



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia

Marta Sofia Luz Matos

***Foxing* – um fenómeno recorrente em papéis
de épocas e características morfológicas
similares. Tratamento e estudo.**

Relatório de Estágio

Orientado por:

Francisca Figueira – DGPC- Laboratório José Figueiredo
Teresa Ferreira – Laboratório HERCULES, Universidade de Évora

Relatório de Estágio
apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar
para cumprimento dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Mestre
em Conservação e Restauro

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

*“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.”*
Ricardo Reis

À Ana Luz, Carlos Matos e Maria Matos.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

RESUMO

O *foxing* é um tipo de mancha que aparece muito frequentemente no papel, constituindo a sua remoção, na generalidade, um assunto sensível na conservação e restauro, devido à falta de metodologias para este tipo de manchas. Este estudo avalia o efeito de sete tratamentos para remoção de manchas de *foxing*, dos tradicionais branqueamentos à aplicação de géis em três diferentes conjuntos de amostras. Os agentes branqueadores utilizados foram o peróxido de hidrogénio, o permanganato de potássio e o borohidreto de sódio. Para os tratamentos com géis foi utilizado um agente redutor, o borohidreto de sódio, e uma solução com uma enzima e um quelante. O quelante utilizado foi o ácido 4,5-dihidroxi-1,3-benzenossulfónico (TIRON) com lisozima de ovo de galinha. A agarose foi o produto escolhido para o tratamento com géis. Depois dos tratamentos as amostras foram sujeitas ao envelhecimento artificial acelerado segundo a norma ISO 5630-1:1991. O papel e as manchas de *foxing* de todas as amostras foram caracterizadas com microscopia ótica, microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raio X e também espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os parâmetros CIE Lab foram avaliados por colorimetria. Os resultados obtidos indicaram que os tratamentos com borohidreto de sódio foram os mais eficazes na remoção de manchas, sendo o tratamento com enzima-quelante-gel o que mostrou piores resultados.

Palavras-chave: *foxing*, branqueamentos, géis, papel, restauro.

ABSTRACT

Foxing is a kind of stain that appears on the paper very often. The removal of this stains has been a sensitive problem in paper conservation, due to the lack of methodologies for these stains. The present study evaluated the effect of seven treatments for the removal of foxing stains in three different paper batches. The bleaching agents used were hydrogen peroxide, potassium permanganate and sodium borohydride. For the treatments with gels, it was used one redutor agent and a solution with an enzyme and a chelator. The chelator was 4,5-Dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid (TIRON) with lysozyme from chicken egg. The agarose was the product used in the treatments with gels. After the treatments, the samples were submitted to artificial ageing, according to the norm ISO 5630-1:1991. The paper and the foxing stains of all samples were characterized with optical microscopy, scanning electron microscopy with X-ray microanalysis coupled and Fourier transform infrared spectroscopy. CIE Lab parameters were also evaluated by colorimetry. The results obtained show that the treatments with sodium borohydride were the ones that showed the best results in removing the foxing stains. The treatment with enzyme-chelator-gel showed the worst results.

Keywords: *foxing*, bleaching, gels, paper, conservation.

Lista de comunicações resultantes do estágio no LJF

MATOS, M.; FIGUEIRA, F; FERREIRA, T. (2017) - *Imaging evaluation of local treatments for foxed papers*. In: MENEZES, M.; COSTA, D. R.; RODRIGUES, J. D. – Intangibility Matters International Conference on the values of tangible heritage, IMAATTE, proceedings. Lisboa: LNEC, 2007. ISBN 978-972-49-2295-9. p.335-344.

Colaboração

Artigo submetido à revista *Conservar Património*

FIGUEIRA, F.; MATOS, M.; NUNES, A.; FERREIRA, T. (2017) - Another view over foxing stains.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

À minha orientadora, Francisca Figueira, pelo apoio, orientação e incentivo durante todo o meu estágio, pela amizade e por me fazer sentir integrada numa verdadeira equipa, por todos os conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade e paciência.

À minha orientadora, a Professora Doutora Teresa Ferreira, pela disponibilidade e apoio incansáveis, pelos muitos ensinamentos partilhados, pela disponibilidade, paciência e exigência durante todo o meu trabalho.

Um agradecimento à Doutora Gabriela Carvalho, diretora do Laboratório José de Figueiredo (DGPC), pela acessibilidade e o acolhimento que demonstrou perante o meu pedido de estágio.

Às conservadoras restauradoras Joana Campelo, Ana Fernandes, Filomena Vaz e Ana Cristina Machado, pelos muitos ensinamentos, pela disponibilidade e pela forma como me acolheram no Laboratório do Instituto. À bibliotecária Cláudia Pereira pela simpatia e profissionalismo com que sempre atendeu os meus pedidos.

À Dr.^a Milene Gil e à Dr.^a Ana Margarida Cardoso do laboratório HERCULES, pela acessibilidade e prontidão com que sempre responderam aos meus pedidos de apoio técnico.

Ao Professor António João Cruz pela prontidão com que respondeu a todas as minhas questões durante o estágio.

À Ana Machado por todo o apoio e amizade demonstrados durante todo o meu estágio, mostrando-se sempre disponível para me ajudar.

À Lília Esteves por toda ajuda prestada durante o meu estágio, sempre se mostrando disponível para partilhar os seus conhecimentos de biologia e por toda a companhia durante o meu percurso.

À D. Aurora pela forma calorosa com que me acolheu durante todo o meu estágio.

Às minhas colegas Rosália Matos e Miriam Figueiredo pela amizade, companheirismo e incentivo com que sempre me brindaram.

Por último, mas não menos importante queria agradecer a toda a minha família, especialmente à minha mãe, ao meu pai, à minha irmã e ao meu namorado, que foram incansáveis durante esta etapa, foi graças a eles que nunca desisti.

A TODOS MUITO OBRIGADO.

Índice

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
AGRADECIMENTOS	xiii
Índice de figuras	xix
Índice de tabelas	xxix
Lista de abreviaturas e siglas.....	xxxii
Parte I Introdução	1
1. Papel e as suas patologias.....	1
2. Foxing.....	2
3. Tratamentos de Conservação e Restauro	6
3.1 Branqueamentos	6
3.2.1 Peróxido de hidrogénio	7
3.2.2 Permanganato de potássio	9
3.2.3 Borohidreto de sódio	10
3.3 Tratamentos com géis.....	11
3.3.1 Agarose.....	11
3.3.2 Quelantes	12
3.3.3 Enzimas	12
4. Envelhecimento artificial acelerado	13
5. Caracterização analítica.....	15
5.1 Identificação das fibras.....	15
5.2 Registo fotográfico	15
5.3 Microscopia Ótica	16
5.4 Análise colorimétrica	16

5.5 Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios X em modo de pressão variável (VP-SEM/EDS)	17
5.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FT-IR-ATR).....	17
Parte II Metodologia	19
1. Amostragem	19
2. Tratamentos de Conservação e Restauro	21
2.1. Limpeza, neutralização e desacidificação	21
2.2. Branqueamentos	22
2.2.1. Peróxido de hidrogénio.....	22
2.2.2. Permanganato de potássio	23
2.2.3. Borohidreto de sódio	23
2.3. Tratamentos com géis.....	24
2.3.1. Enzima-quelante-gel.....	24
2.3.2. Borohidreto-gel.....	24
2.4. Após tratamentos – Alcalinização e Reencolagem.....	25
3. Envelhecimento artificial acelerado	25
4. Técnicas de caracterização	26
4.1. Identificação de fibras	26
4.2. Registo fotográfico	26
4.3. Microscopia ótica	27
4.4. Análise colorimétrica.....	27
4.5. Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios-X em modo de pressão variável (VP-SEM/EDS)	27
4.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FT-IR-ATR).....	28
Parte III – Resultados	29

1. Caracterização das amostras.....	29
1.1 Grupo I.....	29
1.2 Grupo II.....	31
2. Registo fotográfico e microscopia ótica.....	33
2.1 Grupo I.....	33
2.2 Grupo II.....	41
3. Análise colorimétrica	43
3.1 Amostras A.....	43
3.2 Amostras C.....	46
3.3 Amostras F.....	48
4. Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios-X em modo de pressão variável (VP-SEM/EDS).....	51
4.1 Amostras A.....	51
4.2 Amostras C.....	55
4.3 Amostras F.....	58
5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FT-IR-ATR).....	61
5.1 Amostra A.....	62
5.2 Amostra C.....	64
5.3 Amostra F.....	66
5.4 Após tratamentos e envelhecimento (FT-IT-ATR).....	68
Considerações Finais.....	71
Referências Bibliográficas	73
ANEXOS.....	89
Anexo I.....	91
Anexo II.....	95

Anexo III	97
Anexo IV	125
Anexo V.....	147
Anexo VI.....	165

Índice de figuras

Figura 1 - Registo fotográfico dos vários papéis onde foram recolhidas as amostras (A, B, C, D e F). (Francisca Figueira-LJF)	19
Figura 2 - Esquema explicativo de organização de amostra.	20
Figura 3 – Registo fotográfico de pormenor da amostra A: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)	29
Figura 4 - Registo fotográfico de pormenor da amostra C: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)	30
Figura 5 – Registo fotográfico de pormenor da amostra F: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)	31
Figura 6 - Registo fotográfico de pormenor da amostra B: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)	31
Figura 7 - Registo fotográfico de pormenor da amostra D: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)	32
Figura 8 - Representação esquemática do parâmetro L^* entre os valores 62 e 78 para as amostras A. Relembrando que o 0 corresponde ao branco e o 100 ao preto. de– depois do envelhecimento; ae – antes do envelhecimento.	43
Figura 9 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) peróxido de hidrogénio, A2a e A2b, antes e após o envelhecimento e amostra A1 papel e mancha; b) permanganato de potássio, A3a e A3b, antes e depois do envelhecimento e amostra A1 papel e mancha.	44
Figura 10 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) borohidreto de sódio, A4a e A6b, antes e após do envelhecimento e amostra A1papel e mancha; b) enzima-quelante-gel, A5a, antes e após do envelhecimento e amostra A1papel e mancha.	45
Figura 11 - Representação esquemática do parâmetro L^* entre os valores 70 e 85 para as amostras A. Relembrando que o 0 corresponde ao branco e o 100 ao preto. de– depois do envelhecimento; ae – antes do envelhecimento.	46
Figura 12 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) peróxido de hidrogénio, C2a e C2b, antes e após o envelhecimento e amostra C1 papel e mancha; b) permanganato de potássio, C3a e C3b, antes e depois do envelhecimento e amostra C1 papel e mancha.	47

Figura 13 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) borohidreto de sódio, C4a e C6a, antes e após do envelhecimento e amostra C1 papel e mancha; b) enzima-quelante gel, C5a, antes e após do envelhecimento e amostra C1 papel e mancha.	47
Figura 14 - Representação esquemática do parâmetro L^* entre os valores 78 e 88 para as amostras F. Relembrando que o 0 corresponde ao branco e o 100 ao preto. de– depois do envelhecimento; ae – antes do envelhecimento.....	48
Figura 15 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -20 e 20 para as amostras tratadas com: a) peróxido de hidrogénio, F2a e F2b, antes e após o envelhecimento e amostra F1 papel e mancha; b) permanganato de potássio, F3a e F3b, antes e depois do envelhecimento e amostra F1 papel e mancha.	49
Figura 16 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -20 e 20: a) amostras com o tratamento com borohidreto de sódio, F4a e F6b, antes e depois do envelhecimento e amostra F1 papel e mancha; b) as amostras com o tratamento enzima-quelante gel, F5a, antes e depois do envelhecimento e amostra F1 papel e mancha.	49
Figura 17 - Imagem obtida por SEM do papel A, sem tratamento: a) na zona de foxing; b) na zona sem foxing (Laboratório HERCULES).....	51
Figura 18 - Imagem obtida por SEM: a) amostra A2a, após branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5%, numa zona de foxing; b) amostra A6a, após tratamento com borohidreto-gel (Laboratório HERCULES)	52
Figura 19 - Mapeamento elementar por EDS da amostra A2a na zona de foxing, mostrando os mapas de Al, Si e Ca.	53
Figura 20 – Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A6a.....	54
Figura 21 - Imagem obtida por SEM do papel C, sem tratamento: a) na zona de foxing; b) na zona sem foxing; a) amostra C2a, após branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5%, numa zona de foxing; b) amostra C6a, após tratamento com borohidreto-gel (Laboratório HERCULES).	55
Figura 22 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C2a.	56
Figura 23 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C6a.	57
Figura 24 - Mapeamento elementar por EDS da amostra C6a, na zona de foxing, mostrando o mapa de Ca.	57

Figura 25 - Imagem obtida por SEM do papel F, sem tratamento: a) na zona de foxing; b) na zona sem foxing ;c) amostra F2a após branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5%, numa zona de foxing; d) amostra F3b após branqueamento com permanganato de potássio por imersão, numa zona de foxing (Laboratório HERCULES).	58
Figura 26 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F2a.....	59
Figura 27 - Mapeamento elementar por EDS da amostra F2a, na zona de foxing, mostrando o mapa de Si, Mg, Al e Ca.	59
Figura 28 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento, nas zonas sem foxing e nas zonas com foxing (A1).....	62
Figura 29 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento, nas zonas sem foxing e nas zonas com foxing (C1).....	64
Figura 30 - Espectro de FTIR-ATR da amostra sem tratamento, nas zonas sem foxing e nas zonas com foxing (F1).....	66
Figura 31 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1): a) amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 5% (A2a); b) amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% (A4a).....	68
Figura 32 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (A5a).	69
Figura 33 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 5% (A2a) e da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 5% envelhecida (A2a-env).	69
Figura 34 - Fibras de trapo com vestígios da encolagem do papel A ampliação de 160x (Lília Esteves – LJF).	91
Figura 35 - Fibra do papel C, ampliação 160x: a) fibras finas e pentes característicos das fibras de palha b) fibra de resinosa (Lília Esteves – LJF).....	91
Figura 36 - Fibras de trapo do papel F, ampliação 160x(Lília Esteves – LJF).	92
Figura 37 – Fibras do papel B: a) de resinosa e fibras de palha; b) pentes característicos das fibras de palha (Lília Esteves – LJF).....	93
Figura 38 - Fibras de resinosa e palha do papel D, ampliação de 160x (Lília Esteves – LJF).	93
Figura 39 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra A2a.	97
Figura 40 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra A2a.	97
Figura 41 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra A2a.	97

Figura 42 – Mapeamento elementar por EDS da amostra A2a na área 1 e Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A2a.	99
Figura 43 – Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A2a na área 1.	99
Figura 44 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A2a na área 1.....	100
Figura 45 – Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra A6a.....	101
Figura 46 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra A6a.....	101
Figura 47 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra A6a.....	101
Figura 48 - Mapeamento elementar por EDS da amostra A6a na área 2, mostrando os mapas Al, Si, Ca.	102
Figura 49 - Espectro EDS de análise pontual da amostra A6a na área 1.	102
Figura 50 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A4a inicial, área 1.....	103
Figura 51 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A4a inicial, área 1.....	103
Figura 52 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra C2a.....	104
Figura 53 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra C2a.....	104
Figura 54 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C2a.	104
Figura 55 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C2a.	105
Figura 56 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra C6a.....	106
Figura 57 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra C6a.....	106
Figura 58 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra C6a.....	106
Figura 59 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C6a.	107
Figura 60 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C6a.	107
Figura 61 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra F14.....	108
Figura 62 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F14.....	108
Figura 63 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra F14.....	108
Figura 64 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de foxing (Laboratório HERCULES); b) amostra F14.....	109
Figura 65 - Mapeamento elementar por EDS da amostra A6a, mostrando os mapas Al, Si, Mg.....	109
Figura 66 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F2a.	110
Figura 67 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F2a.	110
Figura 68 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F2a.....	110
Figura 69 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F2a.....	111

Figura 70 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F2a.....	111
Figura 71 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F2b.....	112
Figura 72 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F2b.....	112
Figura 73 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de foxing (Laboratório HERCULES; b) amostra F2b.....	112
Figura 74 - Mapeamento elementar por EDS e espectro EDS de uma análise pontual da amostra F2b área 1.	113
Figura 75 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F3b.....	114
Figura 76 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F3b.....	114
Figura 77 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra F3b.....	114
Figura 78 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de foxing (Laboratório HERCULES; b) amostra F3b.....	115
Figura 79 - Mapeamento elementar por EDS da amostra F3b, mostrando os mapas Ca..	115
Figura 80 - Mapeamento elementar por EDS da amostra F3b, mostrando os mapas Al, Si, Mg, Ca.....	116
Figura 81 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F4a.....	117
Figura 82 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra A4a	117
Figura 83 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra F4a.	117
Figura 84 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de foxing (Laboratório HERCULES; b) amostra F4a.....	118
Figura 85 - Mapeamento elementar por EDS e espectro EDS de uma análise pontual da amostra F4a.	118
Figura 86 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F4a.....	119
Figura 87 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F5a.....	120
Figura 88 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F5a.	120
Figura 89 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra F5a.	120
Figura 90 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de foxing (Laboratório HERCULES; b) amostra F5a.	121
Figura 91 - Mapeamento elementar por EDS da amostra F5a, mostrando os mapas Al, Si, Mg.	121
Figura 92 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F6a.....	122
Figura 93 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F6a.	122

Figura 94 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra F6a.	122
Figura 95 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de foxing (Laboratório HERCULES; b) amostra F6a.	123
Figura 96 - Mapeamento elementar por EDS da amostra F6a, mostrando os mapas Al, Si, Mg.....	123
Figura 97 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F6a.....	124
Figura 98 - Espectro EDS de análise pontual da amostra F6a.....	124
Figura 99 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a limpeza por via húmida (A14).....	125
Figura 100 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 3% (A2b).	125
Figura 101 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de KMnO ₄ aplicação pontual (A3a).	126
Figura 102 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de KMnO ₄ por imersão (A3b).	126
Figura 103 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% (A4a).....	127
Figura 104 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (A5a).....	127
Figura 105 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% gel (A6a).....	128
Figura 106 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 3% (A2b) e da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 3% envelhecida (A2b-env).....	128
Figura 107 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de KMnO ₄ por imersão (A3b) e da amostra com a aplicação de KMnO ₄ por imersão envelhecida (A3b-env).....	129
Figura 108 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% (A4a) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% envelhecida (A4a-env).	129
Figura 109 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (A5a) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel envelhecida (A5a-env).	130
Figura 110 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% gel (A6a) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% gel envelhecida (A6a-env).....	130

