a 520 °C -37
FeAG	—	260 a 360 °C -139	365 a 460 °C -179
FeMG	—	290 a 400 °C -95	365 a 460 °C -199
FePG	30 a 200 °C 91	300 a 400 °C -110	410 a 535 °C -98
FeLG	30 a 200 °C 87	260 a 360 °C -152	410 a 535 °C -113

Nas curvas de DTG, observa-se o terceiro evento de perda na faixa de 350 a 500°C. Esta perda está centrada em 375°C para o FeAG, 395°C para o FeMG, 475°C para o FePG e 470°C para o FeLG. A terceira perda de massa é relacionada a degradação final da celulose. Assim, se a estrutura se encontra mais desorganizada, a temperatura de ocorrência do evento será menor. Nota-se, portanto, que os complexos com ligantes de cadeias alifáticas maiores interagiram menos com as fibras, desarranjando-as em menor proporção. O oposto ocorre para os complexos com ácido gálico e o metil galato, os quais, possivelmente, desorganizaram mais a cadeia de celulose, fazendo com que sua degradação térmica final ocorresse em menores temperaturas.

Como a estrutura destes complexos não pôde ser proposta, não houve como avaliar sua contribuição do ferro no processo de degradação.

4.3 Amostras expostas ao envelhecimento por luz

A amostra de referência (PB) desta parte do capítulo consta de uma amostra apenas exposta à luz, na câmara de envelhecimento.

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB), antes e depois do envelhecimento estão representadas pelos gráficos a seguir (Figura 4.33 a Figura 4.35).

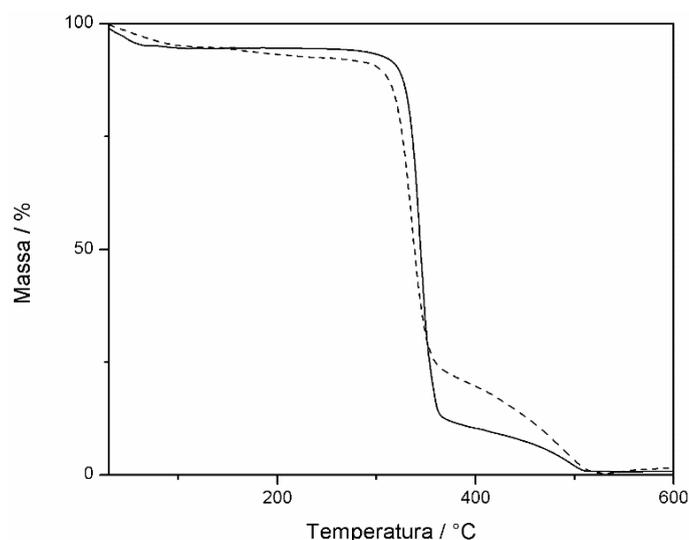


Figura 4.33: Curvas TG da referência antes (linha cheia) e depois do envelhecimento (linha tracejada).

Nota-se uma pequena variação nas curvas TG da referência (PB) antes e depois do envelhecimento (Figura 4.33). Tal variação é mais evidente nas curvas DTG e DTA. Nas curvas DTG (Figura 4.34) o máximo de temperatura da segunda perda de massa a 345°C da amostra não envelhecida, sofre um deslocamento para 335 °C, o que indica uma maior desorganização após o envelhecimento.

Nas curvas DTA, não há variação na faixa de temperatura de ocorrência dos eventos, apenas na forma da curva.

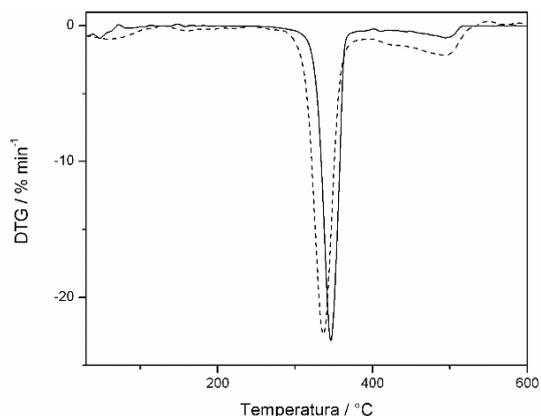


Figura 4.34: Curvas DTG da referência antes (linha cheia) e depois do envelhecimento (linha tracejada).

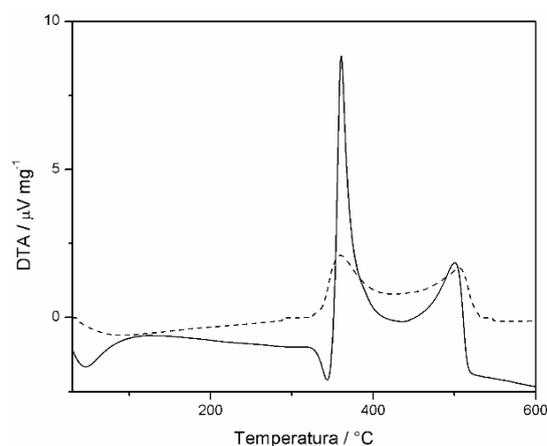


Figura 4.35: Curvas DTA da referência antes (linha cheia) e depois do envelhecimento (linha tracejada).

Para a seleção das amostras de papel para o estudo de envelhecimento por análise térmica, o critério utilizado foi escolher o protótipo exposto ao banho com concentração da substância mais próxima utilizada na restauração. Caso não tenha sido encontrada uma

faixa de concentração utilizada nos processos de restauro, a amostra tratada com a maior concentração foi escolhida. As amostras selecionadas estão discriminadas na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Substâncias e concentração destas no banho de tratamento das amostras envelhecidas por luz

Substância presente no tratamento	Concentração da substância presente no banho das amostras envelhecidas
Ácido oxálico	15%
Hidróxido de amônio	10%
Ácido acético	5%
Hipoclorito de sódio	5%
Goma arábica	15%
Sulfato duplo de alumínio e potássio	10%

4.3.1 Amostras tratadas com ácido oxálico

As curvas de TG e DTG da amostra sem tratamento químico (PB), da amostra tratada com solução aquosa de ácido oxálico 15% antes e depois do envelhecimento estão representadas pelos gráficos a seguir (Figura 4.36 e Figura 4.37).

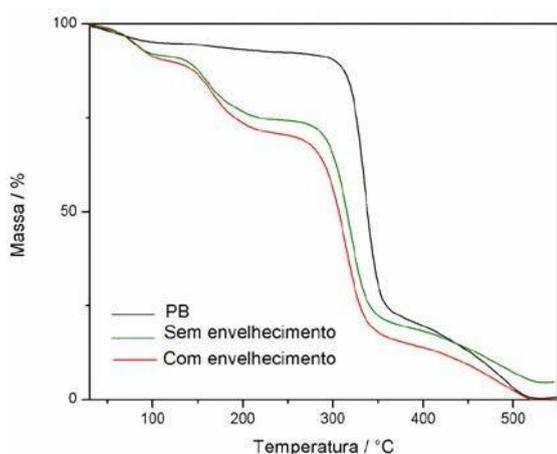


Figura 4.36: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido oxálico antes e depois do envelhecimento.

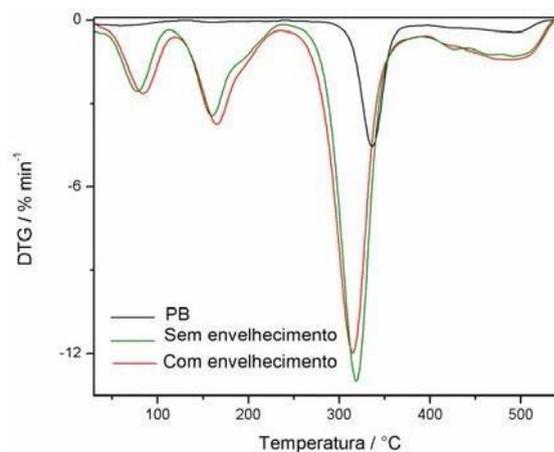


Figura 4.37: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido oxálico antes e depois do envelhecimento.

Nas curvas DTG o máximo de temperatura da perda de massa a 335°C da referência envelhecida, sofre um deslocamento para 313 °C. A amostra exposta apenas ao banho possui esta perda em 318°C. Isto poderia indicar uma maior desorganização da celulose após o envelhecimento, formando mais áreas amorfas no suporte. No terceiro evento não foi observado variação significativa na faixa e no máximo de temperatura da perda. Com as curvas DTA não apresentaram alterações significativas, elas não são apresentadas.

4.3.2 Amostras tratadas com hidróxido de amônio

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB) e da amostra tratada com uma solução aquosa de hidróxido de amônio 10% antes e depois do envelhecimento estão representadas pelos gráficos a seguir (Figura 4.38, Figura 4.39 e Figura 4.40).

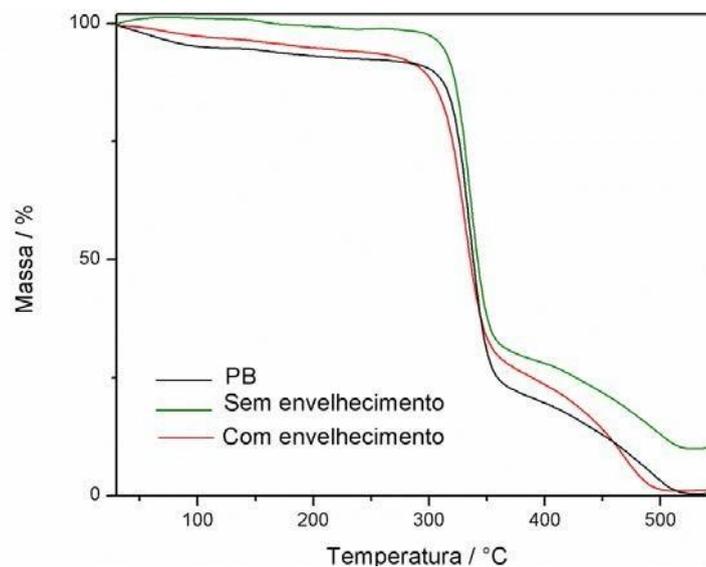


Figura 4.38: Curvas DTA da referência envelhecida e da amostra tratada com NH_4OH antes e depois do envelhecimento.

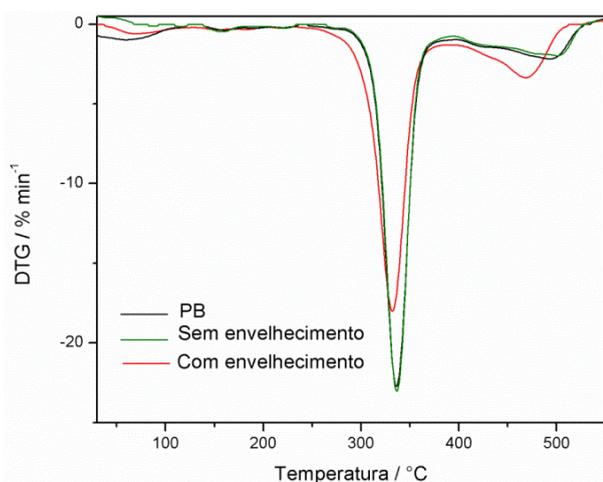


Figura 4.39: Curvas DTG do PB envelhecida e da amostra tratada com NH_4OH 10% antes e depois do envelhecimento.

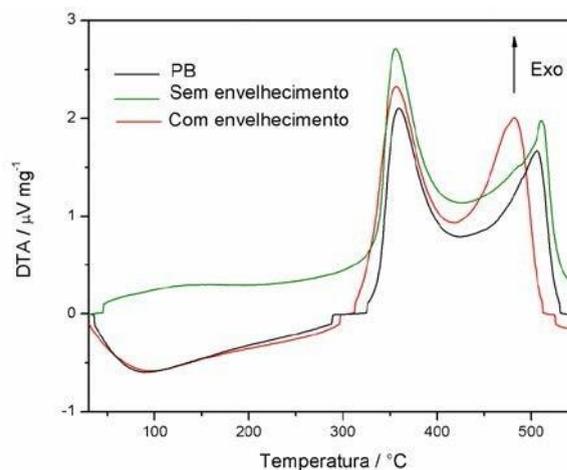


Figura 4.40: Curvas DTA do PB envelhecida e da amostra tratada com NH_4OH 10% antes e depois do envelhecimento.

As curvas DTG mostram um ligeiro deslocamento no máximo de temperatura da segunda perda de massa da amostra envelhecida de 4°C e um deslocamento mais acentuado no terceiro evento de 30°C . Tal perda de massa pode ser associada ao terceiro evento exotérmico na DTA, o qual se encontra em 483°C para a amostra envelhecida e próximo de 510°C para as demais, apresentando eventos de magnitudes de área próximas (~ 150). Isto pode demonstrar uma menor organização do polímero após a exposição à luz.

Além disso, o aparecimento do evento endotérmico de 30 a 170°C na amostra envelhecida sugere a produção de água com o envelhecimento. A área sob a curva de DTA na amostra envelhecida é de 65.

4.3.3 Amostras tratadas com ácido acético

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB), da amostra tratada com uma solução aquosa de ácido acético 5% antes e depois do envelhecimento estão representadas pelos gráficos a seguir (Figura 4.41, Figura 4.42 e Figura 4.43).

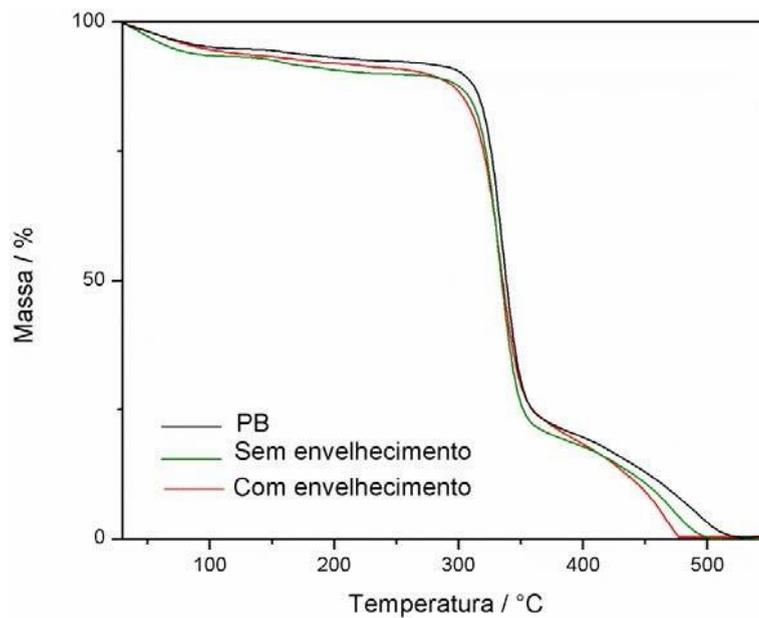


Figura 4.41: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido acético 5% antes e depois do envelhecimento.

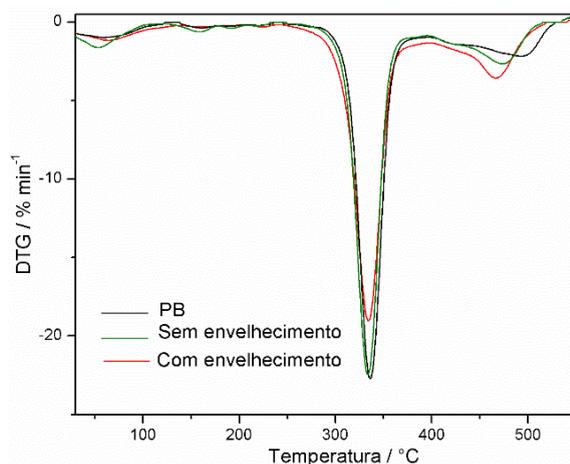


Figura 4.42: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido acético 5% antes e depois do envelhecimento.

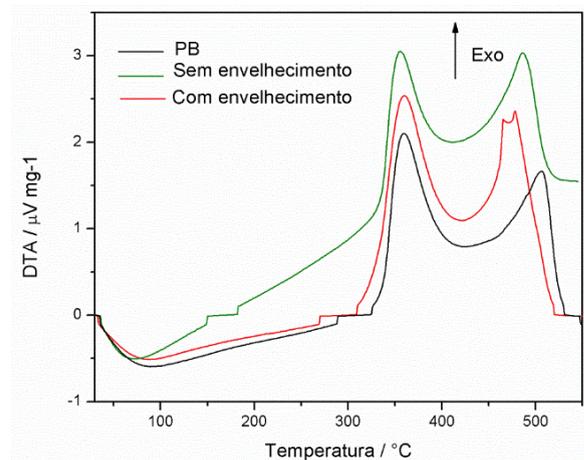


Figura 4.43: Curvas DTA da referência envelhecida e das amostras tratadas com ácido acético 5% antes e depois do envelhecimento.

Analisando as curvas DTG, nota-se que não há um deslocamento no máximo de temperatura da segunda perda de massa da amostra envelhecida. No terceiro evento, observa-se um deslocamento no máximo de temperatura. A amostra tratada e envelhecida possui um máximo de temperatura para o terceiro evento de 467°C e da amostra tratada 474°C, enquanto PB 497°C, o que sugere uma maior desorganização do protótipo envelhecido.

A degradação pelo envelhecimento também é responsável pela maior quantidade de água no suporte. A área sob as curvas DTA das amostras mostra um aumento pequeno na área do primeiro evento quando se compara a amostra tratada com a amostra tratada e envelhecida – a área de 39 (faixa: 30 a 150°C) foi para 54 (faixa: 30 a 170°C) após o envelhecimento.

Outro fator que pode corroborar com a desorganização do polímero é o decréscimo na temperatura do terceiro evento exotérmico nas curvas DTA – passa de 506°C (referência), para 486°C (amostra tratada) e 473°C (amostra tratada e envelhecida).

4.3.4 Amostras tratadas com hipoclorito de sódio

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB), da amostra tratada com uma solução aquosa de hipoclorito de sódio 5% antes e depois do envelhecimento estão representadas pelos gráficos a seguir (Figura 4.44, Figura 4.45 e Figura 4.46).

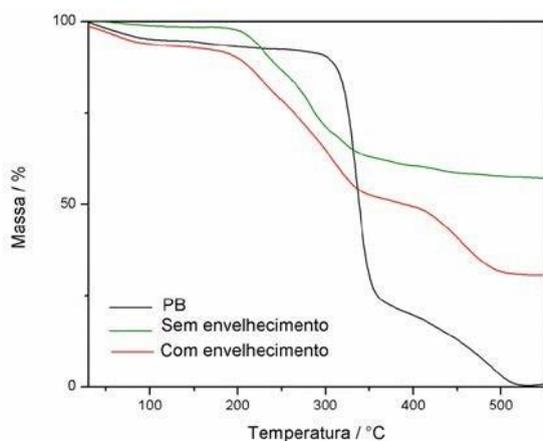


Figura 4.44: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com hipoclorito de sódio 5% antes e depois do envelhecimento.

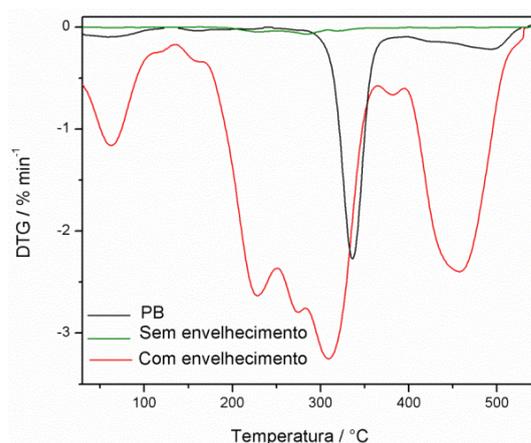


Figura 4.45: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com hipoclorito de sódio 5% antes e depois do envelhecimento.

Pela análise das curvas DTG, nota-se que a amostra envelhecida possui um maior número de perdas em sua análise. O exame da curva da amostra tratada com hipoclorito de sódio e envelhecida indica o maior efeito de interação com a radiação observado entre as amostras. Um maior número de perdas pode sugerir a formação de outras espécies após o envelhecimento. Observa-se que há uma indefinição nos

eventos, não sendo comparáveis com PB nem com o protótipo não envelhecido. O perfil da curva DTA da amostra envelhecida também dificulta uma comparação com as demais amostras.