Figura 111 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a limpeza por via húmida (C14).....	131
Figura 112 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 5% (C2a).....	131
Figura 113 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 3% (C2b).	132
Figura 114 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de KMnO ₄ aplicação pontual (C3a).	132
Figura 115 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de KMnO ₄ por imersão (C3b).	133
Figura 116 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% (C4a).....	133
Figura 117 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (C5a).....	134
Figura 118 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% gel (C6a).....	134
Figura 119 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a limpeza por via húmida (F14).	135
Figura 120 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 5% (F2a).	135
Figura 121 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de H ₂ O ₂ a 3% (F2b).	136
Figura 122 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de KMnO ₄ aplicação pontual (F3a).	136
Figura 123 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de KMnO ₄ por imersão (F3b).....	137
Figura 124 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% (F4a).	137
Figura 125 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (F5a).	138
Figura 126 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de NaBH ₄ a 1% gel (F6a).	138

Figura 127 - Espectro de referência de metil hidroxietil celulose – Tylose MH300®. (OPUS spectrum database)	140
Figura 128 - Espectro de referência da calcite (OMNIC).	141
Figura 129 - Espectro de referência do carbonato de cálcio (OMNIC).....	142
Figura 130 - Espectro de referência da dolomite (OMNIC).....	143
Figura 131 - Espectro de referência da muscovite (OMNIC).	144
Figura 132 - Espectro de referência do talco (OMNIC).....	145
Figura 133 - Observada com microscópico ótico, ampliação de 25x: a) corrosão na tinta; b) depósitos da tinta ferrogálica.....	147
Figura 134 – a) Aplicação da tira na tinta ferrogálica; b) Colocação do melinex sobre a tira e exercer pressão durante 30 minutos.....	148
Figura 135 – a) Imersão da tira em água desionizada com auxílio de uma pinça; b) Remoção do excesso de água em papel filtro.....	148
Figura 136 - Fotografia com luz refletida da frente da peça "Licor de leite".....	151
Figura 137 - Fotografia com luz refletida do verso da peça "Licor de leite".	152
Figura 138 – a) Pormenor da frente da peça, sujidade superficial e vinco no canto da peça; b) Pormenor da frente da peça, sujidade superficial e pequena lacuna na zona inferior; c) pormenor da frente da peça, rasgão com vários vincos.....	153
Figura 139 - Pormenor do verso da peça, manchas de tonalidade escura. Pormenor do verso da peça, rasgões com vários vincos. Pormenor do verso da peça, rasgões com vários vincos.	153
Figura 140 – a) limpeza por via seca por trincha; b) limpeza por via seca por borracha em barra; c) limpeza por via seca por Smoke Sponge.....	154
Figura 141 – Antes e depois da reintegração cromática.....	155
Figura 142 - Acondicionamento da peça.....	155
Figura 143 – Frente da peça antes do tratamento.	156
Figura 144 – Verso da peça depois do tratamento.	156
Figura 145 – Frente e verso da peça nº MNMC22914; DA69	158
Figura 146 – a) pormenor da peça com luz visível; b) pormenor da peça com radiação UV.	159
Figura 147 – a) pormenor da peça antes do tratamento; b) pormenor da peça depois do tratamento Pormenor da peça depois do tratamento.....	160

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

Figura 148 – Frente e verso da peça MNMC2927.....	161
Figura 149 – a) pormenor antes da intervenção; b) pormenor depois do tratamento.....	163

Índice de tabelas

Tabela 1 – Organização de amostras tendo em conta o tratamento e o método utilizado. .	20
Tabela 2 - Amostra A, C e F antes e depois da limpeza por via húmida.	33
Tabela 3 - Registo fotográfico das amostras A antes e depois do tratamento e envelhecimento.....	36
Tabela 4 - Registo fotográfico das amostras C antes e depois do tratamento e envelhecimento.....	37
Tabela 5 - Registo fotográfico das amostras F antes e depois do tratamento e envelhecimento.	38
Tabela 6 – Registo fotográfico da superfície das amostras, através da microscopia ótica com ampliação 25 x, antes e depois do envelhecimento.....	39
Tabela 7 - Amostra B e D antes e depois da limpeza por via húmida.	41
Tabela 8 – Número de onda, atribuição e interpretação dos espectros de FTIR da amostra A1 com e sem foxing	63
Tabela 9 - Número de onda, atribuição e interpretação dos espectros de FTIR da amostra C1 com e sem foxing	65
Tabela 10 - Número de onda, atribuição e interpretação dos espectros de FTIR da amostra F1 com e sem foxing	67
Tabela 11 - Valores das coordenadas $L^*a^*b^*C^*h$ das amostras A.....	95
Tabela 12 - Valores das coordenadas $L^*a^*b^*C^*h$ das amostras C.....	95
Tabela 13 - Valores das coordenadas $L^*a^*b^*C^*h$ das amostras F.	96
Tabela 14 – Diagnóstico da coleção de manuscritos a tinta ferrogálica.	149
Tabela 15 - Diagnóstico da coleção de manuscritos a tinta ferrogálica.	150

Lista de abreviaturas e siglas

LJF – Laboratório José Figueiredo

UV – Ultravioleta

MO – Microscopia ótica

VP-SEM/EDS – Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios X em modo de pressão variável

FTIR – Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada

Parte I | Introdução

Desde 2008 têm vindo a ser desenvolvidos vários estudos sobre a ocorrência de manchas de *foxing* pelo Laboratório José de Figueiredo, em conjunto com o Centro de Física Atómica e o Laboratório HERCULES, que resultaram já em vários artigos (FIGUEIRA *et al.*, 2009; MANSO *et al.*, 2009; RELVAS *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2014; NUNES *et al.*, 2015; RELVAS *et al.*, 2015a). O presente trabalho surge no decorrer destes vários estudos relacionados com as manchas de *foxing*.

O *foxing* é um tipo de mancha que aparece muito frequentemente no papel, constituindo a sua remoção, na generalidade, um problema na conservação e restauro devido à falta de metodologias de tratamento deste tipo de manchas. Embora atualmente exista muita bibliografia referente às manchas de *foxing*, sobre a sua caracterização e origem, o mesmo não se verifica para a sua remoção. A bibliografia dedicada à remoção das manchas de *foxing* com branqueamentos ou com a aplicação de géis é reduzida (HOFMANN *et al.*, 1991; MALEŠIČ, KOJC e ŠELIH, 2008; SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014).

O estudo efetuado tem como objetivo principal testar a eficácia na remoção de manchas de *foxing* de vários tratamentos de conservação e restauro, desde os tradicionais branqueamentos à aplicação de géis, com intuito de experimentar métodos de aplicação menos invasivos. Pretende contribuir de alguma maneira para colmatar a falta de informação relativamente à remoção de manchas de *foxing*.

1. Papel e as suas patologias

O papel consiste principalmente em fibras de celulose ligadas entre si, sendo a celulose um polímero natural formado por cadeias lineares de D-glucose com ligações glucosídicas β -1,4 (PRONIEWICZ *et al.*, 2001). A degradação do papel é um processo de alterações físicas e químicas, condicionadas por fatores internos e externos, que afetam a estabilidade da celulose. Os fatores internos estão diretamente relacionados com a composição, com o tipo de papel, com o pH, com a encolagem, assim como com resíduos químicos e possíveis iões metálicos presentes. Os fatores externos são fatores físico-químicos e biológicos presentes no meio envolvente, como a temperatura, a humidade relativa, as radiações, a poluição atmosférica e os microrganismos (STRLIC e KOLAR,

2003; STRLIČ, KOLAR e LICHTBLAU, 2007). Todos estes processos são responsáveis pela degradação do papel e causam vários danos, nomeadamente estruturais, que enfraquecem o papel, provocando ondulações, distorções, que levam ao aparecimento de rasgões e lacunas. O processo de degradação pode também levar ao aparecimento de descolorações, linhas de maré, manchas (oxidação, fungos, entre outros) e manchas de *foxing*.

2. Foxing

O *foxing* é frequentemente descrito como pequenas manchas circulares e irregulares dispersas aleatoriamente na superfície do papel, variando em termos de tonalidade entre o castanho avermelhado e o castanho amarelado (ARDELEAN e MELNICIUC-PUICĂ, 2013; CHOI, 2007; GOLTZ *et al.*, 2010; MANSO *et al.*, 2009; MISSORI, RIGHINI e SELCI, 2004; RELVAS *et al.*, 2014; SEQUEIRA, CABRITA e MACEDO, 2012; ZOTTI, FERRONI e CALVINI, 2011). Estas manchas aparecem em diferentes tipos de papel datados entre o século XVI e XX (LIGTERINK, PORCK e SMIT, 1991; MANSO *et al.*, 2009). Rebrikova e Manturovskaya (2000) referem que as manchas de *foxing* são mais frequentemente encontradas em papel entre o final do século XVIII e início do século XX. Referem ainda que o papel com elevada concentração de lenhina, que tende para a rápida oxidação, não é favorável ao aparecimento de *foxing*.

O estudo e a origem por detrás do desenvolvimento deste tipo de descoloração, conhecida como *foxing*, tem sido alvo de constante investigação. Choi (2007), no seu artigo de revisão sobre o *foxing*, menciona a data de 1930 para o incremento de estudos sobre este tema. Bicchieri (2001) menciona que, apesar da investigação mais intensiva a partir de 1980, ainda não existem resultados conclusivos que expliquem os mecanismos de formação das manchas de *foxing*.

Desde os finais do século XX existem várias hipóteses que coabitam em estudos publicados relacionados com os mecanismos de formação do *foxing*. Existem autores que atribuem o seu desenvolvimento à presença de iões metálicos e outros que defendem que a sua origem se deve à atividade microbiológica. Para além destas duas causas defendidas pela grande maioria dos autores, Ligterink (1991), nos seus estudos, menciona uma outra perspetiva no estudo do *foxing*, atribuindo a origem das manchas a uma diferença de absorção da humidade no substrato do papel, que pode ter origem em vários fatores,

nomeadamente, na porosidade do papel, numa encolagem deficiente, em irregularidades como vincos ou impurezas, que favorecem a concentração local de humidade num longo espaço de tempo.

Um estudo recente sobre fotografias impressas em gelatina e prata com *foxing* sugere que a produção destas manchas depende do desenvolvimento de fungos e bactérias que produzem manchas localizadas na gelatina. Estas manchas são provenientes de materiais orgânicos depositados pelos fungos e bactérias, que durante o envelhecimento provocam uma reação química que confere uma tonalidade acastanhada às manchas (SCLOCCHI *et al.*, 2017).

Cain (1992) menciona a existência de dois tipos de *foxing*: “*bullseye*” e “*snowflakes*”. O primeiro, “*bullseye*”, caracteriza-se por manchas provavelmente provenientes da concentração de iões metálicos de ferro e cobre, normalmente de pequenas dimensões e redondas, com centro mais escuros e em volta um ou mais círculos de tonalidade castanha avermelhada. Observadas a radiação ultravioleta (UV), as manchas apresentam o centro escuro, sem fluorescência, e círculos em volta com fluorescência de tonalidade entre o amarelo e laranja. O segundo tipo de *foxing*, “*snowflakes*”, quando observado sob a radiação UV, apresenta fluorescência uniforme de tonalidade entre o branco e o amarelo claro. Estas manchas são normalmente maiores que as “*bullseye*”, de tonalidade clara, por vezes quase impercetíveis. Cain (1992) refere que estas manchas estão normalmente associadas à atividade fúngica.

Muitos autores propõem que a fluorescência observada sob incidência de radiação UV está relacionada com o processo incipiente de oxidação no desenvolvimento das manchas de *foxing* (BORUVKA, 2008; PEDERSOLI, LIGTERINK e PIETRO, 2000; PEDERSOLI, LIGTERINK e BOMMEL, 2001b; REBRIKOVA e MANTUROVSKAYA, 2000). Referem ainda que manchas de *foxing* pouco intensas ou mesmo não observáveis a luz visível apresentam fluorescência, quando observadas sob radiação UV. À medida que a mancha intensifica, a fluorescência vai diminuindo até não ser visível (PEDERSOLI e LIGTERINK, 2001a). Florian e Manning (2000) referem que as manchas de origem fúngica apresentam normalmente fluorescência de tonalidade amarela, proveniente dos aminoácidos presentes nas proteínas das estruturas fúngicas. Habitualmente, as áreas de fluorescência são referidas como maiores que as áreas com manchas observadas a luz visível. Em alguns casos é perceptível fluorescência em áreas onde não é possível observar manchas com a luz visível

(PEDERSOLI, LIGTERINK e BOMMEL, 2001b). Bicchieri (2001), que caracterizou diferentes manchas de *foxing* em diferentes papéis entre os XVI e XVIII, argumenta que as manchas mais intensas não apresentam fluorescência, enquanto que as manchas menos intensas apresentam fluorescência de tonalidade amarela clara. Num estudo onde as manchas de *foxing* são induzidas com várias soluções de iões de ferro em papéis modernos verificase que as manchas, quando observadas com radiação ultravioleta, apresentam fluorescência de tonalidade violeta escuro com um halo de tonalidade branca (BICCHIERI *et al.*, 2002).

Vários autores têm mencionado a presença de iões metálicos nas manchas de *foxing*, como ferro (BICCHIERI *et al.*, 2002, 2001; CAIN, 1992; GALLO e PASQUARIELLO, 1992; MANSO *et al.*, 2009; MODICA *et al.*, 2016; REBRIKOVA e MANTUROVSKAYA, 2000; TANG, 1978) e cobre (BICCHIERI *et al.*, 2001; DANIELS e MEEKS, 1994; REBRIKOVA e MANTUROVSKAYA, 2000; TANG, 1978), usando microscopia eletrónica de varrimento e espectrometria de raios X (SEM-EDS) e fluorescência de raios X (XRF). A contaminação do papel por iões metálicos é considerada resultante do processo de fabrico de papel (DANIELS e MEEKS, 1994). Cain (2012) refere que a oxidação da celulose é acelerada quando esta está em contato com iões metálicos de cobre ou ferro. Daniels e Meeks (1994) referem que, muito possivelmente, a presença de cobre está relacionada com o cloreto que acelera a corrosão do latão, presente nas máquinas de produção do papel, sendo a presença do cloreto oriunda de resíduos do branqueamento utilizado na produção do papel. Estes produtos desta corrosão migram para as fibras de celulose, provocando a degradação do papel, ou seja, as manchas de *foxing*. Por outro lado, existem estudos onde não são detetados iões metálicos de Fe ou Cu nas manchas de *foxing* (MANSO *et al.*, 2009; RELVAS *et al.*, 2014; NUNES *et al.*, 2015).

Em alguns estudos tem vindo a ser identificada a presença de acumulações de partículas de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio nas zonas de mancha de *foxing*, usando SEM/EDS e XRF (MANSO *et al.*, 2009; RELVAS *et al.*, 2014; NUNES *et al.*, 2015).

Várias publicações focam-se na presença de microrganismos nas manchas de *foxing* (FLORIAN, 1996; FLORIAN e MANNING, 1999; ARAI, 2000; FLORIAN, 2000; NOL, HENIS e KENNETH, 2001). Choi (2007) refere que a contaminação por fungos, como causa das manchas de *foxing*, tem sido mencionada desde 1917, enquanto Arai (1987) defende que esta contaminação é a principal causa das manchas de *foxing*. Existem vários géneros de fungos encontrados nas manchas de *foxing*, mas os principais são: *Aspergillus*,

Cladosporium e *Penicillium* (MESQUITA *et al.*, 2009; ZOTTI, FERRONI e CALVINI, 2008; MANENTE *et al.*, 2012), sendo o gênero *Aspergillus* o mais referido (ARAI, 1987; CORTE, FERRONI e SALVO, 2003; RAKOTONIRAINY, HEUDE e LAVÉDRINE, 2007; RAKOTONIRAINY e DUBAR, 2013; KARBOWSKA-BERENT, JARMIKO e CZUCZKO, 2014;). A tonalidade das manchas pode ter origem no próprio fungo, nos seus metabolismos ou nos produtos resultantes da reação entre os metabolismos do fungo e do papel (ARAI, MATSUMURA e MURAKITA, 1990; REBRIKOVA e MANTUROVSKAYA, 2000). Arai (1987, 1992) menciona ainda a presença de ácido málico e outros ácidos orgânicos, sacarídeos e aminoácidos nas manchas e refere que a origem dos ácidos orgânicos está relacionada com o processo de metabolização dos fungos, que surgem em volta das suas hifas e são depositados nas fibras de celulose. Os sacarídeos são considerados produtos de degradação da celulose e os aminoácidos são provenientes dos fungos.

A probabilidade de contaminação por fungos ser proveniente do processo de fabrico do papel é referida por alguns autores. Ligterink (1991) estuda as várias manchas de *foxing* existentes num livro e refere a possível proveniência das mesmas de contaminações provenientes do processo de fabrico do papel ou na produção do próprio livro. Florian e Manning (1996, 2000) referem, num estudo onde analisam um livro com manchas de *foxing*, que todas as páginas têm o mesmo tipo de manchas e que provavelmente têm o mesmo tipo de contaminação fúngica proveniente do processo de fabrico de papel. Acrescentam também que as manchas são uma característica intrínseca do livro, e não provocada pela contaminação do ar.

Arai (1990, 2000) refere que a cor das manchas de *foxing* pode ser devida a reação *Maillard*, que se caracteriza pela reação entre a glucose e aminoácidos que são provenientes dos produtos de degradação da celulose e da estrutura do fungo.

A oxidação das moléculas de celulose é uma característica comum nas manchas de *foxing*, Bicchieri (2001) refere que o *foxing* está relacionado com a forte oxidação da celulose. A oxidação da celulose é o resultado de uma reação entre a celulose e o oxigénio (REBRIKOVA e MANTUROVSKAYA, 2000). Bicchieri (2001) menciona que a presença de diferentes zonas com diferente capacidade de oxidação poderia ser explicada pela heterogeneidade intrínseca das cadeias da celulose no papel, que resulta em diferentes

capacidades de absorção de água, poluentes e impurezas introduzidas durante a produção do papel.

Ligterink (1991) refere que o *foxing* não aparece aleatoriamente, mas muitas vezes em zonas bem delimitadas. Defendem que as manchas aparecem em zonas com resíduos de encolagem em gelatina ou em lugares onde existem irregularidades no papel, como acumulações de fibras, dobras ou vincos. O autor refere que fatores como a humidade relativa, temperatura, porosidade e qualquer irregularidade no papel, influenciam a condensação e evaporação, desempenhando um papel importante no desenvolvimento de manchas, podendo funcionar com pontos de condensação.

3. Tratamentos de Conservação e Restauro

Apesar dos vários estudos realizados sobre as manchas de *foxing*, as alternativas existentes para a remoção são poucas. Os tratamentos realizados são a limpeza por via húmida e o branqueamento, não muito diferentes dos tratamentos utilizados para qualquer tipo de manchas ou outras descolorações. A limpeza por via húmida e subsequente desacidificação são os primeiros tratamentos utilizados para avaliar a necessidade de prosseguir com tratamentos mais invasivos. Normalmente, estes tratamentos, limpeza por via húmida e desacidificação, não são suficientes para a remoção das manchas, sendo necessário recorrer a agentes branqueadores.

3.1 Branqueamentos

O branqueamento é considerado um tratamento de restauro, um tratamento cosmético que apenas deve ser considerado como último recurso, quando os tratamentos, como limpeza por via húmida, não atenuam as manchas ou descoloração do papel (HOLST, 1954; HEY, 1977; BURGESS, 1988; ĎUROVLČ e ZELINGER, 1993; SMITH, 2012). O branqueamento na conservação e restauro do papel tem sido bastante discutido (ĎUROVLČ e ZELINGER, 1993), mas sobre a sua aplicação na prática não existem muitas referências (BRÜCKLE, 2009). Recentemente, Henniges e Potthast (2009) publicaram um estudo onde a prática do branqueamento é revista. A decisão da aplicação do branqueamento envolve a reflexão sobre o benefício estético, contra o efeito prejudicial nas propriedades do papel

(BRÜCKLE, 2009), embora tenha sido referido que um agente de branqueamento adequadamente escolhido pode aumentar a resistência contra o envelhecimento do papel (ĎUROVLČ e ZELINGER, 1993; DAVIES, 2012).

O branqueamento consiste na oxidação ou redução dos grupos carbonilo em grupos carboxilo, incolores, mais ácidos, mas solúveis ou em grupos hidroxilo mais estáveis (TÍMÁR-BALÁZSY, 1993). Os grupos carbonilo são moléculas orgânicas responsáveis pela produção de cor, através da absorção e emissão de radiação eletromagnética dentro do espectro visível. Estes grupos são compostos por duplas ligações que são alternadas com ligações covalentes simples e duplas entre os átomos de uma molécula (DAVIES, 2012). Quando a estrutura química de um grupo cromóforo é alterada, este grupo perde a capacidade de absorver a luz visível, que é o que acontece com o branqueamento (SMITH, 2012). No branqueamento são utilizados agentes oxidantes ou agentes redutores.

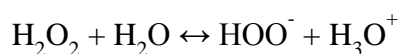
O branqueamento por oxidação funciona por reações de redução-oxidação, redox. As reações redox envolvem a transferência de eletrões, ou seja, a perda ou o ganho de eletrões. Os agentes oxidantes usados no branqueamento têm a capacidade de captar eletrões de outras moléculas e, conseqüentemente, reduzir o número de eletrões dessas moléculas, conseguindo quebrar ligações covalentes. Posto isto, os agentes oxidantes removem os eletrões que são responsáveis pela descoloração do papel. Assim, os grupos cromóforos, quando oxidados, podem perder as suas propriedades, ou seja, perdem a cor que provoca a descoloração e as manchas do papel (ĎUROVLČ e ZELINGER, 1993; DAVIES, 2012).

O branqueamento por redução atua de maneira diferente que os branqueamentos por oxidação. Os agentes redutores são capazes de doar eletrões, fazendo com que o sistema de duplas ligações seja interrompido, ficando reduzido a uma única ligação. Ao contrário dos agentes oxidantes que captam eletrões, é improvável que os agentes redutores quebrem as ligações covalentes entre os átomos e uma molécula da celulose (ĎUROVLČ e ZELINGER, 1993; DAVIES, 2012).

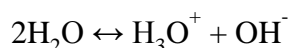
3.2.1 Peróxido de hidrogénio

O peróxido de hidrogénio utilizado no branqueamento do papel é um agente oxidante que tem a capacidade de oxidar os grupos carbonilos (cromóforos) em grupos carboxilo (incolores). A espécie responsável pelo branqueamento é o HOO^\cdot , sendo o

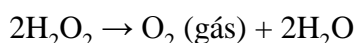
equilíbrio reversível que determina a concentração deste anião descrito pelo seguinte equilíbrio:



Por outro lado, o anião H_3O^+ também está em equilíbrio com OH^- , a partir da dissociação da água, como podemos ver pela seguinte fórmula:



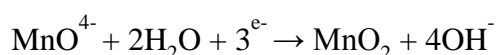
Portanto, qualquer aumento de OH^- implica a diminuição da concentração de H_3O^+ com conseqüente aumento da concentração de HOO^- , que é a espécie responsável pelo branqueamento. O branqueamento irá ocorrer mais rapidamente quanto mais alcalina for a solução de peróxido de hidrogénio, ou seja, a solução precisa de ser alcalina para o branqueamento ocorrer (CLEMENT, 1983). Contudo, a decomposição do peróxido de hidrogénio é fortemente catalisada em condições alcalinas e também na presença de vestígios de alguns metais e dos seus óxidos (SMITH, 2012). Esta decomposição do peróxido de hidrogénio torna-o instável, dando origem a oxigénio e água, e é descrita pelo seguinte equilíbrio:



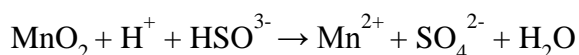
Esta decomposição é catalisada pela transição de iões de cobre, ferro ou manganês, sendo que os iões de cálcio e magnésio inibem a catalisação desses iões prejudiciais. Se o peróxido de hidrogénio se decompuser em oxigénio e água, são criadas microbolhas na estrutura do papel, alterando irreversivelmente a aparência superficial do papel. Este problema não ocorre em todos os tipos de papel, nem de forma uniforme, mas há sempre que ter em consideração essa probabilidade (CLEMENT, 1983). Vários autores mencionam que efetuar uma limpeza por via húmida com adição de agentes alcalinos como hidróxido de cálcio ou de magnésio, antes do branqueamento, pode reduzir significativamente os danos causados pelo peróxido de hidrogénio (HEY, 1977; KEYES, 1982, 1987; Clement, 1983; BURGESS, 1988; LIÉNARDY e DAMME, 1988, 1989; HOFMANN *et al.*, 1991; BURGESS, REYDEN e KEYES, 1994; BAKER, 1993; ĎUROVLČ e ZELINGER, 1993; SUESS, 2009; SMITH, 2012).

3.2.2 Permanganato de potássio

O permanganato de potássio é considerado um forte agente oxidante, que, quando em contacto com a água, cria uma solução roxa, impedindo o controlo visual do procedimento. Este branqueamento consiste em imergir o papel numa solução de permanganato de sódio por um determinado período de tempo. Como resultado do branqueamento, é formada uma reação de dióxido de manganês que fica depositada na superfície do papel (HOFMANN *et al.*, 1991):



O papel, depois de retirado da solução branqueadora, fica com uma tonalidade castanha clara e só é possível avaliar o efeito do branqueamento depois de converter o dióxido de manganês num sal solúvel de manganês II (HOFMANN *et al.*, 1991):



O branqueamento com permanganato de potássio é, desde há muito, considerado perigoso para o papel devido aos vestígios de manganês que permanecem no mesmo. O facto de não ser possível controlar visualmente, faz também com que muitos especialistas ligados à conservação e restauro do papel não concordem com este branqueamento, não o considerando um método aceitável para o branqueamento do papel em alguns estudos (HEY, 1977; KRUTH, 1989; LIENARDY e DAMME, 1988, 1989; BURGESS, REYDEN e KEYES, 1994; ZERVOS e ALEXOPOULOU, 2015)

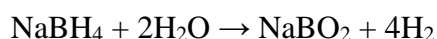
Hoffmann (1991) conclui no seu estudo, onde compara vários branqueamentos (peróxido de hidrogénio, borohidreto de sódio, solar, hipoclorito de cálcio e permanganato de potássio), que o permanganato de potássio apresenta piores resultados no que diz respeito à estabilidade da cor após envelhecimento e maior impacto quando observada com SEM. Este branqueamento é um dos menos usados, não sendo incluído em alguns estudos dedicados ao branqueamento de papel (HEY, 1977; BURGESS e HANLAN, 1979; BURGESS, 1982, 1980, 1988; BAKER, 1993; SMITH, 2012)

Apesar da sua má reputação, existem alguns autores que referem e incluem este branqueamento nos seus estudos relacionados com o tema (HOFFMANN, REYDEN e BAKER, 1991; MALEŠIČ, KOJC e ŠELIH, 2008; HENNIGES e POTTHAST, 2000). Num estudo, onde vários métodos de branqueamento são comparados, Henniges e Potthast (2009)

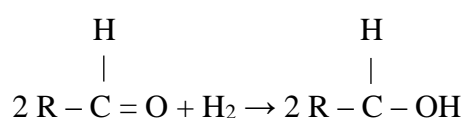
referem que todos os branqueamentos por oxidação estudados (hipoclorito de cálcio, peróxido de hidrogénio e permanganato de potássio) podem causar degradação na celulose, não existindo diferenças significativas entre eles. Numa publicação recente, Strebel (2012) refere este branqueamento como um método aceitável, especialmente para remover manchas de forte descoloração, demonstrando-o com os bons resultados da sua intervenção numa gravura do século XVIII colorida com aguarela.

3.2.3 Borohidreto de sódio

O borohidreto de sódio é um agente redutor, utilizado no branqueamento de papel. Sendo um agente redutor, o borohidreto tem a capacidade de reduzir os grupos carbonilo presentes na celulose em grupos álcoois (HEY, 1977; SMITH, 2012). Esta formação de grupos funcionais de álcool retarda a reversão da cor depois do branqueamento e pode melhorar a estabilidade química das fibras do papel. Smith explica que as espécies carbonilo são reduzidas segundo a seguinte expressão (SMITH, 2012):



Quando o borohidreto se decompõe é libertado gás de hidrogénio que pode provocar danos ao papel, sendo esta decomposição agravada por ácidos e transição de iões metálicos. A ação mecânica do gás de hidrogénio é descrita pela seguinte equação (SMITH, 2012):



As “bolhas” de gás produzidas nesta reação provocam alterações na superfície do papel, dando uma textura esponjosa ao mesmo (HEY, 1977; HOFMANN *et al.*, 1991). Os autores Tang, Lienardy e Van Damme referem nos respetivos estudos que um banho alcalino com solução de hidróxido de cálcio depois do branqueamento aumenta a estabilidade das fibras do papel (TANG, 1986; LIENARDY e DAMME, 1988).

O branqueamento com borohidreto de sódio é considerado por muitos autores um dos melhores no que concerne a estabilidade da celulose (HEY, 1977; BURGESS, 1990; HOFFMANN, REYDEN e BAKER, 1991; LEHTARU e ILOMETS, 1997). Hofmann refere

que o borohidreto poderá melhorar a estabilidade química das fibras do papel pela remoção de grupos carbonilo (HOFMANN *et al.*, 1991).

3.3 Tratamentos com géis

A introdução dos géis começou com Richard Wolbers e Chirs Stravroudis, dedicando-se inicialmente à conservação e restauro de pintura. Os mesmos introduziram géis que permitiam mais opções para adaptar soluções de limpeza e restringir a penetração indesejada em materiais porosos. Começaram a ser utilizados polímeros naturais ou sintéticos como *Xanthan*, *Pemulen*, *Carbopol*, entre outros. Mais recentemente, começaram a ser introduzidos géis rígidos provenientes de polissacáridos, como Agar-agar, Agarose e *Gellan*, e a serem aplicados na conservação e restauro de papel em *workshops* realizados por Richard Wolbers. (ANGELOVA *et al.*, 2017).

3.3.1 Agarose

A agarose é um polissacarídeo que consiste em cadeias repetidas de unidades alternadas β -1,3 ligado D-galactose e α -1,4 ligado 3,6-anidro- α L-galactose (NORMAND *et al.*, 2000; DYKE, 2004; WARDA *et al.*, 2007). Este produto gelificante é separado do agar, também conhecido por agar-agar, que é extraído de algas marinhas vermelhas. O agar é composto por agarose e agarpectina. A agarose é um polissacarídeo com fortes capacidades gelificantes e a agarpectina um polissacarídeo sulfatado não gelificante. Warda (2007) não recomenda o uso de agar-agar como emplastro devido à presença da agarpectina, mencionando que a agarpectina iria possivelmente migrar para o papel e provocar descoloração no mesmo ao longo do tempo.

Na conservação e restauro de papel, a agarose tem vindo a ser estudada e utilizada como emplastro ou aplicada diretamente na superfície do papel. Tem vindo a ser aplicada em combinação com enzimas (DYKE, 2004) e também combinada com quelantes e enzimas, para remoção de manchas de *foxing* (SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014). Sem aditivos, a agarose tem sido mencionada para a remoção de adesivos sensíveis à humidade (STIBER e O'LOUGHLIN, 1992) e também para a limpeza do papel nos cursos desenvolvidos por Wolbers: "*New methods for paper bathing and stain removal*". Burgess (1998) propõe o uso da agarose combinada com agentes branqueadores para branqueamento de papel. Num estudo onde compara agentes gelificantes aplicados no papel depois do

envelhecimento artificial (agarose, carbopol e laponite), Warda (2007) conclui que a agarose não contribui para a descoloração do papel, sendo considerado o emplastro adequado para o tratamento de peças em papel. No seu estudo, Dyke (2004) mostra os bons resultados na remoção de resíduos de adesivos presentes na peça com a utilização de gel de agarose a 1,2% combinado com enzimas. Dyke (2004) refere ainda que existem várias vantagens para a utilização da agarose, tais como o facto de a transparência do gel permitir visibilidade para o substrato onde é aplicado, as ações mecânicas e físicas são mínimas e a concentração do gel poder variar, consoante a quantidade de humidade pretendida. O uso de agarose, combinada com quelante e enzima, foi alvo de estudo, mostrando que este método reduz as manchas de *foxing* (SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014).

3.3.2 Quelantes

A presença de iões metálicos, como Fe e Cu, causam a oxidação da celulose, resultando em manchas de ferrugem ou mesmo *foxing*. O uso de quelantes na conservação e restauro tem sido referido e frequentemente usado para a remoção de manchas de origem metálica, como manchas de ferrugem (BURGESS, 1991; LEHTARU e ILOMETS, 1997; SURYAWANSHI e BISARIA, 2005; ARDELEAN e MELNICIUC-PUICĂ, 2013). Os quelantes são compostos orgânicos capazes de complexar iões metálicos, evitando as reações químicas dos mesmos (BURGESS, 1991; LEHTARU e ILOMETS, 1997; SURYAWANSHI e BISARIA, 2005).

3.3.2.1 Tiron

O Tiron é um quelante, quimicamente conhecido como ácido 4,5-dihidroxi-1,3-benzenossulfónico, um composto cristalino incolor, estável e solúvel em água. É um potente quelante de ferro (III) e de outros catiões trivalentes (JÚNIOR, 1999). Este quelante tem capacidade de complexar iões de ferro (Fe). O ferro, quando é oxidado, transforma-se em hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})^3$), ou seja, ferrugem. Tiron tem a capacidade de complexar este hidróxido (OZUTSUMI, UCHIMA e KAWASHIM, 1990; TAIWO, 2008; PAUL *et al.*, 2011).

3.3.3 Enzimas

Na conservação e restauro de papel, as enzimas têm vindo a ser referidas para a remoção de adesivos proteicos envelhecidos (REYDEN, 1992). Mais recentemente, Dyke

(2004) publica um estudo onde avalia a eficácia de várias enzimas para a remoção de adesivos proteicos, mostrando resultados positivos na eficácia dos tratamentos testados com a aplicação de enzimas. A prática do uso de enzimas, combinada com géis rígidos (Agarose e Gellan), também tem sido mencionada para a remoção de adesivos (DYKE, 2004; IANNUCELLI e SOTGIU, 2010). O uso de enzimas para a redução ou remoção das manchas causadas por fungos tem sido mencionada e sugerida, mas a bibliografia que refira a sua aplicação ou que a investigue é escassa (FLORIAN, 1993; BERTALAN *et al.*, 2017). Mico (2009) publica um estudo sobre a aplicação de enzimas para a remoção de manchas de fungos. Como já mencionado, o uso de enzimas, combinadas com quelante e integradas numa componente gelificante, a agarose, foi recentemente referenciada como uma nova alternativa para a remoção de manchas de *foxing* (SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014).

3.3.3.1 Lisozima

A lisozima é uma cadeia única de polipeptídeos de 129 aminoácidos reticulados com quatro pontes de dissulfureto, conhecida como uma proteína antibacteriana, uma enzima natural presente em vários fluidos biológicos, como lágrimas, saliva, secreções animais, clara do ovo, entre outros. Esta enzima é muito utilizada pela indústria alimentar, na medicina e indústria farmacêutica. A enzima catalisa a hidrólise de polissacarídeos presentes nas estruturas das paredes celulares das bactérias, ou seja, destrói os componentes polissacarídeos das mesmas (KIRBY, 2001; SWAMINATHAN *et al.*, 2011; THAMMASIRIRAK *et al.*, 2010).

4. Envelhecimento artificial acelerado

O envelhecimento artificial é uma metodologia muito utilizado nos estudos relacionados com a conservação e restauro do papel, para tentar prever o comportamento do papel e também em que medida algum tipo de tratamento afetaria o mesmo (AREA e CHERADAME, 2011). Muitas vezes, materiais novos são introduzidos nos tratamentos de conservação e restauro, existindo a necessidade de obter mais informações sobre a permanência dos mesmos no papel, sobre os efeitos a longo prazo e os seus mecanismos específicos no processo de degradação (PORCK, 2000).