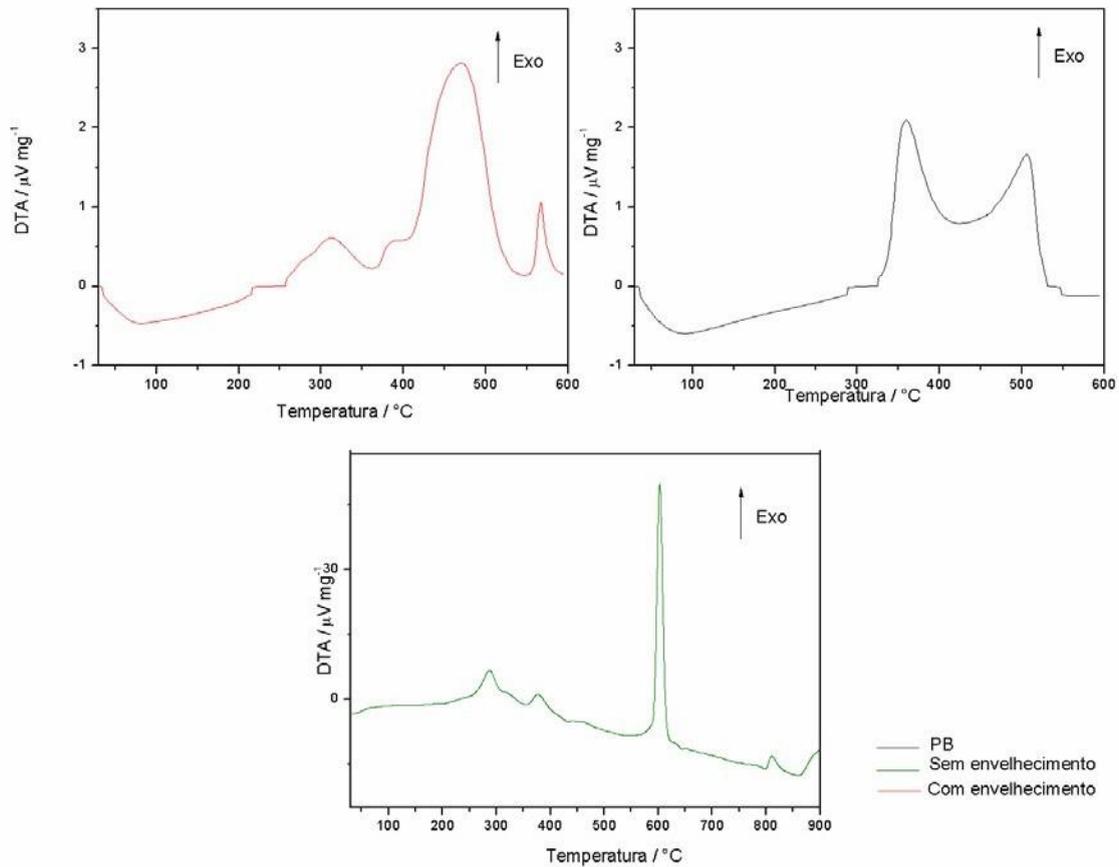


Figura 4.46: Curvas DTA da referência, das amostras tratadas com hipoclorito de sódio 5% antes e depois do envelhecimento.

4.3.5 Amostras tratadas com goma arábica

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB), da amostra tratada com uma solução aquosa de goma arábica 15% antes e depois do envelhecimento estão representadas pelos gráficos a seguir (Figura 4.47, Figura 4.48 e Figura 4.49).

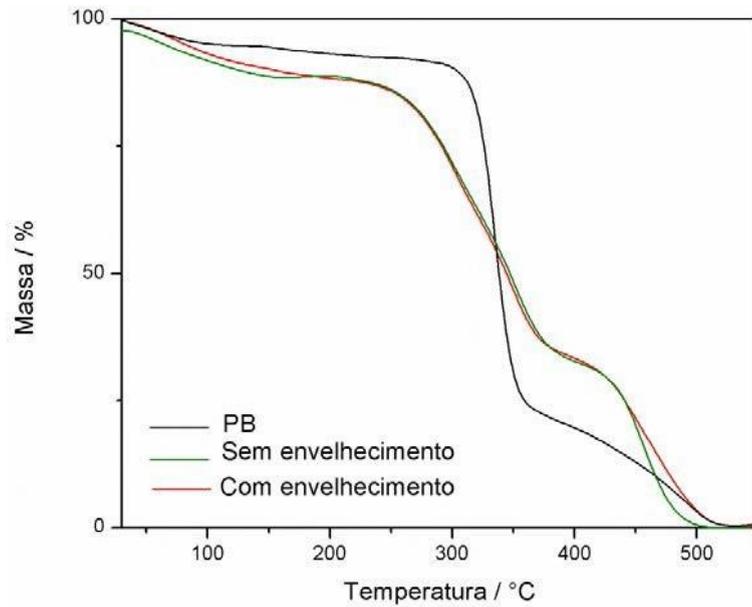


Figura 4.47: Curvas TG da referência e das amostras tratadas com goma arábica 15% antes e depois do envelhecimento.

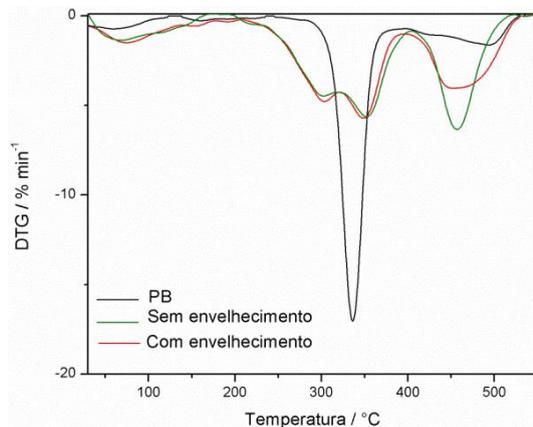


Figura 4.48: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com goma arábica 15% antes e depois do envelhecimento.

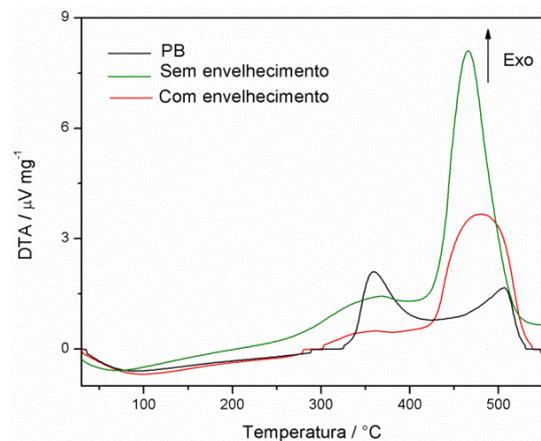


Figura 4.49: Curvas DTA da referência envelhecida e das amostras tratadas com goma arábica 15% antes e depois do envelhecimento.

A partir da análise das curvas DTG, observa-se que não houve alteração nos eventos de perda de massa na faixa de temperatura de 250°C a 400°C entre as amostras tratadas antes e após o envelhecimento. Isso pode sugerir que o envelhecimento não alterou significativamente o polímero o que apoia a ideia de proteção térmica conferida pela goma arábica ao suporte. O último evento de perda de massa próximo a 450°C para o protótipo

envelhecido é maior do que o da amostra de referência envelhecida e menos definido do que o da amostra tratada.

Pelas curvas DTA, na faixa de 410 a 540°C, observa-se uma área de 284 para a amostra tratada e envelhecida e uma área de 88 para a PB envelhecida. Este fato corrobora com a observação de que a goma arábica promove uma proteção térmica ao papel, fazendo com que os eventos de degradação ocorram em maior proporção e liberem mais energia nesta faixa de temperatura.

4.3.6 Amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio

As curvas de TG, DTG e DTA da amostra sem tratamento químico (PB), da amostra tratada com uma solução aquosa de sulfato duplo de alumínio e potássio 10% antes e depois do envelhecimento estão representadas pelos gráficos a seguir (Figura 4.50, Figura 4.51 e Figura 4.52).

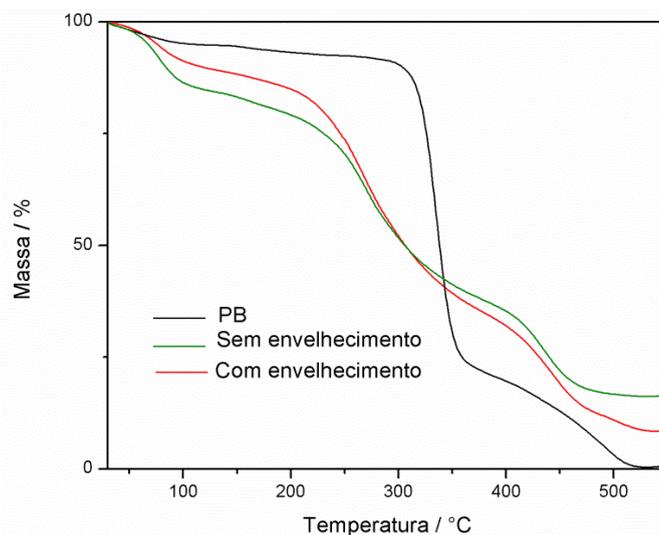


Figura 4.50: Curvas TG da referência envelhecida e das amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio 10% antes e depois do envelhecimento.

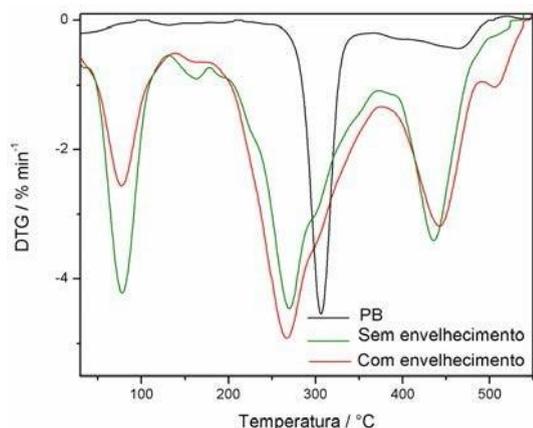


Figura 4.51: Curvas DTG da referência envelhecida e das amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio 10% antes e depois do envelhecimento.

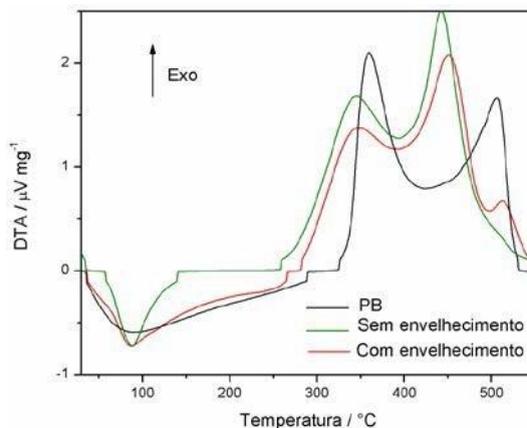


Figura 4.52: Curvas DTA da referência envelhecida e das amostras tratadas com sulfato duplo de alumínio e potássio 10% antes e depois do envelhecimento.

As curvas DTG das amostras antes e após o envelhecimento não apresentaram muitas modificações. Na primeira perda de massa, de 30 a 96°C, a amostra envelhecida obteve um valor de 10%, enquanto o protótipo sem tratamento obteve 14% de perda. Nota-se, então, que houve perda de água no envelhecimento.

No terceiro evento de perda de massa – próximo a 450°C – a amostra envelhecida possui um máximo de temperatura em 442°C enquanto o protótipo sem envelhecimento em 435°C. Isso pode indicar uma maior organização do polímero após o envelhecimento talvez devido a interação com os íons, que estabilizam o suporte, levando-o a se degradar em maiores temperaturas. Houve uma maior definição do evento de perda de massa em 506 °C nas curvas DTG e DTA após o envelhecimento, provavelmente devido a espécies inorgânicas⁸⁸.

Capítulo 5 – Estudos de UV-Vis da tinta ferrogálica

5.1 Introdução

A tinta ferrogálica foi amplamente utilizada do século XII até meados do século XX⁸². A sua coloração, bem como seu comportamento em solução vem sendo foco de diversos estudos. Complexos de ferro e ácido gálico são obtidos, em laboratório, tanto partindo-se de um sal ferroso quanto férrico, em presença ou não de oxigênio, geralmente em meios ácidos.

As estruturas formadas pelos íons férrico ou ferroso e o ácido gálico ainda não foram elucidadas. Wunderlich (Figura 5.1) propôs que a complexação é dada tanto a partir das hidroxilas quanto da carbonila, formando um polímero de coordenação. A coordenação é dada por seis átomos de oxigênio em uma geometria octaédrica em torno do centro metálico; a formação da cor é dada por meio da transferência de um elétron do composto aromático para o íon Fe^{3+} .

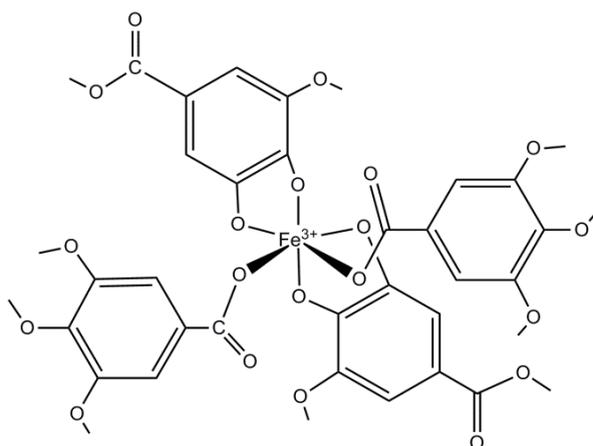


Figura 5.1: Estrutura cristalográfica obtida do polímero de coordenação estudado por Wunderlich^{27;31}.

Krekel (Figura 5.2) mostrou a formação de um complexo de ferro dinuclear. O íon Fe^{3+} estaria coordenado aos átomos de oxigênio fenólicos, como um quelante em ponte. A carboxila, caso houvesse alguma desprotonação posterior à coordenação, poderia sofrer uma reação de descarboxilação.

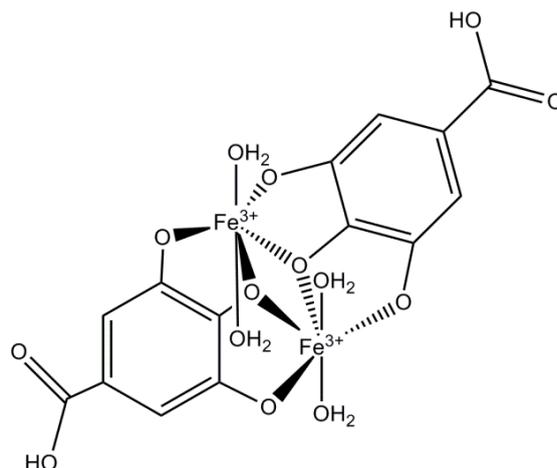


Figura 5.2: Estrutura cristalográfica obtida do complexo dinuclear proposto por Krekel⁸³.

A coloração dos complexos era atribuída à oxidação do complexo de Fe^{2+} para o complexo de Fe^{3+} , porém estudos recentes contestam tal teoria. O tom azul intenso obtido é devido, provavelmente, a uma intensa deslocalização eletrônica entre os íons metálicos, não sendo possível determinar exatamente a real oxidação e o estado de spin dos íons de ferro complexados^{83; 84}.

Estudos recentes mostram que a cinética reacional do íon Fe^{2+} com o ácido gálico envolve muitas interações e reações paralelas. Alguns autores não afirmam que a complexação do Fe^{2+} só é dada em meio ácido, enquanto outros obtiveram o resultado oposto²⁵. É importante ressaltar que em pH entre 10 e 11, o ácido gálico forma radicais, estabilizado pela sua aromaticidade. A formação de radicais, assim como a interação do ácido com íons metálicos, pode desencadear novas reações⁸⁵.

A formação de radicais vem da natureza do ligante - ácido gálico - e sua categoria química: catecol. Os catecóis são utilizados em organismos vivos para o transporte de ferro, devido ao seu caráter quelante. Os ácidos polifenólicos com maior caráter redutor são os *orto*, como o ácido gálico⁸⁶. Os polifenóis atuam como antioxidantes por reações envolvendo elétrons livres em substâncias orgânicas, com o gás oxigênio e pelo efeito quelato em íons férricos ou ferrosos. O radical pode ser obtido a partir da doação de um elétron, por meio de uma reação de formação de aduto ou pode ser doado simplesmente pela abstração de um próton, levando a redução ou inibição na formação de radicais livres³⁰.

O ácido gálico funciona tanto como um antioxidante, doando um elétron a partir de sua oxidação e formação de radical fenoxila, estabilizado pela ressonância do anel, quanto como um agente quelante. O ácido gálico é capaz de reduzir Fe^{3+} ,

formando o-quinona ou decompondo-se totalmente. Análises conformacionais mostram uma clara preferência do ácido gálico em conformações planas, favorecendo um sistema amplamente conjugado e o deslocamento de elétrons por meio de um sistema π ^{83; 87}. Tal aspecto justifica a capacidade de doador de elétrons, visto que a deslocalização eletrônica estabiliza um possível radical formado.

O comportamento da complexação entre o ácido gálico e o centro metálico depende da concentração do íon férrico ou ferroso. Análises de obras de arte produzidas com tinta ferrogálica mostram a grande quantidade de sais de ferro adicionados a cada receita, levando à formação superficial de cristais de sulfato no suporte³⁹. A inibição da deterioração da celulose é, atualmente, um dos maiores problemas em acervos de livros.

Estudos sugerem que aglutinantes, como a goma arábica, e a gelatina, utilizado na encolagem e *sizing* dos papéis, podem diminuir a deterioração do suporte, causado pela tinta. Logo, tais compostos possuem, possivelmente, alguma propriedade de estabilização dos complexos.

Para avaliar o potencial complexante do ácido gálico na formação de complexos com ferro e observar as reações ao longo do tempo foi executado o monitoramento do sistema por meio da espectroscopia na região do UV-Vis, nesta parte do trabalho. Este capítulo também buscou elucidar se há alguma interação entre os compostos formados com a goma arábica – aglutinante da tinta ferrogálica – e a gelatina – utilizada em algumas receitas da tinta e em ateliês para restauro de obras em papel.

5.2 Resultados e Discussão

Para o estudo da tinta ferrogálica por UV-Vis foram feitos espectros no tempo de diferentes proporções entre de ácido gálico e o sulfato ferroso, a fim de selecionar a proporção mais apropriada e mais próxima às receitas da tinta ferrogálica^{89;90}. Segundo as referências e artigos na área de conservação a proporção mais utilizada nas receitas para a produção da tinta é de 5:1. As proporções de ferro-ácido gálico avaliadas foram de 1:5; 1:2,5; 1:1; 2,5:1; 5:1 e 7,5:1. A partir da proporção 1:1 observou-se a formação de uma banda característica do complexo de ferro(II)⁹⁰, atribuída a tinta ferrogálica. Os resultados obtidos para as proporções 5:1 e 7,5:1 não foram muito diferentes em intensidade, por isso a concentração 5:1 foi escolhida para continuação dos estudos.

A Figura 5.3 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos com o tempo de uma solução aquosa 5:1 de ácido gálico $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato ferroso em célula aberta.