No envelhecimento artificial, o material é exposto a condições mais agressivas em termos de temperatura e humidade relativa, durante um certo período de tempo, numa câmara climatizada. Posteriormente, o processo de envelhecimento artificial vai fornecer dados que são, depois, comparados com o material antes de realizado este processo de envelhecimento (PORCK, 2000). Porck refere que o papel é submetido a uma série de processos de deterioração, sendo a reação mais comum a degradação através da hidrólise das moléculas de celulose, seguindo-se o processo de oxidação da celulose induzido pela presença de oxigénio. O último mecanismo referido pelo autor, o processo de degradação térmica, diz respeito à quebra de ligações químicas, consequência dos movimentos dependentes da temperatura das moléculas de celulose e dos seus átomos (PORCK, 2000).

A literatura referente à conservação e restauro do papel mostra uma grande variedade de métodos de envelhecimento artificial (PORCK, 2000; AREA e CHERADAME, 2011), principalmente baseados em várias normas publicadas por instituições internacionais que se dedicam à realização destes documentos, tais como, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), *International Standards Organization* (ISO), *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Segundo Zervos, a primeira norma estabelecida relativamente ao envelhecimento do papel foi a TAPPI T 453, que ainda hoje persiste e consiste na utilização apenas de temperatura, 105°C (ZERVOS, 2010).

A *International Standards Organization* (ISO), publicou várias normas para o envelhecimento do papel, quer recorrendo apenas à temperatura, como recorrendo à temperatura e humidade relativa.

Uma nova norma, ASTM D 6819-02, desenvolvida pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), especifica o uso de tubos selados a uma temperatura de 100°C por 120h, sendo necessário o pré-acondicionamento das amostras antes de selar os tubos e especificar a quantidade de papel a colocar, tendo em conta o volume do tubo. A mesma instituição propõe outras duas normas, uma por envelhecimento artificial com elevados fluxos de luz, ASTM D 6789-02 e outro por exposição de gás poluente atmosférico, ASTM D 6833-02.

5. Caracterização analítica

5.1 Identificação das fibras

A identificação das fibras do papel é fundamental para a sua datação e determinação da proveniência, sendo essencial para a eleição dos métodos utilizados para a conservação e restauro dos documentos gráficos. A identificação das fibras é um método destrutivo que envolve a recolha de uma amostra do papel e conseqüente visualização a uma ampliação igual ou superior a 100x para estudar a morfologia da fibra (HENRY, WALTER e AL., 1994). A preparação da amostra é feita colocando a amostra numa lâmina, sendo separadas as fibras para melhorar a sua observação e conseqüente identificação. Em seguida, as fibras são coradas com um corante que ajuda na identificação. Este corante mostra as peculiaridades morfológicas que poderiam escapar por observação direta (ZERVOS e MOROPOULOU, 2006).

Existem vários reagentes propostos para a análise das fibras, sendo os mais utilizados os reagentes Herzberg e Lofton-Merrit (HORTAL, 1993). O corante Herzberg faz a distinção entre as pastas químicas, mecânicas ou de trapo (algodão, linho, etc). O corante Lofton-Merrit apenas tinge as pastas que contêm lenhina e as cores resultantes dependem da quantidade de lenhina presente, confirmando os resultados obtidos com o corante Herzberg (HORTAL, 1993).

5.2 Registo fotográfico

O registo fotográfico é uma técnica fundamental para documentar os aspetos visuais, auxiliando na documentação de características morfológicas. A fotografia pode ser obtida através de diferentes tipos de iluminação, como refletida, transmitida, ultravioleta (UV), entre outras. A fotografia com recurso a iluminação refletida fornece-nos informação obtida com a radiação visível. Com o recurso a iluminação transmitida, é-nos permitido observar a matéria à transparência. A fotografia com recurso a iluminação ultravioleta regista a fluorescência gerada pela radiação ultravioleta que incide no papel. A fluorescência de ultravioleta ocorre quando um material absorve radiação e emite com maior comprimento de onda (STUART, 2007). Este método permite obter informações que não são perceptíveis com luz visível.

Na grande maioria da literatura relacionada com a conservação e restauro, o registo fotográfico é realizado, quer para estudos relacionados com as manchas de *foxing*, quer para a sua caracterização (BICCHIERI *et al.*, 2002; BORUVKA, 2008; MANSO *et al.*, 2009; KRSTIĆ e SCHAUPERL, 2013; NUNES *et al.*, 2015). A fotografia com recurso a iluminação UV é considerada uma ferramenta essencial para a caracterização das manchas de *foxing* (PEDERSOLI, LIGTERINK e PIETRO, 2000; REBRIKOVA e MANTUROVSKAYA, 2000; PEDERSOLI, LIGTERINK e BOMMEL, 2001b; BORUVKA, 2008).

5.3 Microscopia Ótica

A microscopia ótica (MO) é uma técnica muito utilizada para a caracterização de diversos materiais presentes no património cultural, tais como minerais, metais, cerâmica, fibras, pinturas, entre outros. Esta técnica permite a ampliação de objetos de pequenas dimensões e fornecer informação sobre a estrutura e morfologia do material analisado, envolvendo a interação da luz com a amostra (Stuart, 2007). A MO permite a aquisição de informação que não é possível obter pela simples observação a olho nu. No que concerne o papel, a microscopia ótica é uma ferramenta imprescindível para identificação de fibras, mas também para observar a textura do papel e as possíveis alterações ocorridas durante os tratamentos de conservação e restauro.

5.4 Análise colorimétrica

A colorimetria refere-se à ciência e tecnologia usadas para quantificar e descrever as perceções humanas da cor. As bases da colorimetria foram estabelecidas em 1931 pela Commission International d'Eclairage (CIE), que criou os primeiros modelos da cor. Os modelos CIE Lab e CIE Luv foram apresentados pelo mesmo órgão, em 1976. O modelo CIE Lab é composto pelas coordenadas L^* a^* b^* C^* e h . Os valores correspondentes à coordenada L^* entre 0 e 100 representam o preto e branco, respetivamente. A coordenada a^* representa a cor na escala de vermelho-verde, sendo os valores positivos vermelho e negativos o verde. A coordenada b^* corresponde à escala de cor amarelo-azul, sendo os

valores positivos correspondentes ao amarelo e os negativos ao azul (OHNO, 2000; LUO, 2006; SOTO-MARTÍN, 2014).

5.5 Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios X em modo de pressão variável (VP-SEM/EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica que permite obter imagens da superfície da amostra com grande ampliação e detalhe, sendo um método claramente adequado para analisar áreas muito pequenas. As imagens resultantes deste método têm uma aparência tridimensional devido à sua grande ampliação, podendo ampliar até 1 000 000 x. A microscopia eletrónica de varrimento pode ser combinada com microanálise de raios X (EDS) para realizar análise elementar de amostras de pequenas dimensões (STUART, 2007; LENG, 2008).

Esta técnica permite uma análise qualitativa da degradação do papel, assim como a caracterização morfológica das fibras, identificação de constituintes do papel como cargas e também serve para comparação de alterações físicas no papel (CASTRO *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2010; MANSO *et al.*, 2011). Esta técnica também tem sido amplamente utilizada para a caracterização morfológica de manchas de *foxing* no papel, existindo vários estudos que mencionam a sua utilização (FLORIAN e MANNING, 2000; KRSTIĆ e SCHAUPERL, 2013; RELVAS *et al.*, 2014, 2015a; NUNES *et al.*, 2015; RAKOTONIRAINY, BÉNAUD e VILMONT, 2015; MODICA *et al.*, 2016). A utilização desta técnica para as observações de alterações morfológicas do papel depois de realizados tratamentos para a remoção de manchas de *foxing* é referida num estudo onde são comparados vários branqueamentos (HOFFMANN, REYDEN e BAKER, 1991).

5.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FT-IR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica utilizada para a caracterização de compostos e baseia-se na interação da radiação infravermelha com a matéria, causando a vibração dos átomos na molécula. A obtenção de um espectro de infravermelho é feita pela incidência da radiação infravermelha na amostra, determinando a fração da radiação

incidente absorvida por uma determinada energia. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente a parte do espectro eletromagnético situada entre 4000 e 375 cm^{-1} , entre a região visível e as micro-ondas (STUART, 2007).

Esta técnica é muito utilizada para determinar a composição do papel, para estudar a degradação do papel envelhecido (SISTACH, 1997; ALI *et al.*, 2001; PRONIEWICZ *et al.*, 2001; SOARES *et al.*, 2001) e para o estudo da influência de íons de ferro e cobre no papel envelhecido (CALVINI e GORASSINI, 2002). O estudo e caracterização das manchas de *foxing* também têm sido objeto de estudo com auxílio do FTIR-ATR (CHOISY *et al.*, 1997; ZOTTI, FERRONI e CALVINI, 2008, 2011; BRANDT *et al.*, 2009; MANSO *et al.*, 2009; RAKOTONIRAINY, BÉNAUD e VILMONT, 2015).

Parte II | Metodologia

1. Amostragem

Para o presente estudo foram selecionados cinco tipos de papéis (A, B, C, D e F) (figura 1). Quatro destes papéis (A-D) pertencem a um livro do século XX e o último papel (F) pertence a uma reprodução por impressão de um manuscrito do século XIX. Do livro foram recolhidos quatro conjuntos de amostras (A-D) das distintas partes do livro com diferentes tipos de *foxing*. As amostras pertencentes ao grupo A foram recolhidas do verso da capa, as amostras do grupo B da página 65, as amostras do grupo C da folha de rosto e as amostras D da página 75.

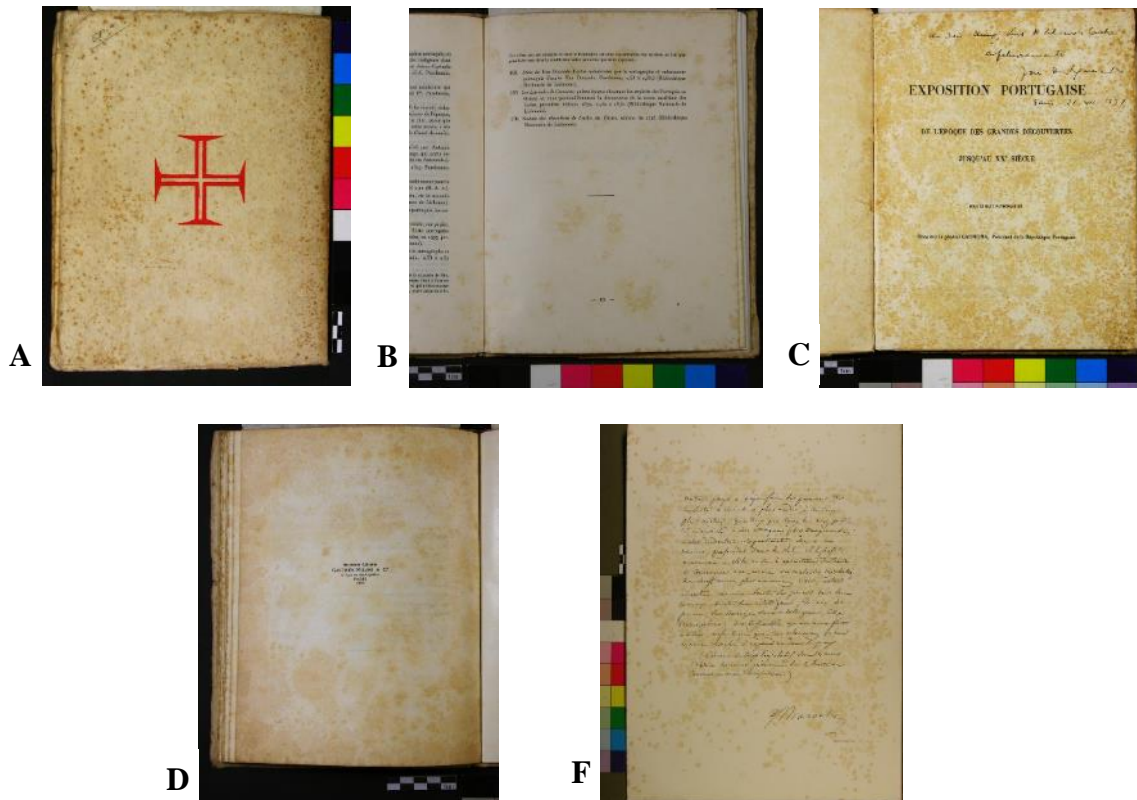


Figura 1 - Registo fotográfico dos vários papéis onde foram recolhidas as amostras (A, B, C, D e F).
(Francisca Figueira-LJF)

Com o desenvolver do trabalho, estes papéis foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo é constituído pelas amostras dos papéis A, C e F, que foram selecionadas para a aplicação dos branqueamentos e outros tratamentos. O segundo grupo é constituído pelas amostras dos papéis B e D, nas quais não foram realizados tratamentos, pois a limpeza por via húmida mostrou-se suficiente para remover as manchas de *foxing*.

Cada amostra está identificada com uma letra maiúscula, um número e uma letra minúscula, pela respetiva ordem (figura 2). A primeira letra (maiúscula) identifica a origem do papel, o número identifica o tratamento utilizado para a remoção das manchas de *foxing*, a última letra identifica as alterações feitas com a utilização do mesmo tratamento, visto que alguns produtos foram utilizados em distintas amostras com concentrações diferentes e métodos diferentes. Nos casos das amostras sem tratamento e das amostras com a limpeza por via húmida, a identificação é feita apenas com uma letra e com um número (tabela 1). A amostra sem tratamento é identificada com número 1 e a amostra apenas com a limpeza com o número 14.

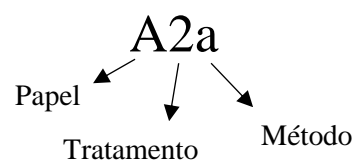


Figura 2 - Esquema explicativo de organização de amostra.

Tabela 1 – Organização de amostras tendo em conta o tratamento e o método utilizado.

Amostra	Tratamento	Método
2a	Peróxido de hidrogénio (H ₂ O ₂)	H ₂ O ₂ a 5%
2b		H ₂ O ₂ a 3%
3a	Permanganato de potássio (KM _n O ₄)	Aplicação pontual
3b		Aplicação pontual + imersão
4a	Borohidreto de sódio (NaBH ₄)	NaBH ₄ a 1%
5a	Gel, enzima e quelante	Gel a 2%, enzima a 1% e quelante a 0,5%
6a	Gel e borohidreto de sódio (NaBH ₄)	Gel a 2% e NaBH ₄ a 1%

Cada tratamento foi realizado em duas amostras de cada um dos papéis A, C e F com o intuito de analisar uma e realizar o envelhecimento artificial na outra. Para as amostras envelhecidas a designação é a mesma, acrescentando-se “-env”, ficando, por exemplo A2a-env.

Deste modo, foram recolhidas inicialmente sete amostras de cada papel (A, C e F) para serem submetidas aos tratamentos descritos na tabela 1. Após a realização de todos os tratamentos, e tendo verificado que um dos tratamentos não se mostrou eficaz na remoção das manchas de *foxing*, foram recolhidas mais seis amostras para repetir os mesmos tratamentos e realizar o envelhecimento. Contudo a amostra sem tratamento e a amostra com

limpeza, originaram um total de 15 amostras para cada um dos papéis A, C e F. Todas as amostras foram recolhidas com as dimensões 3x2 cm².

Os papéis de onde foram recolhidas as amostras não têm valor histórico, tendo sido adquiridos para fins experimentais.

2. Tratamentos de Conservação e Restauro

Um dos objetivos principais da realização do presente estudo é a aplicação de diferentes tratamentos para avaliar a sua eficácia na remoção de manchas de *foxing*. Para cumprir os objetivos, foram assim realizados branqueamentos e tratamentos com géis. Todos os tratamentos utilizados foram escolhidos com o intuito de avaliar uma aplicação menos invasiva para a remoção das manchas de *foxing*, com a aplicação pontual e o recurso a géis.

2.1. Limpeza, neutralização e desacidificação

Antes de realizar qualquer tratamento, é necessário efetuar a limpeza que tem por objetivo remover ou reduzir os produtos solúveis, resultantes da oxidação e hidrólise do papel. Deste modo, as amostras foram sujeitas a um banho de água e álcool a 1:1. Em seguida foram imersas em água destilada durante 2 horas, mudando a água de 30 em 30 minutos e por fim a desacidificação com uma solução de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) com um pH 8 durante 30 minutos (HEY, 1977; BURGESS, 1988; HOFMANN *et al.*, 1991). A desacidificação é um tratamento realizado depois da limpeza por via húmida, com objetivo de incrementar a solubilidade de compostos orgânicos e neutralizar alguns grupos carboxilo, presentes na celulose, e remover conteúdo ácido existente no papel (HEY, 1979). Os agentes alcalinos recomendados na literatura são o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ e o bicarbonato de magnésio Mg(HCO₃)₂, sendo o hidróxido de cálcio o agente com melhores resultados (HEY, 1979). Clement (1983) refere também que a desacidificação reduz a probabilidade de aparecimento de micro bolhas na estrutura do papel, quando realizado o branqueamento com peróxido de hidrogénio. A desacidificação antes da realização do branqueamento é aconselhada por vários autores e mencionada em estudos relacionados com

o branqueamento (LIENARDY e DAMME, 1988; HOFMANN *et al.*, 1991; BAKER, 1993; MALEŠIČ, KOJC e ŠELIH, 2008; HENNIGES e POTTHAST, 2009; SMITH, 2012).

2.2. Branqueamentos

Os branqueamentos foram escolhidos com o intuito de evitar imergir a amostra na solução branqueadora, adotando uma solução menos invasiva para o papel com a aplicação pontual. Assim, como referido na literatura relacionada com o tema (BURGESS, 1990; HOFMANN *et al.*, 1991; BAKER, 1993; HENNIGES and POTTHAST, 2009), as soluções de branqueamento mencionadas abaixo foram aplicadas com um pincel fino no centro das manchas, na mesa de sucção. O tratamento com permanganato de potássio (3b) foi uma exceção, optando-se por aplicar ambos os métodos para obter um termo comparativo.

2.2.1. Peróxido de hidrogénio

Normalmente, para branqueamento do papel com peróxido de hidrogénio é recomendada a utilização de uma solução entre os 0,5% e os 3% (BURGESS, 1980, 1988; CLEMENT, 1983; NIEHUS *et al.*, 2012; SMITH, 2012). Para remoção de manchas de *foxing* são sugeridas concentrações mais elevadas (3-15%), tendo em conta se a mancha é mais escura ou mais clara (HOFMANN *et al.*, 1991).