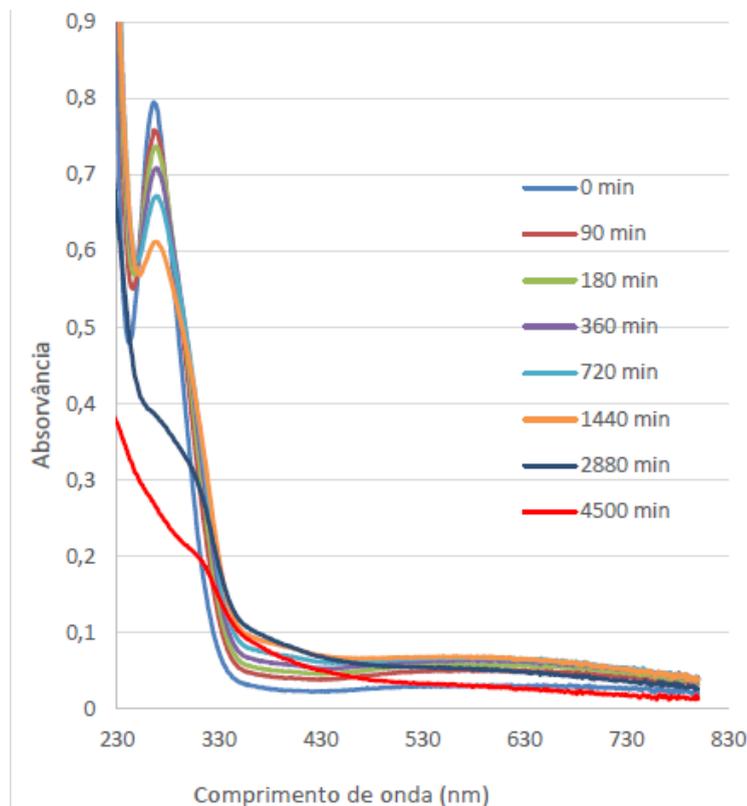


Figura 5.3: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em célula aberta.

Observando-se os espectros contidos na Figura 5.3, nota-se a diminuição na absorvância da banda do ligante em aproximadamente 263 nm indica consumo do ácido gálico e o aparecimento de uma banda em torno de 570 nm, característica do complexo de Fe/ácido gálico sua complexação com o ferro⁹⁰. Contudo, a partir de 360 minutos, observa-se um deslocamento hipsocrômico das duas bandas, levando ao seu desaparecimento, indicando instabilidade do complexo no intervalo de tempo da análise.

Para tentar entender a instabilidade do complexo formado foram realizados então diversos experimentos com soluções aquosas de ácido gálico $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e sulfato ferroso na proporção 5:1. Como foi dito na parte experimental todas as soluções para os experimentos foram preparadas com água destilada previamente fervida para a remoção do máximo de oxigênio dissolvido. Foram realizados experimentos com e sem solução tampão acetato ácido acético, com e sem goma arábica e gelatina, na ausência de luz com células de quartzo fechadas.

Primeiramente, analisando-se em geral as curvas dos espectros obtidos com o tempo dos diversos ensaios, nota-se que as reações envolvendo os íons ferros e o ácido gálico (AG) são de grande complexidade. A presença de pontos isobésticos em alguns espectros adquiridos nos primeiros 200 minutos desaparece indicando o surgimento de novas espécies. Nota-se também a formação de produtos secundários em vários espectros obtidos nas últimas horas, sugerindo que algumas das espécies formadas não são estáveis naquelas condições.

As Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os espectros obtidos com o tempo, de soluções de ácido gálico (1×10^{-5} mol L⁻¹) e sulfato ferroso na proporção 5:1 sem a adição de tampão adicionando-se goma arábica e a gelatina.

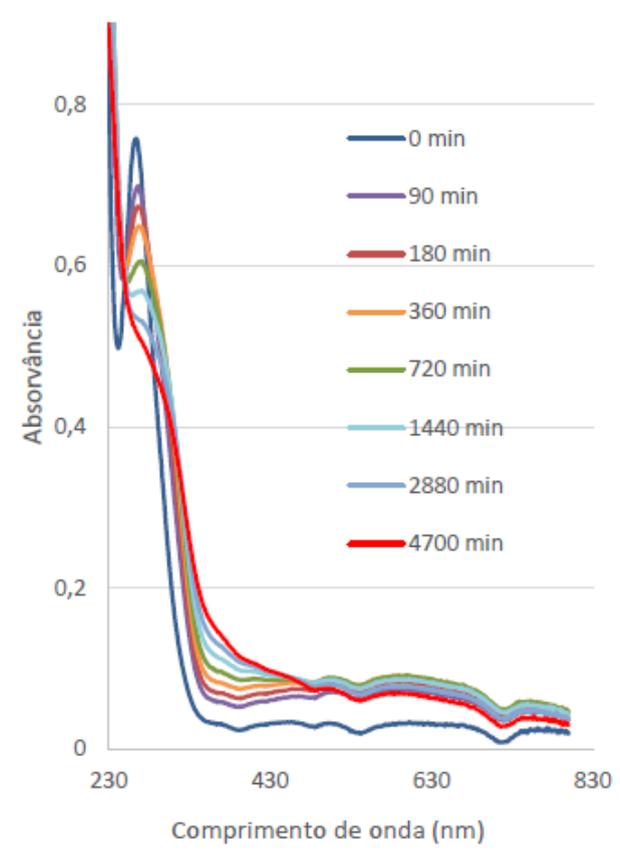


Figura 5.4: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG.

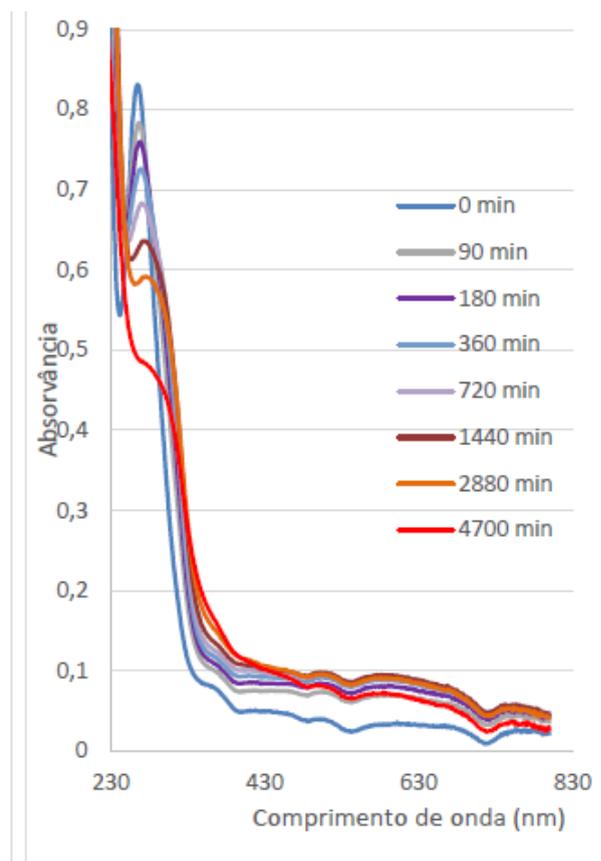


Figura 5.5: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG com 0,5% de goma arábica.

O mesmo efeito a diminuição na absorvância da banda do ligante em aproximadamente 263 nm e o aparecimento de uma banda em torno de 570 nm, característica do complexo de Fe/ácido gálico foi observado para os espectros das

Figuras 5.4 e 5.5. O efeito hipsocrômico ao longo do tempo na banda do ligante pode ser devido a um aumento de absorção de uma banda do ligante em 210 nm muita intensa nas condições dos experimentos. A diminuição da banda de absorção do complexo também pôde ser observada.

Nos espectros da solução com adição de gelatina Figura 5.6, observa-se um aumento na absorvância em 570 nm nos espectros obtidos com o mesmo tempo. Isso sugere uma interação entre a gelatina e o complexo intensificando sua cor.

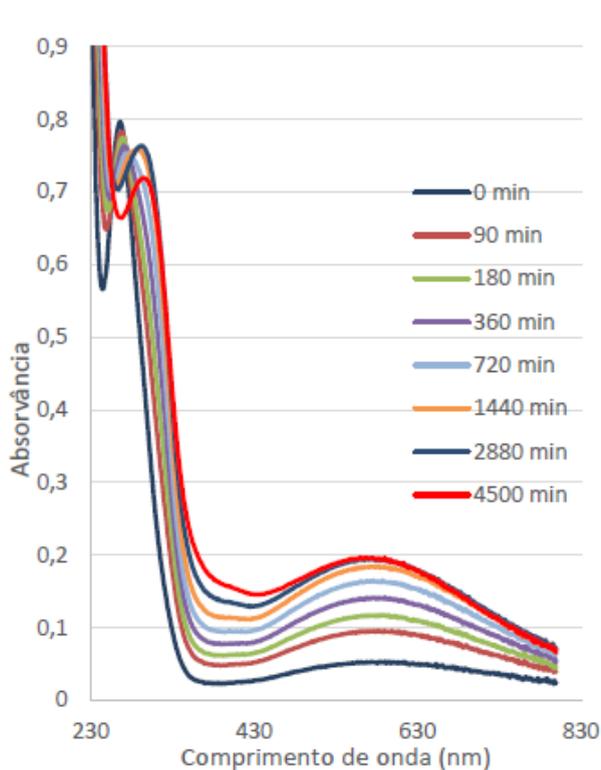


Figura 5.6: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG com 0,05% de gelatina.

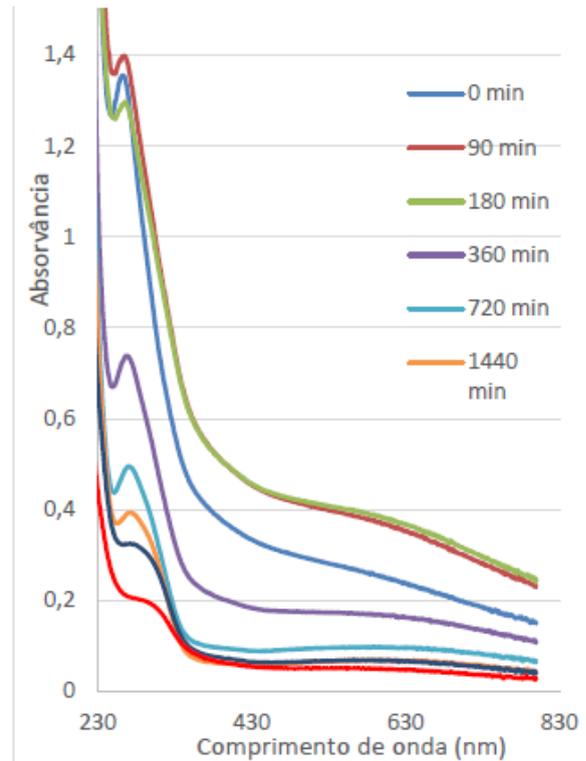


Figura 5.7: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG com 0,5% de goma arábica e 0,05% de gelatina.