Com o intuito de comparar a concentração frequentemente utilizada, de 3 %, com uma mais elevada como sugerido na bibliografia (HOFMANN *et al.*, 1991), a solução de peróxido de hidrogénio foi utilizada em duas concentrações diferentes: a 5% (2a) e 3% (2b). Em ambas as soluções foi ajustado o pH para 9 com hidróxido de amónio (BURGESS, 1988; HOFMANN *et al.*, 1991). Para evitar possíveis aureolas, foi aplicada uma solução de peróxido de hidrogénio com etanol (3:1) a 0,9%, em todas as amostras. Em seguida, as amostras foram imersas numa solução de tiosulfato de sódio a 2% por 30 minutos.

Para as manchas mais intensas (A e F) a solução foi aplicada durante 30 minutos e para manchas menos intensas (C), 15 minutos de aplicação mostraram-se suficientes.

2.2.2. Permanganato de potássio

Com o propósito de comparar a aplicação pontual deste branqueamento com a aplicação por imersão, foram adoptados dois métodos para este branqueamento (HOFMANN *et al.*, 1991):

No primeiro método (3a) começou-se por aplicar a solução de permanganato de potássio a 0,5% pH 8, com um pincel fino no centro da mancha para evitar aureolas. Imediatamente a seguir, com uma tolerância máxima de 30 segundos, foi aplicado metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) a 1% pH 5 na mancha para parar a ação do branqueamento. Este procedimento, para as amostras com manchas mais intensas (A e F), foi realizado três vezes e para as amostras com manchas menos intensas (C) apenas duas vezes.

Para o segundo método (3b), foram realizados todos os passos descritos no primeiro método (3a) e só depois as amostras foram imersas numa solução de permanganato de potássio a 0,1% pH 8, durante 30 segundos. Em seguida, as amostras foram colocadas entre mata-borrões de um dia para o outro e no dia seguinte foram imersas numa solução de metabissulfito de potássio a 1% durante 30 minutos.

2.2.3. Borohidreto de sódio

O branqueamento com borohidreto de sódio é considerado por muitos autores um dos melhores no que concerne a estabilidade da celulose, que poderá melhorar a estabilidade química das fibras do papel pela remoção de grupos carbonilo (HEY, 1977; BURGESS, 1990; HOFFMANN, REYDEN e BAKER, 1991; LEHTARU e ILOMETS, 1997).

Para o branqueamento com borohidreto de sódio (4a) foi utilizada uma solução de 1% de borohidreto de sódio, pH entre 9 e 10 (HENNIGES e POTTHAST, 2009). Este procedimento foi realizado na mesa de sucção para as amostras A e F com manchas mais intensas a solução foi aplicada durante 30 minutos, ao passo que para a amostra C com manchas menos intensas, apenas durante 15 minutos.

2.3. Tratamentos com géis

2.3.1. Enzima-quelante-gel

Para além do branqueamento, têm vindo a ser estudados outros tratamentos com a utilização de componentes gelificantes como a agarose combinada com quelante e enzima (SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014). Este tratamento irá combater quer a origem biológica com a utilização de enzima, quer a origem metálica, com a utilização do quelante (SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014). Para este tratamento foi utilizada a agarose a 2%, o quelante TIRON a 0,5% e a enzima a 1%, lisozima de ovo de galinha.

Para preparar o gel com a enzima e o quelante, primeiro foi misturada a agarose, o quelante (TIRON), ácido cítrico, água destilada e adicionou-se hidróxido de cálcio para obter um pH 7. De seguida aqueceu-se a agarose até que a mistura ficasse translúcida. Deixou-se arrefecer o gel, não deixando que gelificasse e adicionou-se a enzima. Por fim, colocou-se a solução num recipiente para que esta gelificasse. Preparado o gel com uma altura de cerca de 3 mm, colocou-se nas amostras durante 120 minutos, pois foi tempo que mostrou melhores resultados na remoção das manchas (SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014).

2.3.2. Borohidreto-gel

O tratamento borohidreto-gel foi realizado com o intuito de experimentar a introdução de um agente branqueador numa componente gelificante. Atualmente não existe literatura que mencione este tratamento, apenas a sugestão do mesmo (BURGESS, 1988). Neste tratamento foi utilizada a agarose com componente gelificante e borohidreto de sódio como agente branqueador. A escolha de um agente redutor deve-se ao facto de que os agentes oxidantes muito provavelmente iriam reagir oxidando a agarose.

Para o tratamento, foi utilizada a agarose a 2% e o borohidreto a 1%. O procedimento de preparação do gel foi semelhante ao procedimento descrito no ponto anterior. A agarose foi aquecida até que a mistura ficasse translúcida. Deixou-se arrefecer o gel, não deixando que ele gelificasse e adicionou-se o borohidreto de sódio a 1%. Por fim, colocou-se o gel num recipiente para que este gelificasse. Preparado o gel com uma altura de cerca de 3 mm,

colocou-se nas amostras A e F durante 60 minutos e na amostra C durante 30 minutos, devido à intensidade das manchas.

2.4. Após tratamentos – Alcalinização e Reencolagem

Depois de aplicada a solução de branqueamento, todas as amostras foram submetidas a um banho alcalino. Este tratamento é recomendado por vários autores que referem que o banho alcalino com solução de hidróxido de cálcio depois do branqueamento aumenta a estabilidade das fibras do papel (BURGESS, 1988; HOFMANN *et al.*, 1991; BAKER, 1993; BURGESS, REYDEN e KEYES, 1994; HENNIGES e POTTHAST, 2009;). Posto isto, foi realizado um banho alcalino com uma solução de hidróxido de cálcio com pH 8 durante 30 minutos.

Em seguida, foi realizada a reencolagem, um tratamento necessário após a realização de tratamentos como o branqueamento que vão remover parte da encolagem original do papel. Num estudo não publicado, realizado por Figueira (2011), onde são comparados os adesivos metil hidroxietil celulose e gelatina aplicados no papel como reencolagem após o branqueamento. A autora conclui que após o envelhecimento artificial, o adesivo com melhores resultados é o adesivo metil hidroxietil celulose (Tylose MH300p). Deste modo, optou-se por realizar foi realizada a reencolagem por imersão com adesivo metil hidroxietil celulose (Tylose MH300p) por 30 minutos.

3. Envelhecimento artificial acelerado

A reversão da tonalidade e manchas do papel depois do branqueamento é um fenómeno que tem sido referido (BURGESS, 1980; ĎUROVLČ e ZELINGER, 1993; SUESS, 2009; SMITH, 2012). Com o intuito de tentar prever o comportamento dos papéis em estudo após os vários tratamentos, realizou-se o envelhecimento artificial acelerado, segundo a norma ISO 5630-1:1991. As amostras foram colocadas em tubos de vidro devidamente identificados. Como referido na norma realizou-se o acondicionamento prévio, com os tubos sem tampa a 23° C de temperatura e 50% de humidade relativa (HR), durante 4 horas. Depois de realizado o acondicionamento prévio, colocaram-se os tubos fechados na estufa Memmert, modelo UL30, a uma temperatura de 105°C durante 144 horas, iniciando-

se o envelhecimento. Deixou-se a estufa arrefecer gradualmente e de seguida foram retirados os tubos.

O uso de *ageing vessels* é recomendado por Arnold (2000), Bansa (2002) e mencionado na norma mais recentemente revista ISO 5630-3:1993. Com este método, o contato da amostra com o tubo de vidro é mínimo, o que faz com que não haja tensões durante o envelhecimento. O facto de existirem várias amostras com diferentes tratamentos, com a utilização dos tubos evitaria possíveis contaminações.

O principal motivo pelo qual foi eleito este método de envelhecimento deve-se ao facto de a câmara de envelhecimento existente no Laboratório José Figueiredo não estar em condições de utilização na altura, optando por um envelhecimento apenas recorrendo a temperatura.

4. Técnicas de caracterização

4.1. Identificação de fibras

Para a identificação de fibras foi recolhida uma pequena amostra para cada tipo de papel (A, B, C, D e F) que foi preparada e observada ao microscópio. As amostras foram colocadas nas respetivas lâminas, para a separação das fibras, que consiste em colocar uma gota de água desionizada, que hidrata as fibras, ajudando na sua separação e conseqüente identificação. Em seguida, cada amostra foi corada com reagente Herzberg, com a colocação de algumas gotas sobre as fibras e por fim a colocação de uma lamela sobre as fibras. A observação foi realizada com o microscópio da marca Cambridge Instruments do modelo Galen III. O corante Herzberg foi o único reagente utilizado, pois permite uma completa identificação das fibras, não sendo considerado necessário a utilização de outro corante para confirmar os resultados obtidos (MODICA *et al.*, 2016).

4.2. Registo fotográfico

As imagens foram obtidas usando uma câmara Nikon Coolpix P520 colocada numa coluna de suporte fotográfico. Para as imagens obtidas com radiação UV foi utilizada uma iluminação portátil, marca Waldmann, com duas lâmpadas Philips TL4 W/8 F4T5/BLB, mantendo a distância entre as amostras e a máquina constante. Para as imagens obtidas com luz transmitida, foi utilizada uma mesa de luz. Tanto no registo fotográfico com radiação ultravioleta, como com luz transmitida, o modo utilizado foi o modo automático. As imagens

com luz refletida foram realizadas em modo incandescente, pois a fonte de iluminação é incandescente, com equilíbrio de brancos 0. Foram utilizadas quatro lâmpadas, duas a direita e duas à esquerda, formando um ângulo de 45° com a superfície onde eram colocadas as amostras. As lâmpadas utilizadas são da marca Philips e de 75 W.

4.3. Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada para obter imagens pormenorizadas das amostras, permite observar a superfície do papel e detetar possíveis alterações no arranjo das fibras. Utilizou-se o microscópio estereoscópio da marca Leica e modelo MZ6, com ampliações de 6,3x; 12,5x e 25x para observar a superfície do papel, análise morfológica e cromáticas nas várias amostras. A Leica CLS x 100 light *spot* foi utilizada com fonte de iluminação rasante. O registo fotográfico foi obtido usando uma câmara Nikon Coolpix P520, no modo automático sem ampliação.

4.4. Análise colorimétrica

A tonalidade do papel das várias amostras nos diferentes momentos, antes de tratamento, depois de tratamento e depois de envelhecimento, foi avaliada por colorimetria com a obtenção das coordenadas CIE L* a* b*. Para as análises utilizou-se o espectrofotómetro da marca DataColor International e modelo CheckII® Plus. O espectrofotómetro está equipado com um sistema de iluminação difusa com uma lâmpada de xénon, alcance espectral de 360-700 nm. O aparelho foi calibrado consoante as instruções do fabricante, com um padrão branco e padrão preto. O valor apresentado para cada parâmetro L* a* b* é um valor médio da leitura efetuada em três pontos diferentes da amostra e três leituras em cada ponto.

4.5. Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios-X em modo de pressão variável (VP-SEM/EDS)

Devido ao elevado número de amostras optou-se por não caracterizar todas por esta técnica. As amostras analisadas foram as amostras F, com a exceção das amostras F3a, devido ao facto deste método não apresentar resultados considerados satisfatórios na remoção das manchas de *foxing*. A técnica foi usada ainda nas amostras A2a e C2a e nas

amostras A6a e C6a, as duas últimas correspondem à aplicação de um método que até à data não foi estudado, o borohidreto-gel.

As análises foram realizadas usando um microscópio eletrônico de varrimento da marca HITACHI e modelo S-3700N com um espectrômetro de raios X da marca Brüker modelo Xflash 5010 acoplado. As análises foram realizadas com uma pressão de ar na câmara de 40 Pa. As análises de EDS foram realizadas com uma aceleração de 20kV e as imagens em modo de elétrons retro difundidos a 15Kv. As amostras foram colocadas no porta-amostras de alumínio fixadas com fita adesiva de carbono e para localizar as áreas de mancha foram colocadas umas argolas nas mesmas.

4.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FT-IR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para análise das amostras em modo de reflexão total atenuada (ATR) que permite análise das amostras sem necessitar de preparação prévia das mesmas. As amostras foram colocadas em contato direto com o cristal de diamante, posicionadas na superfície do suporte do aparelho. Para a análise foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da marca Brüker do modelo ALPHA com um módulo ATR QuickSnap, com cristal de diamante acoplado. Os espectros foram adquiridos em modo absorvância com a acumulação de 128 varrimentos, na gama de números de onda entre 4000 e 375 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Os espectros foram registados e analisados com o programa OPUS, versão 6.5 e o OMNIC. A interpretação dos espectros foi feita por comparação com os espectros em base de dados e artigos científicos da especialidade.

Parte III – Resultados

1. Caracterização das amostras

1.1 Grupo I

Amostras A

O papel das amostras A contém fibras essencialmente de trapo com algumas fibras de palha (Anexo I); é um papel velino com uma espessura de 0,27 mm, de tonalidade creme (figura 3a), que quando observado com luz transmitida, se apresenta translucido, mostrando uma distribuição desigual das fibras (figura 3b). No que diz respeito às manchas de *foxing*, estas apresentam uma tonalidade castanha esverdeada, várias dimensões que variam entre o muito pequeno e o pequeno. Estas apresentam um formato irregular, delineado (figura 3a), quando observadas sob radiação UV, não existindo fluorescência na zona das manchas (figura 3c). As manchas de *foxing* atribuídas a origem metálica pela concentração de iões metálicos, designadas por Cain (1992), “*bullseye*”, não apresentam fluorescência quando observadas sob radiação UV. Alguns autores referem que quando as manchas se desenvolvem para uma tonalidade castanha, deixa de ser possível observar fluorescência nas mesmas, referindo que este facto está relacionado com o processo de oxidação (BORUVKA, 2008; PEDERSOLI e LIGTERINK, 2001; PEDERSOLI, LIGTERINK e BOMMEL, 2001; REBRIKOVA e MANTUROVSKAYA, 2000).

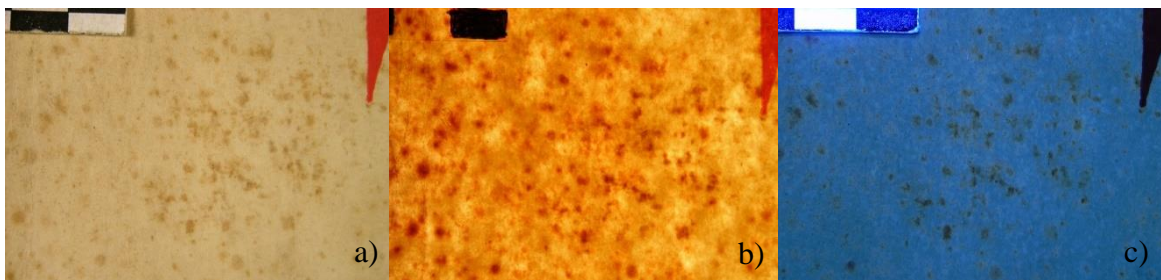


Figura 3 – Registo fotográfico de pormenor da amostra A: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)

Amostras C

As amostras C são de papel velino com tonalidade creme, com uma espessura de 0,15 mm (figura 4a). O papel é de pasta química de resinosa com fibras de palha (esparto) (Anexo I). Observado a luz transmitida, o papel é translucido, mostrando uma distribuição desigual das fibras (figura 4b). Relativamente às manchas de *foxing*, estas apresentam uma tonalidade laranja acastanhada, formadas por uma aglomeração de pequenos pontos que cobrem o papel quase todo (figura 4a). Ao observar o papel com a radiação ultravioleta observam-se dois tipos de *foxing*: um que não mostra fluorescência e apresenta uma tonalidade mais escura e outro que floresce num tom amarelo alaranjado (figura 4c). Florian e Manning (2000) atribuem a fluorescência de tonalidade amarela a aminoácidos presentes nas proteínas das estruturas fúngicas.

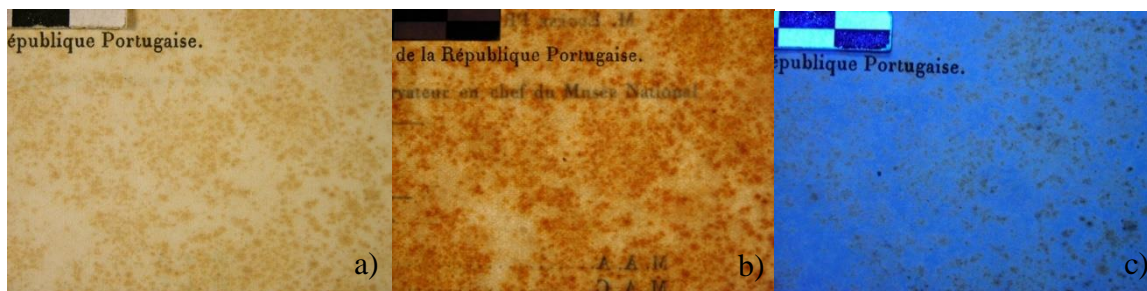


Figura 4 - Registo fotográfico de pormenor da amostra C: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)

Amostras F

O papel referente às amostras F é um papel velino de tonalidade bege próximo do branco (figura 5a), com uma espessura de 0,21 mm, constituído por fibras de trapo (Anexo D). Apresenta uma distribuição uniforme das fibras quando observado com luz transmitida (figura 5b). Em relação às manchas de *foxing*, estas apresentam uma tonalidade ocre, com dimensões variando entre o pequeno e médio de formas irregulares, sendo a mancha mais intensa no centro, atenuando nas extremidades (figura 5a). Com a observação sob radiação ultravioleta observou-se fluorescência de igual forma tanto no centro como nas extremidades da mancha, de tom branco que vai para além das manchas (figura 5c). Como referido anteriormente, as manchas que sob radiação UV apresentam fluorescência com tonalidade entre o branco e amarelo claro são associadas a atividade fúngica e podem estar relacionadas com os aminoácidos presentes nas proteínas da estrutura do fungo (CAIN, 1992; FLORIAN e MANNING, 2000; PEDERSOLI e LIGTERINK, 2001).