Além da intensificação da cor, não foi observado a diminuição da absorção próximo de 570 nm – como foi visto nas Figuras 5.4 e 5.5 indicando que a interação estabilizaria o complexo formado. Nota-se ainda uma diminuição pequena da intensidade da banda do ligante em 263 nm e seu deslocamento batocrômico para 297 nm com o tempo.

Uma situação parecida a dos espectros com e sem goma foi observada nos espectros da Figura 5.7, logo, a interação da goma arábica e da goma juntamente com a gelatina não consegue estabilizar as espécies formadas.

As Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam os espectros obtidos com o tempo, de soluções de ácido gálico (1×10^{-5} mol L⁻¹) e sulfato ferroso na proporção 5:1 com os mesmos sistemas anteriormente discutidos na presença de tampão acetato-ácido acético pH 4,8.

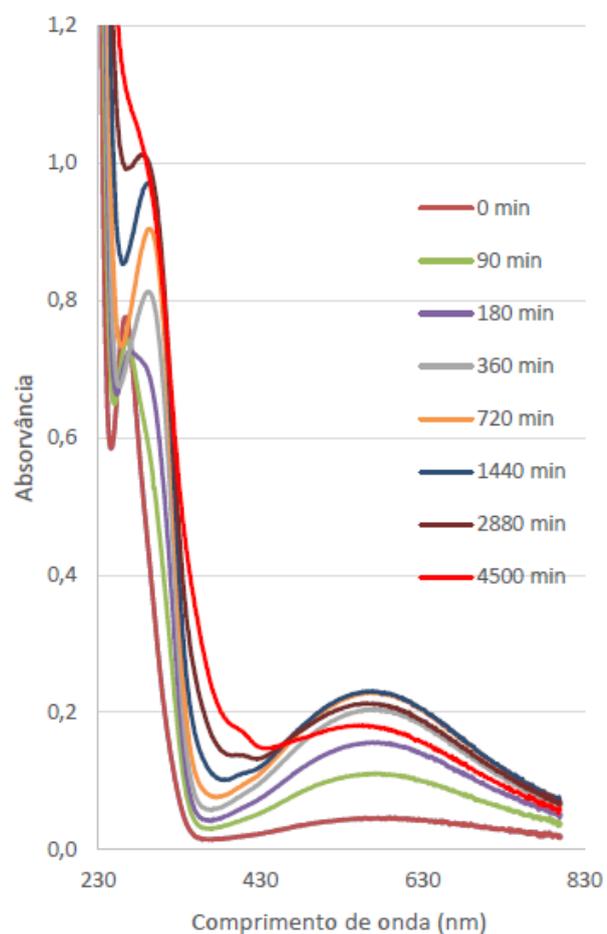


Figura 5.8: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão CH₃COONa/ CH₃COOH.

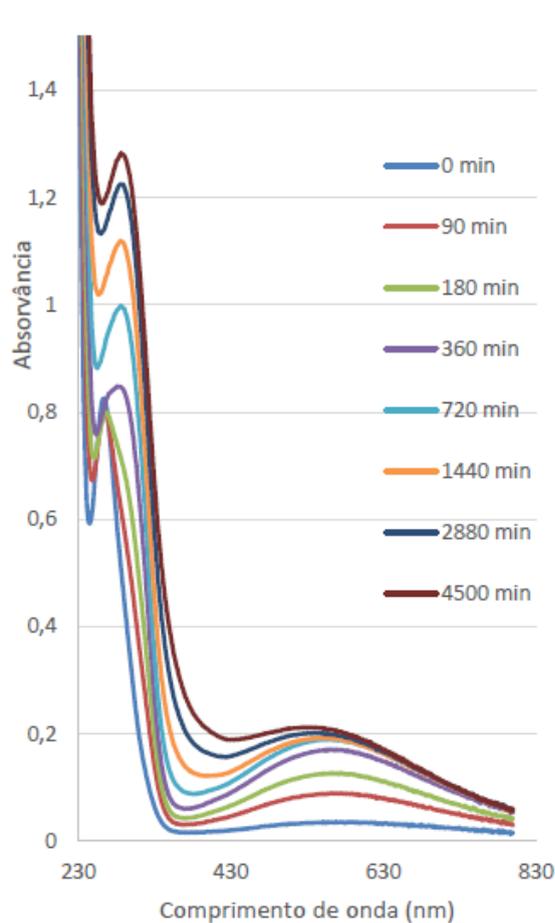


Figura 5.9: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão CH₃COONa/ CH₃COOH com 0,5% de goma arábica.

Analisando-se os espectros contidos na Figura 5.8 com tampão, nota-se que como nos espectros com gelatina sem tampão, a banda por volta de 570 nm se intensifica, mas não consegue estabilizar o complexo formado, visto que há diminuição na absorvância por volta de 570 nm após 1440 minutos.

Na Figura 5.9, nota-se a estabilização do complexo até o tempo estudado com a adição de goma arábica a solução 5:1 tamponada. Vale ressaltar que nem a goma arábica ou o tampão sozinho conseguem estabilizar as espécies e evitar a diminuição

na absorvância na região de 570 nm. Um efeito sinérgico deve ocorrer com a mistura. Tanto nos espectros da Figura 5.8 quanto da Figura 5.9 observa-se o deslocamento batocrômico da banda do ligante em 263 nm para 295 nm e sua intensificação.

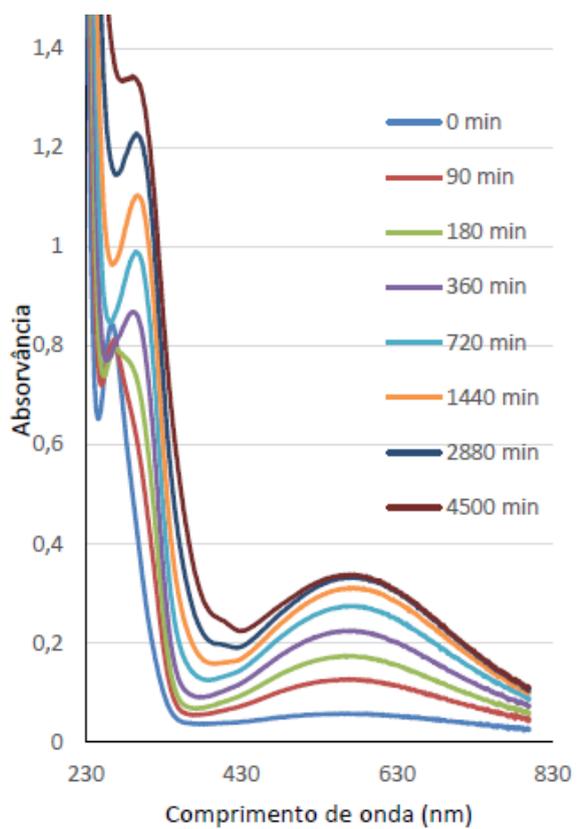


Figura 5.10: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão CH₃COONa/ CH₃COOH e 0,05% de gelatina.

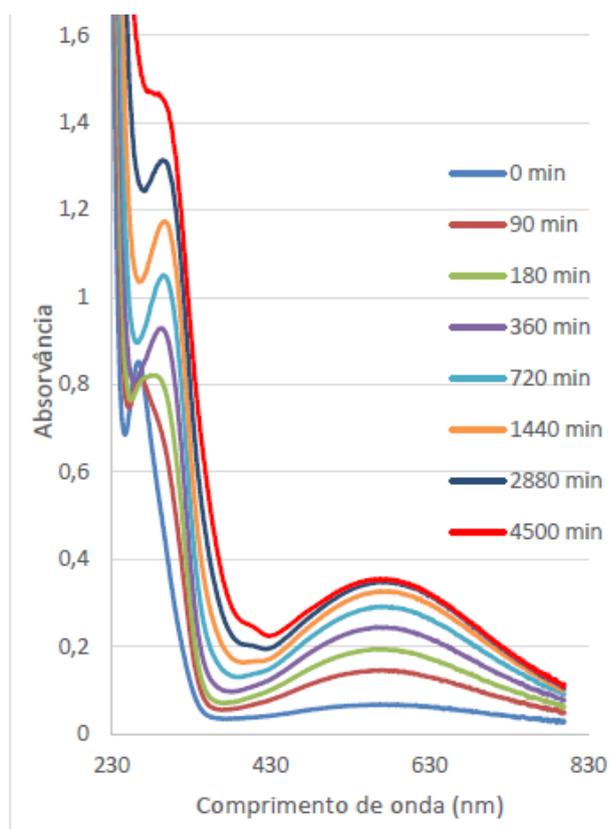


Figura 5.11: Espectros de absorção na região do UV-Vis com o tempo da solução 5:1 Fe/AG em tampão CH₃COONa/ CH₃COOH com 0,05% de gelatina e 0,5% de goma arábica.

Observa-se pelos espectros contidos na Figura 5.10 e Figura 5.11 que a gelatina juntamente com o tampão e a gelatina com o tampão mais goma tem o poder de estabilizar as espécies formadas. A absorvância obtida na região próxima a 570 nm para a solução 5:1 Fe:AG com tampão e gelatina é a que produz maior intensificação da cor dentre todos os espectros obtidos.

A diferença entre os resultados obtidos para as soluções Fe/AG com gelatina sem (Figura 5.6) e com gelatina e tampão (Figura 5.10) é basicamente a intensidade de absorção da banda do ligante próxima a 296 nm, que na solução com tampão é significativamente maior. Isso sugere uma interação entre o

acetato e o ligante, que não deve estar ligada a estabilização da espécie responsável pela cor.

O pH das soluções foi medido no final dos experimentos, obtendo valores entre 4 e 5. Sugerindo, portanto, que o pH não deve ser um fator determinante para a estabilidade da espécie formadora de cor. O pH não foi um parâmetro decisivo na estabilização dos produtos formados a partir do sistema ferro-ácido gálico.

Capítulo 6 – Conclusões

Neste trabalho, foi possível estudar a interação entre algumas substâncias químicas, utilizadas no processo de conservação e restauro de papel, com o suporte celulósico.

O estudo da deterioração da celulose pela ação dos tratamentos usados, foi feita através de protótipos com papel Whatman número 1 e soluções de ácido sulfúrico, hidróxido de cálcio, hidróxido de amônio, ácido oxálico, ácido acético, hipoclorito de sódio, goma arábica, sulfato duplo de alumínio e potássio, bem como de complexos de ferro com ácido gálico e alguns de seus derivados.