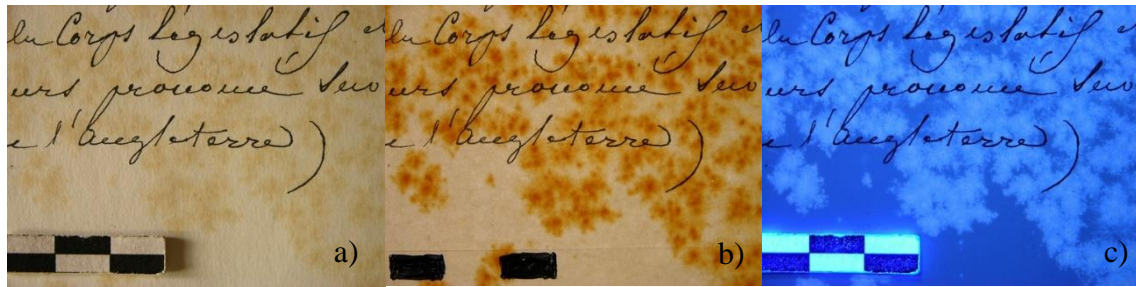


Figura 5 – Registo fotográfico de pormenor da amostra F: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)

1.2 Grupo II

Amostras B

O papel das amostras B apresenta pasta química de resinosa com fibras de palha (esparto) (Anexo I). É um papel velino com uma espessura de 0,13 mm, de tonalidade creme, e quando observado com luz transmitida é translucido, mostrando uma distribuição pouco uniforme das fibras (figura 6b). As amostras apresentam manchas de *foxing* menos concentradas e com uma tonalidade mais clara. Estas são mais difusas e aglomeradas no centro, (figura 6a), expostas a radiação ultravioleta, as manchas exibem fluorescência com um tom branco para além da mancha sendo a sua estrutura mais perceptível que na observação com luz visível (figura 6c). Cain (1992) refere que as manchas com estas particularidades, quando observadas sob a incidência de radiação UV, apresentam fluorescência de tonalidade branca e uma estrutura de “*snowflakes*”. Estas manchas são normalmente associadas a atividade fúngica (CAIN, 1992; FLORIAN e MANNING, 2000; PEDERSOLI e LIGTERINK, 2001).

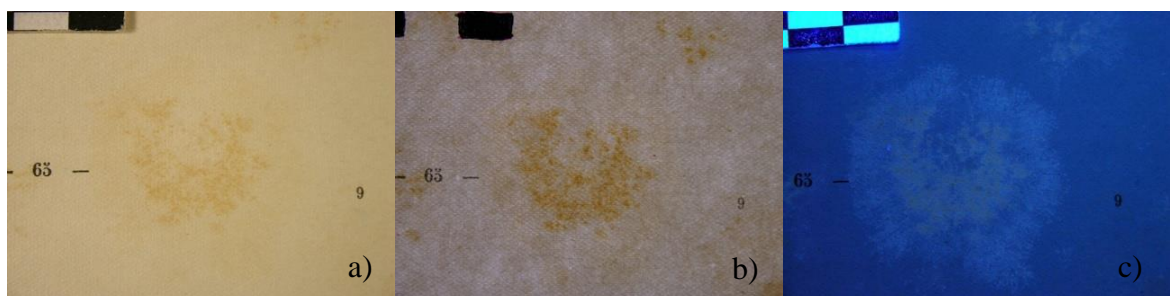


Figura 6 - Registo fotográfico de pormenor da amostra B: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)

Amostras D

As amostras D são de papel velino com tonalidade creme, com espessura de 0,13 mm (figura 7a). O papel é de pasta química de resinosa com fibras de palha (esparto), à semelhança das amostras B e C (Anexo I). Observado a luz transmitida, o papel é translucido, mostrando uma distribuição uniforme das fibras (figura 7b). As manchas de *foxing* deste papel apresentam-se muito difusas e algumas aglomeradas formando um grande círculo, muito similar ao das manchas nas amostras B, mas aparecem em maior concentração (figura 7a). Com radiação ultravioleta pode-se observar que as manchas exibem três tonalidades de fluorescência: laranja acastanhado na zona de maior intensidade de cor, um amarelo claro nas manchas mais claras e branco nas zonas circundantes às mesmas (figura 7c). As manchas que apresentam fluorescência de tonalidade amarela e uma estrutura de “*snowflakes*”, quando observadas a radiação UV, normalmente são associadas a atividade fúngica (CAIN, 1992; FLORIAN e MANNING, 2000; PEDERSOLI e LIGTERINK, 2001).

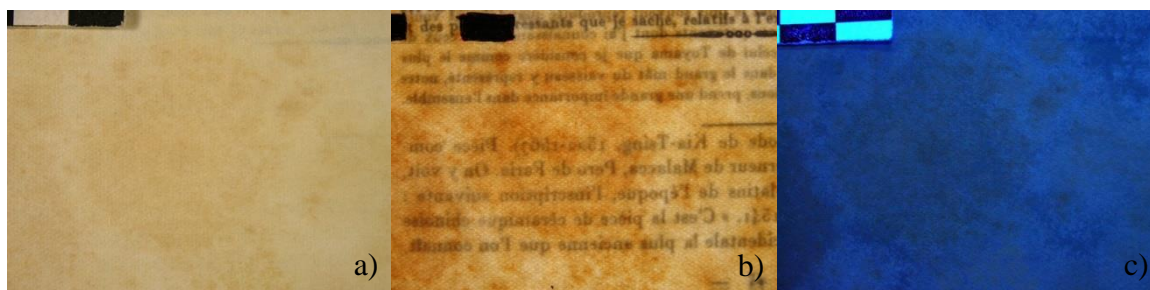







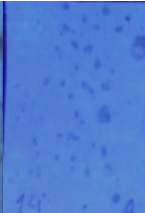

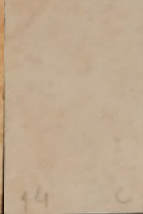




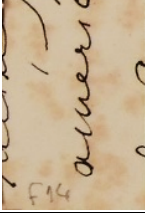
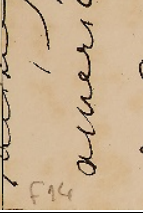

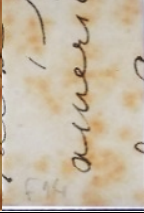


Figura 7 - Registo fotográfico de pormenor da amostra D: a) luz visível; b) luz transmitida; c) radiação UV (Francisca Figueira – LJF)

2. Registo fotográfico e microscopia ótica

2.1 Grupo I

A limpeza por via húmida contribuiu para a redução da tonalidade das manchas nas amostras C14 e F14 e praticamente não alterou as manchas de *foxing* na amostra A14 com observação a luz visível. No entanto com luz transmitida e radiação UV as manchas reduziram bastante na amostra A14. A amostra F14 não sofre alteração quando observada sob radiação UV, como se pode observar ver na tabela 2.

Tabela 2 - Amostra A, C e F antes e depois da limpeza por via húmida.

	Refletida		Transmitida		UV	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
A14						
C14						
F14						

Os tratamentos com borohidreto de sódio, tanto na aplicação pontual como incorporado no gel, mostraram-se eficazes na remoção das manchas em todas as amostras, embora na amostra A6a sejam visíveis manchas muito ligeiras de tonalidade muito clara (tabela 3). Na amostra F4a é possível verificar um ligeiro reaparecimento das manchas com luz transmitida, depois do envelhecimento (tabela 5).

Nos branqueamentos por oxidação pode-se verificar que estes removeram as manchas nas amostras C (tabela 4). Nas amostras F, com estes branqueamentos as manchas não são visíveis com luz refletida, mas ao observar com luz transmitida, estas são perceptíveis (tabela 5). Depois do envelhecimento verifica-se um ligeiro aumento da intensidade das manchas nas amostras F, quando observado com luz transmitida (tabela

5). Malešič (2008) refere no seu estudo que a eficácia do branqueamento com peróxido de hidrogénio na remoção das manchas de *foxing* é apenas a curto prazo, e que após algum tempo as manchas tendem a reaparecer. Dos branqueamentos por oxidação nas amostras A, apenas o branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5% e 3% removeu as manchas, sendo apenas visíveis manchas muito ligeiras (tabela 3). Os restantes branqueamentos por oxidação nas amostras A apenas diminuíram a intensidade das manchas (tabela 3).

O tratamento enzima-quelante-gel nas amostras A removeu algumas manchas com tonalidade mais clara e diminuiu a intensidade das manchas mais escuras (tabela 3). As manchas que antes surgiam bem delimitadas, aparecem difusas depois deste tratamento. Nas amostras C5a e F5a é possível verificar que este tratamento não removeu completamente as manchas, apenas diminuiu a sua intensidade (tabela 4 e tabela 5).

Após a realização dos tratamentos, em todas as amostras, o papel ficou mais translucido, sendo este aumento mais evidente nas amostras onde foi aplicado o peróxido de hidrogénio e também as amostras A e C tratadas com borohidreto de sódio (tabela 4). Este aumento da translucidez será possivelmente devido à remoção da encolagem. Ainda nestas amostras, após o envelhecimento, apenas é visível um ligeiro escurecimento da tonalidade do papel, sem reversão das manchas.

Em todas as amostras A, exceto na amostra A14, depois de realizados os tratamentos e envelhecimento, é possível observar fluorescência de tonalidade branca precisamente nas zonas onde existiam manchas, o que não se verificava antes de realizados os tratamentos (tabela 3). Nas amostras C, a inicial fluorescência de tonalidade alaranjada deixa de ser observada, aparecendo uma fluorescência de tonalidade branca, depois de realizados os tratamentos e envelhecimento (tabela 4). O aparecimento de fluorescência nas amostras A e C poderia ser explicado se um processo de oxidação tivesse sido desencadeado pela aplicação dos branqueamentos por oxidação. Contudo, esta fluorescência também ocorreu nos restantes tratamentos com agentes redutores e no tratamento enzima-quelante-gel (BORUVKA, 2008). Alguns autores referem que, se o processo de limpeza por via húmida após o branqueamento com borohidreto de sódio não for completo, pode deixar resíduos de borato, o que aumenta a fluorescência sob radiação UV (BURGESS, REYDEN e KEYES, 1994). No entanto isto não explica a fluorescência nas restantes amostras após os tratamentos.

A fluorescência de tonalidade branca, que antes dos tratamentos era visível nas amostras F para além das áreas com manchas, depois de realizados os tratamentos, reduziu apenas para a zona da mancha (tabela 5). A diminuição da fluorescência de tonalidade branca pode ser atribuída a perda de atividade fúngica removida pelos tratamentos com hidróxido de cálcio realizados nas amostras. Alguns autores mencionam que os resíduos produzidos por fungos são solúveis em soluções alcalinas (BERTALAN, LEE e PRICE, 1994) e que tratamentos com hidróxido de cálcio inibem a atividade fúngica (VALENTIN, 1986).

Em todas as amostras não foi possível observar qualquer alteração ou distorção das fibras, através de observação ao microscópio ótico com uma ampliação de 25x (tabela 6). Os resultados apresentados nas tabelas referentes ao registo fotográfico das amostras A, C e F foram retirados na mesma zona de mancha antes e depois do tratamento e também envelhecimento, o mesmo não se verifica para os resultados com microscopia ótica.

Tabela 3 - Registo fotográfico das amostras A antes e depois do tratamento e envelhecimento.

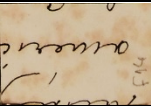
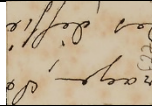
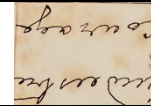
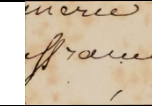
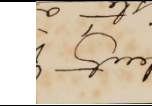
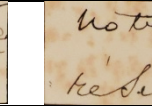
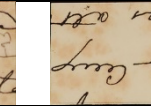
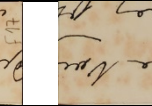
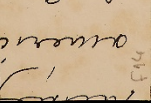
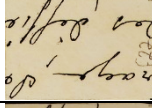
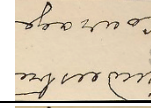
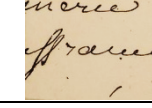
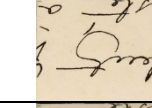
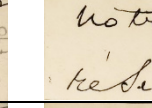
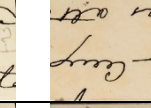
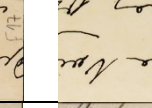
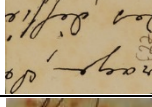
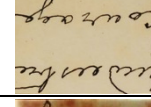
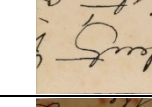
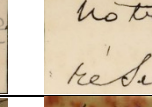
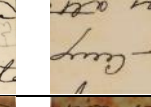
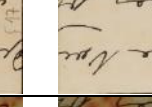
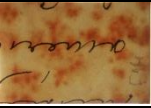
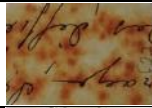

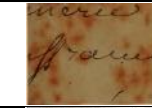
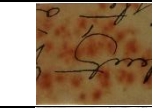
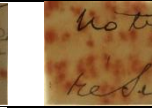
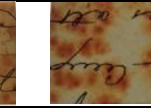
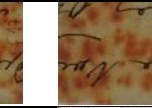
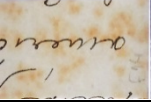
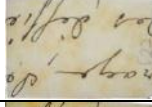
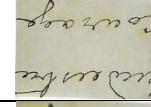
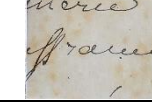
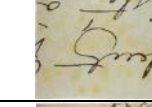
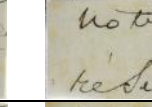
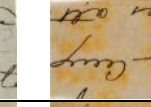
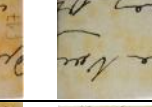
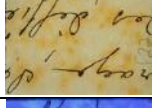
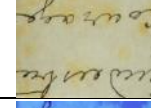
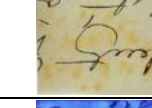
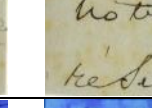
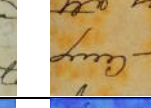
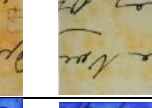
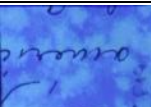
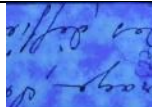
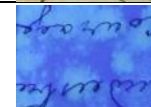
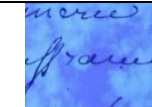
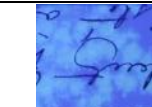
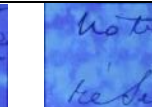
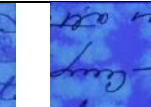
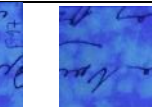
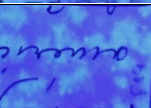
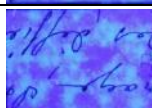
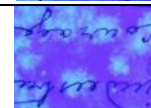
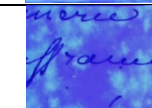
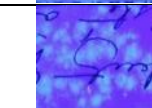
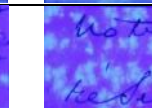
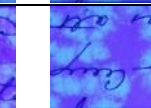
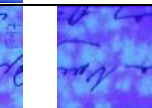
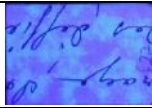
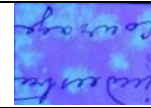
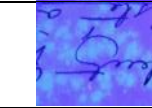

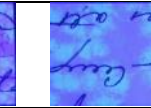
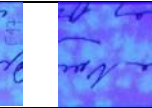
		Tratamentos							
		Limpeza (A14)	Peróxido de hidrogénio a 5% (A2a)	Peróxido de hidrogénio a 3% (A2b)	Permanganato de potássio pontual (A3a)	Permanganato de potássio imersão(A3b)	Borohidreto de sódio (A4a)	Enzima-quelante-gel (A5a)	Borohidreto-gel (A6a)
Luz visível	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				
Transmitida	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				
UV	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

Tabela 4 - Registo fotográfico das amostras C antes e depois do tratamento e envelhecimento.













































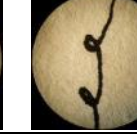
		Tratamentos							
		Limpeza (C14)	Peróxido de hidrogénio a 5% (C2a)	Peróxido de hidrogénio a 3% (C2b)	Permanganato de potássio pontual (C3a)	Permanganato de potássio imersão (C3b)	Borohidreto de sódio (C4a)	Enzima-quelante-gel (C5a)	Borohidreto-gel (C6a)
Luz visível	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				
Transmitida	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				
UV	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-							

Tabela 5 - Registo fotográfico das amostras F antes e depois do tratamento e envelhecimento.

		Tratamentos							
		Limpeza (F14)	Peróxido de hidrogénio a 5% (F2a)	Peróxido de hidrogénio a 3% (F2b)	Permanganato de potássio pontual (F3a)	Permanganato de potássio imersão (F3b)	Borohidreto de sódio (F4a)	Enzima-quelante-gel (F5a)	Borohidreto-gel (F6a)
Luz visível	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				
Transmitida	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				
UV	Sem tratamento								
	Com tratamento								
	Envelhecimento	-			-				

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

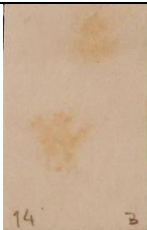
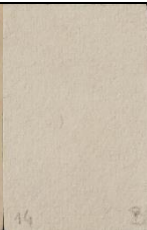

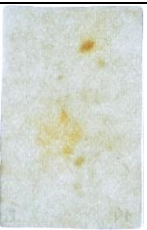

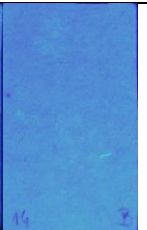
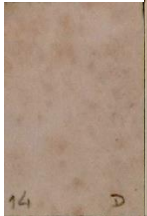





Tabela 6 – Registo fotográfico da superfície das amostras, através da microscopia ótica com ampliação 25 x, antes e depois do envelhecimento.

Amostras	Tratamentos									
	Sem tratamento	Limpeza por via húmida	Peróxido de hidrogénio a 5%	Peróxido de hidrogénio a 3%	Permanganato de potássio aplicação pontual	Permanganato de potássio aplicação pontual + imersão	Borohidreto de sódio	Enzima-quelante-gel	Borohidreto-gel	
A	Antes									
	Depois	-	-			-				
C	Antes									
	Depois	-	-			-				
F	Antes									
	Depois	-	-			-				

2.2 Grupo II

As amostras B e D são um exemplo de que nem sempre é necessário recorrer ao branqueamento pois a limpeza por via húmida mostrou-se suficiente, como se pode observar pelos resultados apresentados na tabela 7 para as amostras B14 e D14. Na amostra B14, com a luz visível é possível observar que as manchas foram removidas com a limpeza, ainda que com a luz transmitida sejam visíveis, não justifica a realização de branqueamento. Com a radiação ultravioleta é possível observar que depois da limpeza a fluorescência branca deixou de ser visível. Na amostra D14, a fluorescência anteriormente observada sob a incidência de radiação UV diminui sendo apenas visível uma ligeira fluorescência de tonalidade branca.