Com a pesquisa observou-se que o banho com hipoclorito de sódio causou a maior degradação da matriz celulósica, como uma diminuição significativa do máximo de temperatura do segundo evento, característico de degradação das áreas amorfas e o começo da desorganização das áreas cristalinas. Tratamentos com sulfato duplo de alumínio e potássio, complexos de ferro com galatos e com ácidos provocaram modificações significativas, porém menos acentuadas do que o hipoclorito. Já os protótipos de banhos básicos apresentaram apenas pequenas alterações nos máximos de temperatura. Por último o banho com a solução de goma arábica parece conferir ao polímero uma maior estabilidade com relação a degradação térmica. Não foi observado um comportamento térmico muito diferenciado nos protótipos de mesmas substâncias nas diferentes concentrações estudadas. A única exceção notada foi para as soluções com hipoclorito de sódio, a solução a 2,5% apresentou um evento de perda de massa com o máximo de temperatura 180 °C mais baixo, o que sugere água exerce um papel importante no processo de degradação térmica com o hipoclorito.

A acidez dos protótipos foi avaliada por três diferentes métodos de medição de pH, depois de secos e após um envelhecimento brando com luz, para verificar uma possível relação entre a acidez e a deterioração dos protótipos. A partir do envelhecimento brando dos protótipos produzidos, observou-se apenas pequenas alterações nas curvas de análise térmica, com exceção mais uma vez, do hipoclorito de sódio, onde o envelhecimento brando alterou tanto as curvas que dificultou a comparação. Os papeis expostos a tratamentos com ácidos e sulfato

duplo de alumínio e potássio obtiveram menores valores de pH, antes do envelhecimento. O que de uma certa forma não era esperado, pois no estudo de acidez de papéis antigos observa-se uma diminuição do pH. Talvez um envelhecimento em condições mais severas fosse necessário para avaliar melhor o efeito dessas substâncias deterioração do papel, juntamente com o pH. Processos diferentes de deterioração podem ter ocorrido com o envelhecimento ao qual foram expostos os protótipos.

A comparação entre os diferentes métodos de medida de pH foi possível a partir do uso das normas. Os métodos de medida de pH do papel dos protótipos mostraram-se complementares, não obtendo muita discrepância nos valores obtidos em cada um. O método mais viável e preciso para medir o pH em ateliês, proposto neste trabalho, é com a utilização do eletrodo de superfície. Apesar de apresentar algumas limitações em seu emprego, o eletrodo de superfície mostrou-se como uma ferramenta não destrutiva de medida mais apurada que a fita indicadora.

A acidez do papel mostrou-se um parâmetro limitado na determinação da deterioração do polímero celulósico. Protótipos que apresentaram valores de pH não muito baixos exibem diversas mudanças estruturais pela análise das curvas de TG-DTG-DTA. Observou-se que os tratamentos empregados na conservação do papel modificam a estrutura do polímero e podem não impedir ou diminuir sua deterioração e até muitas vezes acelerar o processo conforme mostrado pelos perfis das curvas das análises térmicas antes e após o envelhecimento brando. Estudos mais aprofundados devem ser feitos, e uma amostragem maior realizada para maiores conclusões. A análise térmica mostrou-se como uma técnica extremamente relevante para a determinação das mudanças estruturais sofridas pela celulose após as intervenções.

O estudo em solução da tinta ferrogálica através do ácido gálico e o sulfato ferroso com diferentes substâncias como: gelatina, goma arábica e o tampão acetato sódio/ácido acético foi realizado com o tempo para avaliar a formação do complexo ácido gálico/ferro (II). A banda a 570 nm considerada característica do complexo de ácido gálico/ferro (II)⁹⁰ foi observada com maior intensidade nos sistemas com gelatina, tampão acetato, gelatina/tampão e goma/tampão.

Até o sistema mais simples avaliado (5:1 Fe/AG tampão acetato), já estudados por outros pesquisadores, a cinética é mais complexa que a descrita pelo artigo⁹⁰. Observa-se a formação do complexo de ferro (II) e outras espécies, que ocorre interações ligante/acetato e uma deterioração da cor formada com o tempo. Dentre os sistemas (5:1 Fe/AG) estudados, o com gelatina mostrou-se mais

estável e com a maior intensidade da banda situada a 570 nm no tempo estudado, indicando a gelatina como uma possível substância estabilizadora dos complexos formadores da cor.

O pH da solução de cada sistema estudado foi avaliado no final do experimento de cinética. Os valores variaram entre 4 e 5 o que sugere que acidez não foi um parâmetro determinante para a estabilização das espécies formadas nas soluções trabalhadas.

O grupo pretende continuar estudos com condições mais severas de envelhecimento e realizar um trabalho para determinar a cinética do sistema 5:1 Fe/AG com gelatina.

Capítulo 7 - Referências

- 1 PLOSSI, Z. M. Conservation of Acid Paper: Studies Carried out in the Chemistry Laboratory of the Istituto Centrale per la Patologia del Libro. **Restaurator**, v.9, p.203-207, 1997.
- 2 CARME, S. A. M. Structure of Paper Fibres in Ancient Manuscripts: Acidic Decomposition and Deacidification. **Restaurator**, v.6, p.156-166,1996.
- 3 BICCHIERI, M. *et al.* Analysis of degraded papers by non-destructive spectroscopic techniques. **J Raman Spectrosc**, v. 37, n. 10, p. 1186-1192, 2006.
- 4 SCA, **Produção de Papel: Visão Setorial**. Disponível em: http://www.sca.com/Global/Publicationpapers/pdf/Brochures/Papermaking_PT.pdf. Acesso em 20/07/2015.
- 5 BRACELPA. **Dados do Setor**. Disponível em: <http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>. Acesso em: 20/07/2015.
- 6 CASTRO, H. F. D. **Processos Químicos Industriais II - Papel e Celulose**: Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena. Lorena: Ed. USP, 2009. p. 10-23
- 7 MATSUOKA, S.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. What is active cellulose in pyrolysis? An approach based on reactivity of cellulose reducing end. **J Anal Appl Pyro**, v. 106, p. 138-146, 2014.
- 8 LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e**

- Análise Térmica.** Rio de Janeiro: Editora e- papers, 2001. p.100-150;167-168;200-215.
- 9 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros.** São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2004. p. 50-67.
- 10 RAMIRES, E. C. *et al.* Biocompósitos de matriz glioxal-fenol reforçada com celulose microcristalina. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 126-133, 2010.
- 11 BENITEZ-GUERRERO, M. *et al.* Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers based on their main components: Cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products. **Thermochim Acta**, v. 581, p. 70- 86, 2014.
- 12 KACIK, F. *et al.* Cellulose degradation in newsprint paper ageing. **Polym Degrad Stabil**, v. 94, n. 9, p. 1509-1514, 2009.
- 13 BATY, J. W. *et al.* Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: a review. **Bioresources**, v. 5, n. 3, p. 1955-2023, 2010.
- 14 AHN, K. *et al.* Is cellulose degradation due to beta-elimination processes a threat in mass deacidification of library books? **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1149-1159, 2012.
- 15 CONTE, A. M. *et al.* Visual degradation in Leonardo da Vinci's iconic self-portrait: A nanoscale study. **Appl Phys Lett**, v. 104, n. 22, p. 4, 2014.
- 16 JUNIOR, J. C. D. de F. **Química aplicada à Conservação e Restauração de Bens Culturais: Uma Introdução.** Belo Horizonte, Brasil: São Jerônimo, 2012. p. 101-115.

- 17 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Editora Artliber, 2009. p. 205-210; 307-319.
- 18 WIN, K. K.; OKAYAMA, T. Mass Deacidification Treatments of Acidic Bamboo Paper. **Sen-I Gakkaishi**, v. 68, n. 6, p. 143-148, 2012.
- 19 DRZEWINSKA, E.; WYSOCKA-ROBAK, A. Deacidification of paper. **Chem Pap**, v. 89, n. 11, p. 1417-1420, 2010.
- 20 STEPHENS, C. H. *et al.* Assessing the risks of alkaline damage during deacidification treatments of oxidized paper. **J Am Inst Conserv**, v. 48, n. 3, p. 235-249, 2009.
- 21 PELLER, A. *et al.* Role of thermoxidation and depolymerisation in the ageing of systems paper/gum arabic/historical ink. **Chem Pap**, v. 68, n. 4, p. 564- 574, 2014.
- 22 POGGI, G. *et al.* Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper. **Langmuir**, v. 26, p. 19084-19090, 2010.
- 23 MANSO, M.; PESSANHA, S.; CARVALHO, M. L. Artificial aging processes in modern papers: X-ray spectrometry studies. **Spectrochim Acta B**, v. 61, n. 8, p. 922-928, 2006.
- 24 URSESCU, M. *et al.* Influence of gall ink composition on thermal stability of paper. **Cell Chem Technol**, v. 43, p. 427-434, 2009.
- 25 HENNIGES, U. *et al.* Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 2: application on historic sample material. **Cellulose**, v. 15, p. 861-870, 2008.

- 26 ROUCHON-QUILLET, V. *et al.* The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion. **Chem Pap**, v. 59, p. 789-795, 2004.
- 27 ANDRADE, G. L. **A tinta ferrogálica sobre o suporte de papel: composição, processo de degradação, tratamentos.** Curitiba - Brasil: UFPR. Monografia - Grau Especialista 1999. p. 20-25; 34-45.
- 28 LOCATELLI, C.; FILIPPIN-MONTEIRO, F. B.; CRECZYNSKI-PASA, T. B. Alkyl esters of gallic acid as anticancer agents: A review. **Eur J Med Chem**, v. 60, p. 233-239, 2013.
- 29 COZIC, C. *et al.* Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes. **Food Hydrocolloid**, v. 23, p. 1930–1934, 2009.
- 30 BURGAUD, C. *et al.* Determination of the Fe(II)/Fe(III) ratio in iron gall inks by potentiometry: A preliminary study. **J Electroanal Chem**, v. 650, p. 16-23, 2010.
- 31 JANCOVICOVA, V. *et al.* Interactions in Iron Gall Inks. **Chem Pap**, v. 61, n. 5, p. 391-397, 2007.
- 32 ANDJELKOVIC, M. *et al.* Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. **Food Chem**, v. 98, p. 23-31, 2006.
- 33 WHATMAN. **Filter Papers and Membranes.** Disponível em: http://www.chimica.unipd.it/nicola.tiso/pubblica/_private/Utile/catalogo%20whatman.pdf. Acesso em 22/06/2015 2013.

- 34 Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Papel, cartão e polpa: Determinação do pH de extratos aquosos, Parte 1: extração a frio.** NBR 6588-1:2007, N. I. 2007.
- 35 Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Papel e cartão – Determinação do pH superficial - Método com eletrodo.** NBR 14348: 1999
- 36 AHN, K.; BANIK, G.; POTTHAST, A. Sustainability of Mass-Deacidification. Part II: Evaluation of Alkaline Reserve. **Restaurator**, v. 33, n. 1, p. 48-75, 2012.
- 37 BUKOVSKY, V.; TRNKOVA, M. The influence of secondary chromophores on the light induced oxidation of paper Part I: The influence of light on cellulose and secondary chromophores. **Restaurator**, v. 24, n. 1, p. 18-35, 2003.
- 38 HELMUT, B. Aqueous Deacidification - with Calcium or with Magnesium? **Restaurator**. v.12, p.101-107, 1998.
- 39 JANCOVICOVA, V. *et al.* Impact of Stabilizing Procedures on Acidic Paper. **Restaurator**, v. 33, n. 2, p. 179-198, 2012.
- 40 ION, R. M. *et al.* Surface investigations of old book paper treated with hydroxyapatite nanoparticles. **Appl Surf Sci**, v. 285, p. 27-32, 2013.
- 41 VOGUEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981. p. 435-437.
- 42 CAVICCIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. O uso de radiação ultravioleta para o pré- tratamento de amostras em análise inorgânica. **Quím Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

- 43 WUNDERLICH, B. **Restaurator**. San Diego: Academic Press Inc., 1990. p.450
- 44 SCHWENKER, R. F.; GARN, P. D. **Thermal Analysis**. Londres: Academic Press Inc., 1969.p. 706
- 45 PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; SCOTT, D. S. Of the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. **J Anal Appl Pyro**, v. 9, p. 121-137, 1986.
- 46 JULIEN, S. *et al.* Vacuum pyrolysis of cellulose: Fourier transform infrared characterization of solid residues, product distribution and correlations. **J. Anal Appl Pyro**, v. 19, p. 81-104, 1991.
- 47 LIN, T.; GOOS, E.; RIEDEL, U. A sectional approach for biomass: Modelling the pyrolysis of cellulose. **Fuel Process Technol**, v. 115, p. 246-253, 2013.
- 48 SCHEIRS, J.; CAMINO, G. T., W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **Eur Polym J.**, 37, p. 933, 2001.
- 49 COLLARD, F. X. *et al.* Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. . **J Anal Appl Pyrol**, v. 95, p. 213-216, 2012.
- 50 COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renew Sust Energy Rev**, v. 38, p. 594-608, 2014.
- 51 COMESAÑA, J. A. *et al.* TG-DSC analysis of biomass heat capacity during pyrolysis process. **Journal Energ**, v. 86, n. 3, p. 153-159, 2013.

- 52 TRIANTAFYLLIDIS, K.; LAPPAS, A.; STOCKER, M. **The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals**. 1. Oxford, Inglaterra: Elsevier, 2013. p. 230-239.
- 53 HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature. **J Anal Appl Pyrol**, v. 78, p. 328-36, 2007.
- 54 LU, Q. *et al.* Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. **J Anal Appl Pyrol**, v. 92, p. 430-8, 2011.
- 55 KUBICKI, J. D. *et al.* Quantum mechanical calculations on cellulose-water interactions: structures, energetics, vibrational frequencies and NMR chemical shifts for surfaces of I alpha and I beta cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 909-926, 2014.
- 56 JANICEK, M., KREJCI, O.; CERMAK, R. Thermal stability of surface-esterified cellulose and its composite with polyolefinic matrix. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2745-2755, 2013.
- 57 SHEN, D. K. *et al.* TG-MS analysis for thermal decomposition of cellulose under different atmospheres. **Carbohydr Polym**, v. 98, n. 1, p. 514-521, 2013.
- 58 WANG, Z. *et al.* Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis. **J Anal Appl Pyrol**, v. 100, p. 56-66, 2013.
- 59 ZHANG, J. *et al.* The dependence of pyrolysis behavior on the crystal state of cellulose. **Carbohydr Polym** v. 79, p. 164-9, 2010.

- 60 KIM, U., -J.; EOM, S. H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. **Polym Degrad Stab**, v. 95, p. 778-81, 2010.
- 61 WU, S. *et al.* TG-FTIR and Py-GC–MS analysis of a model compound of cellulose – glycerinaldehyde. **J Anal Appl Pyro**, v. 101, p. 79-85, 2013.
- 62 RANTUCH, P.; BALOG, K. Thermogravimetric analysis of cellulose insulation and determination of activation energy of its thermo-oxidation using non- isothermal, model-free methods. **Polym Adv Technol**, v. 25, p. 1169-1174, 2014.
- 63 SHAFIZADEH, F.; BRADBURY, A. G. W. Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures. **J Anal Appl Pyrol**, v. 23, p. 1431-1442, 1979.
- 64 YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-8, 2007.
- 65 PASTOROVA, I. *et al.* Cellulose char structure: a combined analytical Py GC-MS, FTIR, and NMR study. **Carbohydr Res**, v. 262, p. 27-47, 1994.
- 66 VÁRHEGYI, G.; JAKAB, E.; ANTAL, M. J. Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose true? **Energ Fuel**, v. 8, p. 1345-1352, 1994.
- 67 LIU, D.; YU, Y.; WU, H. Differences in water-soluble intermediates from slow pyrolysis of amorphous and crystalline cellulose. **Energ Fuel**, v. 27, p. 1371-80, 2013.

- 68 PASTOROVA, I.; ARISZ, P. W.; BOON, J. J. Preservation of D-glucose- oligosaccharides in cellulose chars. **Carbohydr Res**, v. 248, p. 151-8, 1993.
- 69 TANG, M. M.; BACON, R. Carbonization of cellulose fibers, low temperature pyrolysis. **Carbon**, v. 2, p. 211-22, 1964.
- 70 ARSENEAU, D. F. Competitive reactions in the thermal decomposition of cellulose. **Can J Chem**, v. 49, p. 632-45, 1971.
- 71 WEI, L. *et al.* Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. **Fuel Process Technol**, v. 87, p. 863-871, 2006.
- 72 ARISZ, P. W.; BOON, J. J. Pyrolysis chemical ionisation mass spectrometry of cellulose ethers. **J Anal Appl Pyrol**, v. 33, n. 17, p. 2855-64, 1995.
- 73 POUWELS, A. D.; EIJKEL, G. B.; BOON, J. J. Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose. **J Anal Appl Pyrol**, v. 14, n. 4, p. 237-280, 1989.
- 74 POUWELS, A. D. *et al.* Characterisation of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **J Anal Appl Pyrol**, v. 11, p. 417-436, 1989.
- 75 WU, S. L. *et al.* Intensive Interaction Region during Co-pyrolysis of Lignin and Cellulose: Experimental Observation and Kinetic Assessment. **Bioresources**, v. 9, n. 2, p. 2259-2273, 2014.
- 76 SHAFIZADEH, F. Pyrolysis and combustion of cellulosic materials. **Adv Carbohydr Chem**, v. 23, p. 419-25, 1968.

- 77 PENG, Y.; WU, S. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. **J Anal Appl Pyrol**, v. 88, p. 134-139, 2010.
- 78 WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, p. 3486-3493, 2007.
- 79 JULIEN, S.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P. Influence of acid pretreatment (H_2SO_4 , HCl, HNO_3) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose. **J Anal Appl Pyrol**. 27: 25-43 p. 1993.
- 80 BENINCA, C. *et al.* Thermal, rheological and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules with sodium hypochlorite solutions. **J Therm Anal Calorim**, v. 111, p. 2217-2222, 2013.
- 81 LEE, Y.-J.; CHUNG, C.-H.; DAY, D. F. Sugarcane bagasse oxidation using a combination of hypochlorite and peroxide. **Bioresource Technol**, v. 100, p. 935-941, 2009.
- 82 BURGAUD, C. *et al.* Mössbauer spectrometry applied to the study of laboratory samples made of iron gall ink. **Appl Phys A**, v. 92, p. 257-262, 2008.
- 83 ZACCARON, S.; GANZERLA, R.; BORTOLUZZI, M. DFT calculations using periodic boundary conditions on an iron gall 3D coordination polymer of interest for cultural heritage conservation **Sciences at ca' foscari**, v. 1, p. 58-62, 2013.
- 84 ROUCHON, V. *et al.* Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper Degradation under Various Oxygen and Humidity Conditions: Time- Dependent Monitoring by Viscosity and X-ray

- AbsorptionNear-Edge Spectrometry Measurements. **Anal Chem**, v. 83, p. 2589-2597, 2001.
- 85 KAZMI, S. A.; QURESHI, M. S.; MAQSOOD, Z. Reactivity of an Iron(III) Complex of Gallic Acid. **Inorg Chim Acta**, v. 137, p. 151-154, 1987.
- 86 FAZARY, A. E.; TAHA, M.; JU, Y.-H. Iron Complexation Studies of Gallic Acid. **J Chem Eng Data**, v. 54, p. 35-42, 2009.
- 87 MAJZLAN, J. *et al.* Vibrational, X-ray absorption, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit at Iron Mountain, California. **Chem Geol**, v. 284, p. 296-305, 2011.
- 88 BROWN, M.E.; GALWEY, A.K.; GUARINI, G.G.T. Structures and functions of reaction interfaces developed during solid-state dehydrations. **J Therm Anal.** v. 49, p. 1135-1145, 1997.
- 89 ESLAMI, A. C.; PASANPHAN, W.; WAGNER, B.A.; BUETTNER, G.R. Free radicals produced by the oxidation of gallic acid: an electron paramagnetic resonance study. **Chem J.** v. 4, p. 345-355, 2010.
- 90 LU, Li-li; LI, Ying-hua; LU, Xiu-yang. Kinetic study of the complexation of gallic acid with Fe(II). **Spectrochim Acta A.** v.6, p. 1023-36, 2009.