Tabela 7 - Amostra B e D antes e depois da limpeza por via húmida.

	Refletida		Transmitida		UV	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
B14						
D14						

3. Análise colorimétrica

As amostras foram analisadas por colorimetria, obtendo as coordenadas CIE L* a* b* C* e h, com o intuito de avaliar as alterações na tonalidade do papel do ponto de vista cromático e de luminosidade. A análise colorimétrica foi realizada em amostras sem tratamento ao papel (A1P, C1P e F1P), nas manchas de foxing (A1M, C1M e F1M) e nas amostras antes e depois do envelhecimento. Os resultados serão apresentados por diagrama de cromaticidade (a* e b*), bem como os valores de luminosidade (L*). No Anexo II encontram-se apresentadas todas as tabelas com os valores de todas as coordenadas das amostras.

3.1 Amostras A

Observa-se um aumento da luminosidade para todas as amostras, independentemente do tratamento realizado (figura 8). As amostras apresentam aproximadamente entre 1 e 9 % de aumento da luminosidade, comparando com a amostra sem tratamento na zona de mancha (A1M) e no papel (A1P). As amostras com o maior aumento de luminosidade são as amostras A4a, com aumento de 8,9 %, e A6a, com aumento de 7,7%. Em seguida, a amostra A3b com aumento de 7,6 % e as amostras A2b, A2a, A3a com aumento de 7,2%, 5% e 3,7%, respectivamente. A amostra com menor alteração em termos de luminosidade, comparando com a amostra sem tratamento, foi a amostra A5a, correspondente ao tratamento enzimaquelante gel com um incremento de 0,9%.

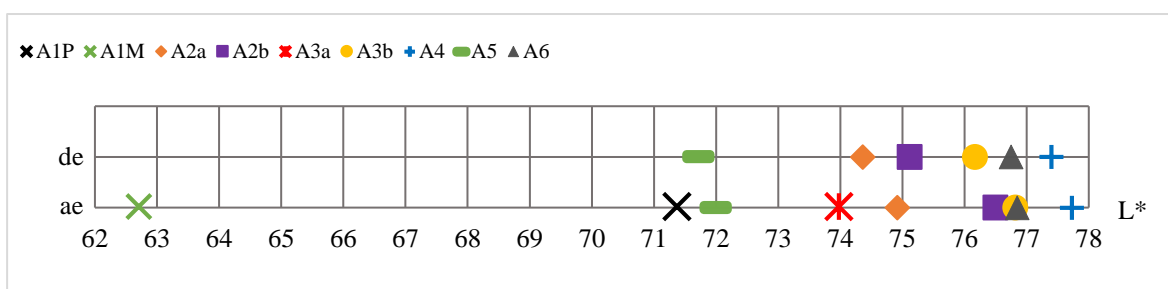


Figura 8 - Representação esquemática do parâmetro L* entre os valores 62 e 78 para as amostras A. Relembrando que o 0 corresponde ao branco e o 100 ao preto. **de**– **depois do envelhecimento**; **ae** – **antes do envelhecimento**.

Em todas as amostras ocorreu uma diminuição da luminosidade com o procedimento de envelhecimento artificial acelerado, que varia aproximadamente entre 0,1 % (amostra

A6a) e 1,8 % (amostra A2b). Nas amostras A4a e A5a a luminosidade diminui 0,4% em ambas. As amostras A2a e A3b tiveram uma diminuição de 0,7% e 0,8%, respetivamente. Comparando com a amostra A1P, nenhuma das amostras apresentou uma reversão total da tonalidade do papel, em termos de luminosidade, após o envelhecimento.

Relativamente aos parâmetros a^* e b^* , verifica-se que as amostras A tendem a apresentar uma diminuição de valores comparando com a amostra A1P (figura 9 e figura 10). A amostra A5a apresenta um pequeno aumento da coordenada a^* , indicando que a amostra ficou ligeiramente mais avermelhada que a amostra (A1P), como é possível verificar na figura 10b.

Após o envelhecimento, é possível verificar um aumento das coordenadas a^* e b^* , indicando que as amostras ficaram mais avermelhadas e amareladas (figura 9 e figura 10). Este aumento não ultrapassa os valores obtidos pela amostra sem tratamento, indicando que mesmo depois do envelhecimento as amostras não voltaram à tonalidade inicial. O mesmo não se verifica com a amostra A5a-env, que apresenta valores superiores aos valores obtidas para amostra A1P (figura 10b). Isto indica que a amostra A5a ficou com uma tonalidade mais avermelhada e amarelada.

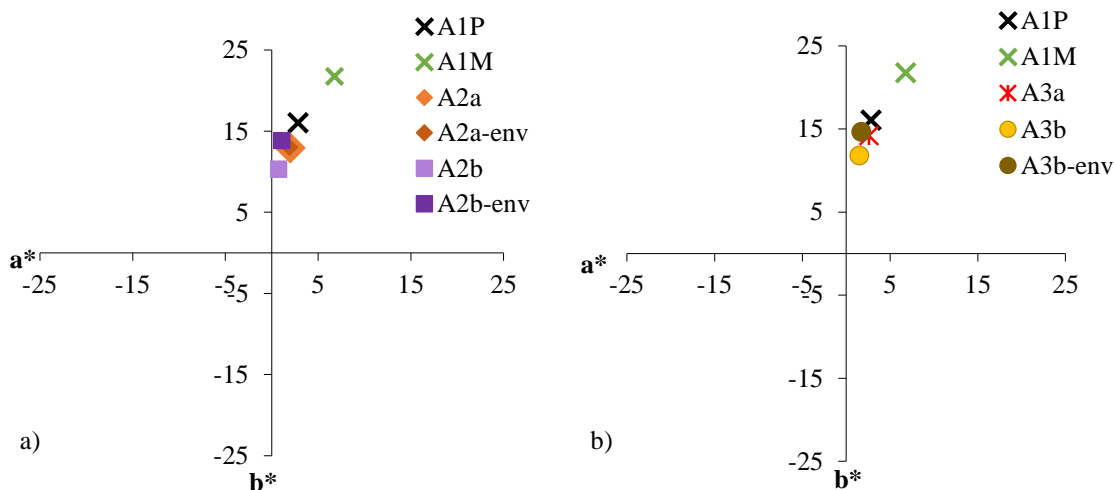


Figura 9 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) peróxido de hidrogénio, A2a e A2b, antes e após o envelhecimento e amostra A1 papel e mancha; b) permanganato de potássio, A3a e A3b, antes e depois do envelhecimento e amostra A1 papel e mancha.

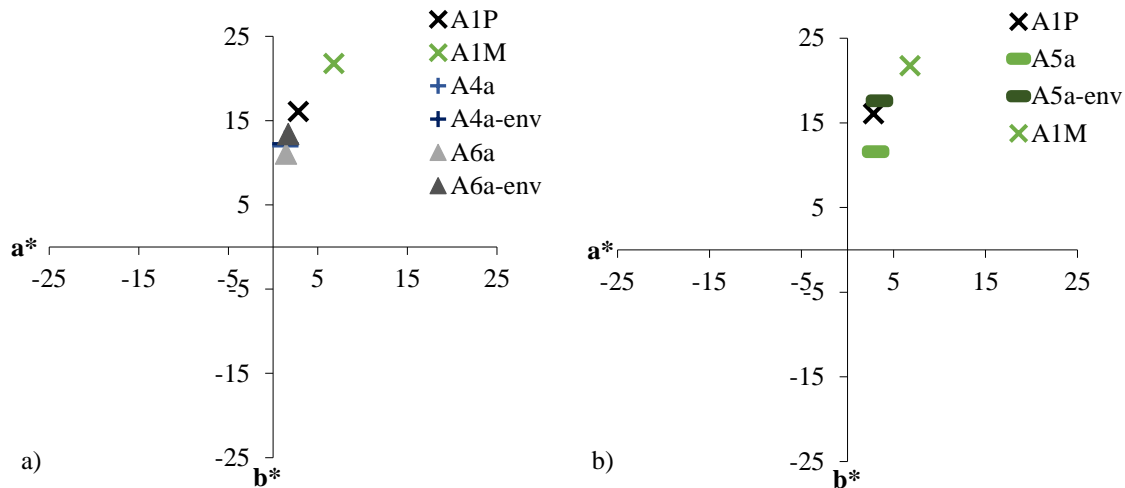


Figura 10 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) borohidreto de sódio, A4a e A6b, antes e após do envelhecimento e amostra A1 papel e mancha; b) enzima-quelante-gel, A5a, antes e após do envelhecimento e amostra A1 papel e mancha.

Podemos verificar que todas as amostras, com exceção da A5a, aumentaram a luminosidade e ficaram mais esverdeadas e azuladas (diminuição a^* e b^*) o que é de esperar após qualquer tratamento de limpeza e remoção de manchas (HOFFMANN, REYDEN e BAKER, 1991; MALEŠIČ, KOJC e ŠELIH, 2008; SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014). Os tratamentos com borohidreto de sódio mostraram um maior aumento da luminosidade do papel e mancha. Após o envelhecimento no geral todas as amostras diminuíram a luminosidade e ficaram mais avermelhadas e amareladas (aumento de a^* e b^*). O branqueamento com borohidreto de sódio foi o que apresentou uma menor diminuição da luminosidade e menor alteração dos parâmetros a^* e b^* . Hoffmann (1991) refere que este branqueamento mostra melhor estabilidade da cor após o envelhecimento, quando comparado com outros branqueamentos, tais como, permanganato de potássio e peróxido de hidrogénio.

3.2 Amostras C

Verifica-se um aumento da luminosidade em todas as amostras C após realizados diversos tratamentos (figura 11), comparando com a amostra sem tratamento na zona de mancha (C1M) e no papel (C1P). Este aumento variou entre 0,7% (amostra A5a) e os 4,2% (amostra C6a), comparando com a amostra C1. As amostras C4a e C2b apresentam um aumento de 3,8%, seguindo-se as amostras C3b, C2a e C3a com aumento de 3,5 %, 2,5 % e 2,2%, respetivamente.

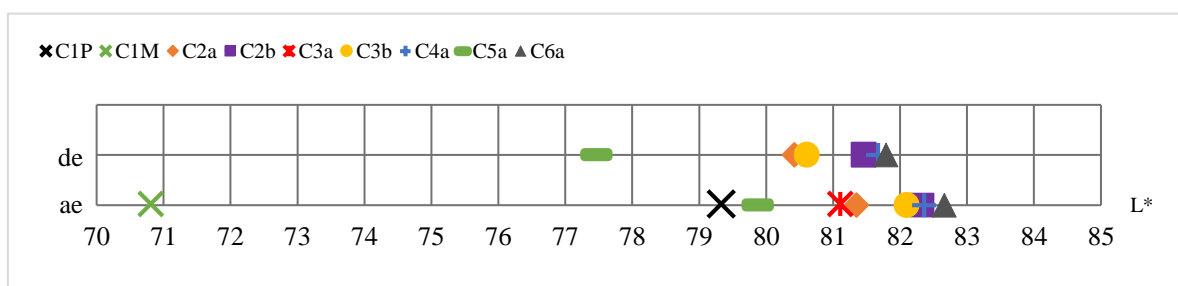


Figura 11 - Representação esquemática do parâmetro L* entre os valores 70 e 85 para as amostras A. Relembrando que o 0 corresponde ao branco e o 100 ao preto. **de** – depois do envelhecimento; **ae** – antes do envelhecimento.

Com o envelhecimento artificial acelerado, verifica-se uma diminuição da luminosidade nas amostras C (figura 11), entre 0,8 % (amostra C4a) e os 3% (amostra C5a). A amostra C3b apresenta uma diminuição de 1,8% e as restantes amostras (C2a, C2b e C6a) apresentam uma redução de 1,1%.

Analisando os valores correspondentes aos parâmetros a* e b* das amostras C, verifica-se uma diminuição destes valores comparando com a amostra C1 (figura 12 e figura 13), o que indica uma diminuição da componente vermelha e amarela na tonalidade do papel. As amostras C2b, C3b, C4a e C6a apresentam valores negativos, o que indica um aumento da componente verde na tonalidade, quando comparada com a amostra C1P.

Nas amostras após o envelhecimento artificial acelerado verifica-se um aumento das coordenadas a* e b*, indicando que as amostras ficaram ligeiramente mais avermelhadas e amareladas, comparando com os valores antes do envelhecimento (figura 12 e figura 13). A amostra C5a-env é a única que apresenta valores superiores aos valores obtidas para amostra C1P, indicando que esta amostra apresenta uma tonalidade mais avermelhada e amarelada que a amostra sem tratamento (figura 13b).

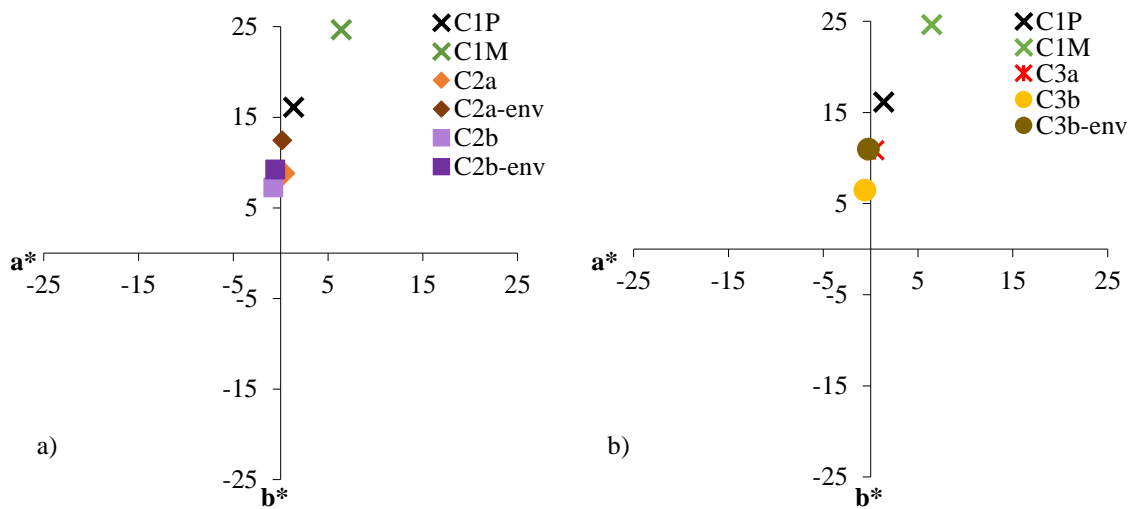


Figura 12 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) peróxido de hidrogénio, C2a e C2b, antes e após o envelhecimento e amostra C1 papel e mancha; b) permanganato de potássio, C3a e C3b, antes e depois do envelhecimento e amostra C1 papel e mancha.

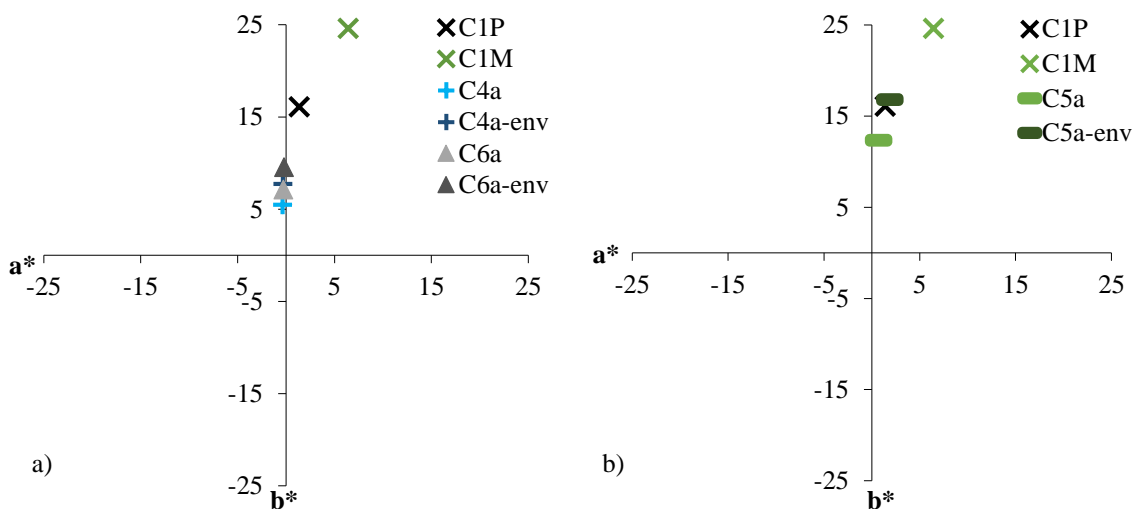


Figura 13 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -25 e 25 para as amostras tratadas com: a) borohidreto de sódio, C4a e C6a, antes e após do envelhecimento e amostra C1 papel e mancha; b) enzima-quelante gel, C5a, antes e após do envelhecimento e amostra C1 papel e mancha.

De um modo geral, verificou-se um aumento da luminosidade e diminuição dos parâmetros a^* e b^* , indicando que as amostras ficaram mais esverdeadas e azuladas, sendo os resultados esperados após qualquer tratamento de remoção de manchas (HOFFMANN, REYDEN e BAKER, 1991; MALEŠIČ, KOJC e ŠELIH, 2008; SULLIVAN, BROGDON-GRANTHAM e TAIRA, 2014). Os tratamentos com borohidreto foram os que apresentaram maior aumento da luminosidade e um menor escurecimento após o envelhecimento. O

tratamento com enzima-quelante-gel foi o tratamento com menor alteração da luminosidade. Após o envelhecimento, a amostra C5a escureceu e ficou mais amarelada e avermelhada (b^* e a^*) do que a amostra sem tratamento C1P.

3.3 Amostras F

Tal como nas amostras A e C, em todas as amostras F verificar-se um aumento da luminosidade, comparando com a amostra F1 na zona de mancha e no papel (figura 14). Este aumento varia entre 1,4 % (amostra F5a) e os 2,5 % (amostras F2b, F3b). A amostra F2a apresentava um aumento de 2,4 %, seguindo-se as amostras F6a, F4a e F3a com aumento de 2,3 %, 2,1 % e 1,5 %, respetivamente.

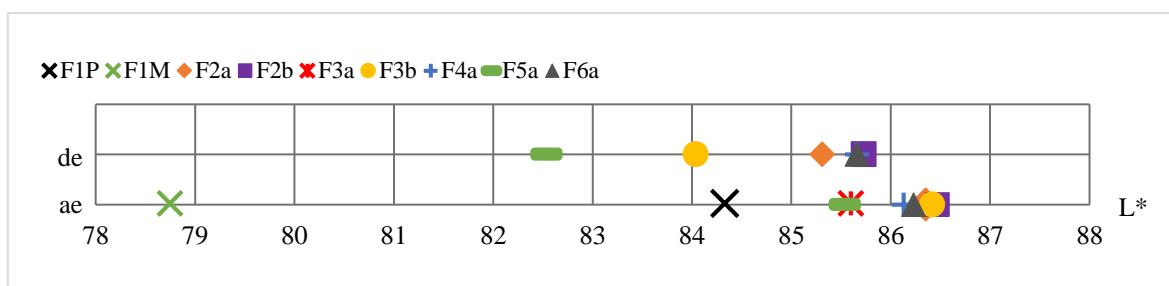


Figura 14 - Representação esquemática do parâmetro L* entre os valores 78 e 88 para as amostras F. Relembrando que o 0 corresponde ao branco e o 100 ao preto. **de** – depois do envelhecimento; **ae** – antes do envelhecimento.

Verifica-se uma diminuição da luminosidade em todas as amostras F depois do envelhecimento artificial acelerado (figura 14), entre 0,5 % (amostra F4a) e 3,5% (amostra F5a). As amostras F6a, F2b, F2a e F3b apresentam uma diminuição da luminosidade de 0,7%, 0,9%, 1,2% e 2,8%, respetivamente. As amostras F3b e F5a valores de luminosidade inferiores a amostra F1, sem tratamento.

Em relação às coordenadas a^* e b^* , analisando os valores obtidos nas amostras F depois dos tratamentos, verificar-se uma diminuição, quando comparadas com a amostra F1 (figura 15 e figura 16), exceto a amostra F5a. Esta amostra apresenta um aumento da coordenada a^* , o que significa que a tonalidade do papel ficou ligeiramente mais avermelhada (figura 16b). As amostras F2b e F3b apresentam valores negativos em relação à coordenada a^* , indicando que depois do tratamento a tonalidade do papel destas amostras ficou ligeiramente esverdeada.

Comparando os valores dos parâmetros a^* e b^* nas amostras F, antes e depois do envelhecimento, é possível verificar que houve um aumento destes parâmetros. Nas amostras F3b-env, F5a-env e F6a-env verifica-se um aumento na coordenada b^* superior ao valor da amostra F1 (figura 15 e figura 16), o que indica que estas amostras ficaram com uma tonalidade mais amarelada do que a amostra sem tratamento. Todas as restantes amostras após o envelhecimento apresentam valores inferiores.

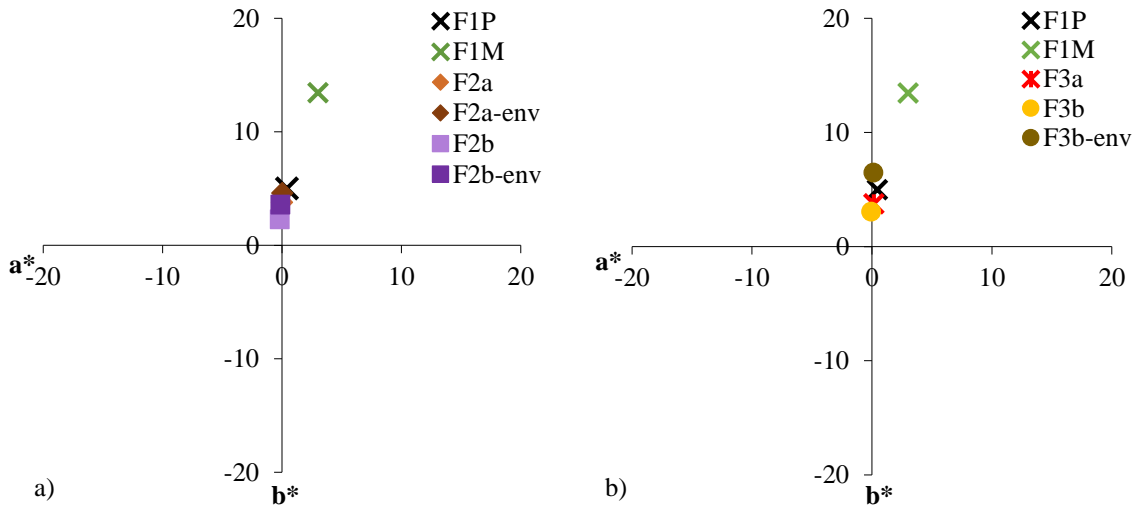


Figura 15 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -20 e 20 para as amostras tratadas com: a) peróxido de hidrogénio, F2a e F2b, antes e após o envelhecimento e amostra F1 papel e mancha; b) permanganato de potássio, F3a e F3b, antes e depois do envelhecimento e amostra F1 papel e mancha.

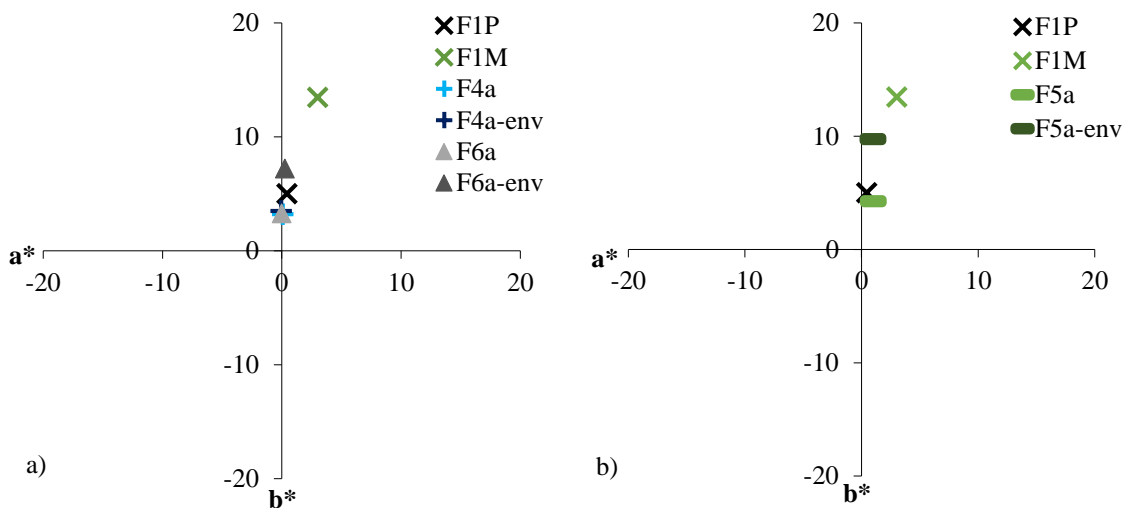


Figura 16 - Representação esquemática dos parâmetros a^* e b^* entre os valores -20 e 20: a) amostras com o tratamento com borohidreto de sódio, F4a e F6b, antes e depois do envelhecimento e amostra F1 papel e mancha; b) as amostras com o tratamento enzima-quelante gel, F5a, antes e depois do envelhecimento e amostra F1 papel e mancha.

Os branqueamentos por oxidação foram os que mostraram um maior aumento da luminosidade com exceção da amostra F3a. Após o envelhecimento podemos verificar que o branqueamento com borohidreto de sódio é o mais estável, com menor alteração dos parâmetros a^* , b^* e L^* . A estabilidade do borohidreto após o envelhecimento é também referida por Hoffmann (1991) no seu estudo. Neste papel os tratamentos com géis (F5a-env e F6a-env) e o branqueamento com permanganato de potássio imersão (F3b-env), após o envelhecimento mostraram um aumento do parâmetro b^* em relação a amostra sem tratamento (F1P), indicando que os tratamentos ficaram mais amarelados que papel sem tratamento.

4. Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios-X em modo de pressão variável (VP-SEM/EDS)

O estudo por VP-SEM/EDS foi realizado para um grupo de amostras selecionadas, dada a morosidade das análises. O grupo de amostras F foi analisado na íntegra (F14-F6a), com exceção para a amostra F3a, que não obteve resultados satisfatórios na remoção de manchas e dos grupos A e C foram analisada as amostras A2a, A6a, C2a e C6a.

4.1 Amostras A

Num estudo anterior efetuado a esta amostra em zonas com foxing e sem foxing verificou-se a existência de acumulações de partículas de carbonato de cálcio nas zonas de *foxing* enquanto em zonas que não apresentavam visivelmente manchas de foxing apenas se observam partículas de cargas (figura 17a,b). A análise por EDS identificou essas mesmas cargas como sendo carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, muscovite e quartzo (SANTOS *et al.*, 2014; RELVAS *et al.*, 2015).

Após o branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5% das amostras A2a e A6a (figura 18) foram observadas no microscópio electrónico de varrimento e verificou-se que em ambos os casos as acumulações de carbonato de cálcio tinham sido, em geral eliminadas. No caso da amostra A2a ainda se pode observar o que seria o restante da referida acumulação de partículas, embora já não apresentando o mesmo aspecto (figura 17a). As restantes análises encontram-se no Anexo III, sendo as apresentadas apenas representativas.

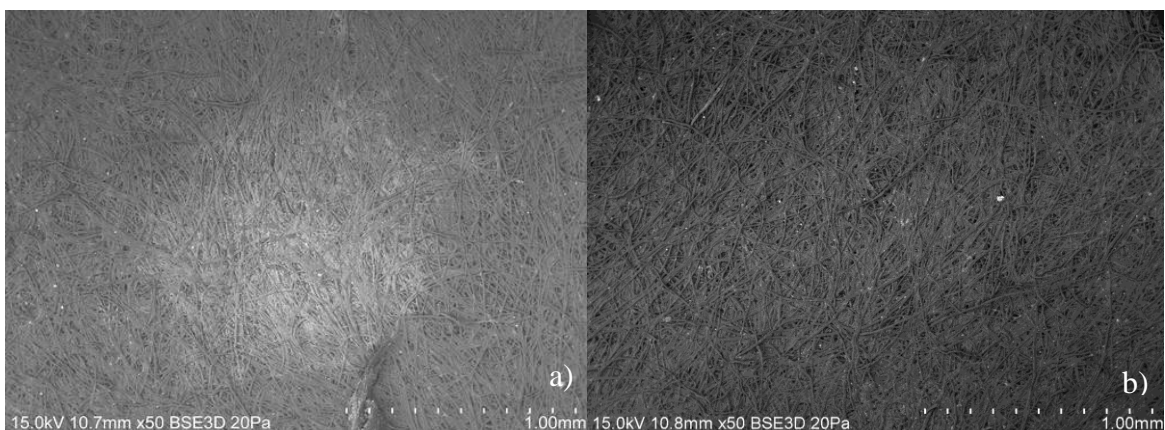


Figura 17 - Imagem obtida por SEM do papel A, sem tratamento: a) na zona de foxing; b) na zona sem foxing (Laboratório HERCULES).

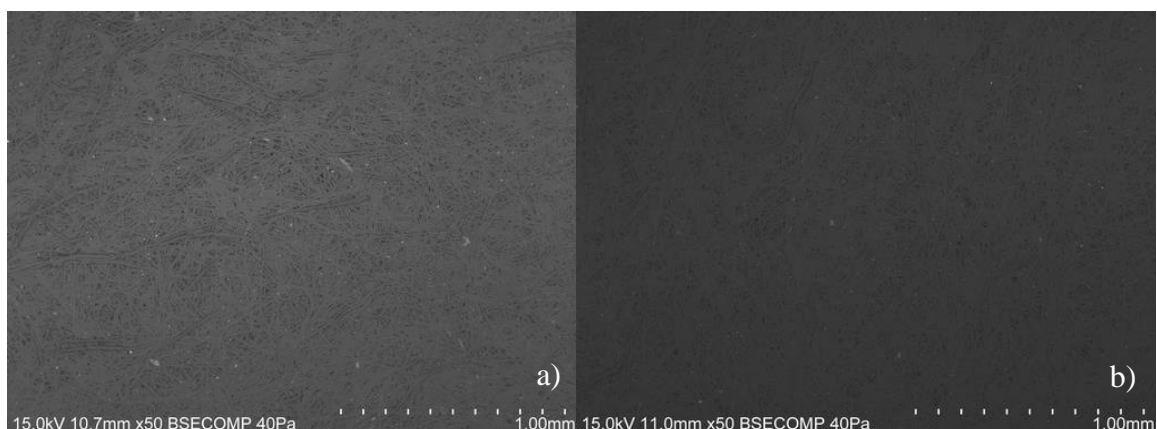


Figura 18 - Imagem obtida por SEM: a) amostra **A2a**, após branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5%, numa zona de foxing; b) amostra **A6a**, após tratamento com borohidreto-gel (Laboratório HERCULES)

Além do aspeto morfológico da mancha, avaliado por SEM, foram feitas análises por EDS às partículas encontradas. O mapeamento elementar (figura 19) permitiu verificar que o composto que reveste ainda algumas fibras de papel na zona de foxing na amostra A2a é rico em cálcio, sugerindo a presença de carbonato de cálcio, tal como observado por Santos (2014) e Relvas (2015) em amostras deste papel não submetidas a tratamento. A presença de carbonato de cálcio nestas acumulações deve-se provavelmente à reação lenta de carbonatação entre o hidróxido de cálcio usado no processo de produção do papel e o dióxido de carbono presente no ar atmosférico (DABROWSKI *et al.*, 2003). O carbonato de cálcio poderá também dever-se a vestígios de hidróxido de cálcio aplicado durante os tratamentos ou a utilização deste como carga, muito utilizado na produção de papel (BEAZLEY, 1991; MANENTE *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2015). O mapeamento elementar permitiu ainda observar a sobreposição entre silício (Si) e alumínio (Al), sugerindo a presença de aluminossilicatos ou de óxidos de alumínio, frequentemente encontrados na maioria dos papéis do século XIX (BEAZLEY, 1991; NUNES *et al.*, 2015).

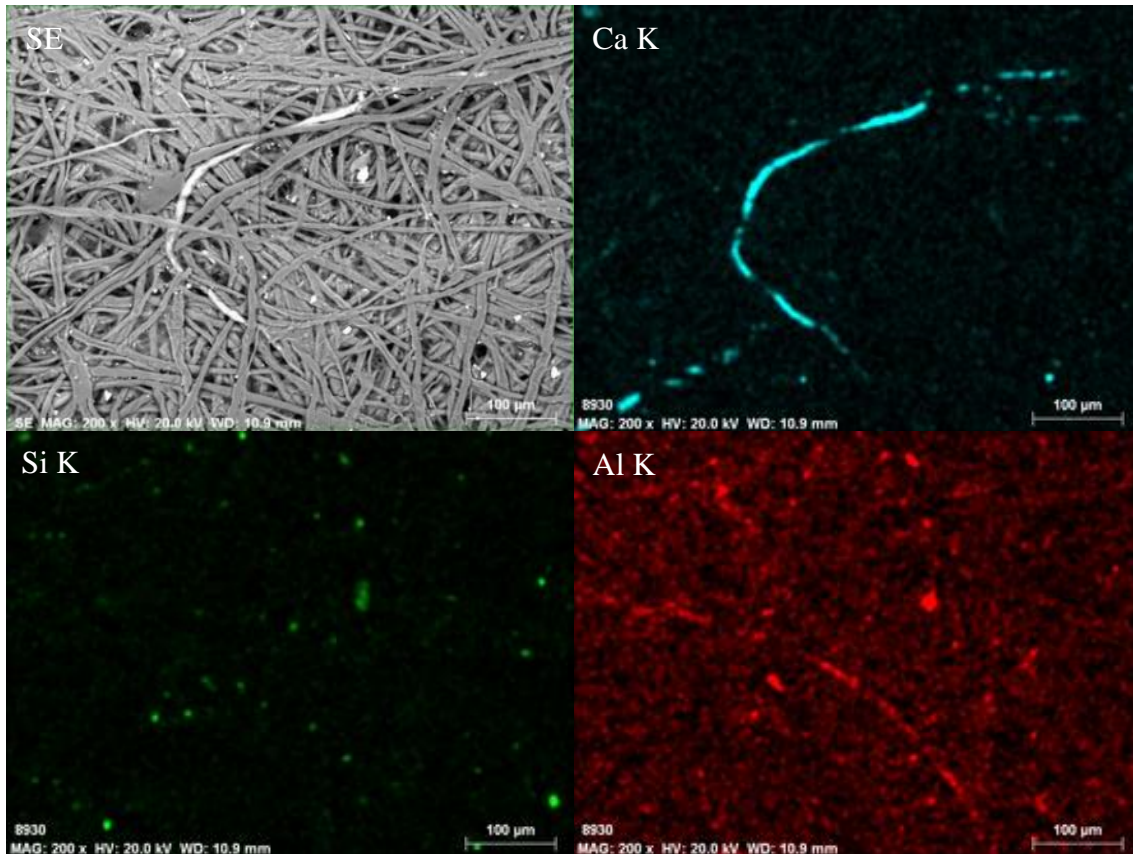


Figura 19 - Mapeamento elementar por EDS da amostra **A2a** na zona de *foxing*, mostrando os mapas de Al, Si e Ca.

Na amostra A6a com a análise pontual por EDS foram detetados elementos cálcio (Ca), alumínio (Al), silício (Si), potássio (K) e ferro (Fe) (figura 20). Estes elementos Al, Si e K remetem para outra possível carga, muscovite, um silicato hidratado de alumínio e potássio ($KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$). O ferro é um elemento que pode estar presente em qualquer constituinte, quer por contaminação da superfície ou como substituição estrutural na rede cristalina do mineral (BEAZLEY, 1991).

Outra hipótese é colocada num estudo realizado anteriormente para a caracterização deste papel, onde são identificados os elementos enxofre (S) e cálcio (Ca) na análise EDS, atribuindo a uma possível carga do papel, o sulfato de cálcio ($CaSO_4$) (SANTOS *et al*, 2014). No presente estudo apenas foi detetada a presença de sulfato de cálcio na amostra A2a. Possivelmente o sulfato de cálcio terá sido removido com os tratamentos realizados ou não ter sido detetado nas áreas de amostragem analisadas, na amostra A6a. No Anexo III é possível encontrar representadas as restantes imagens representativas dos resultados obtidos por SEM-EDS para estas amostras.

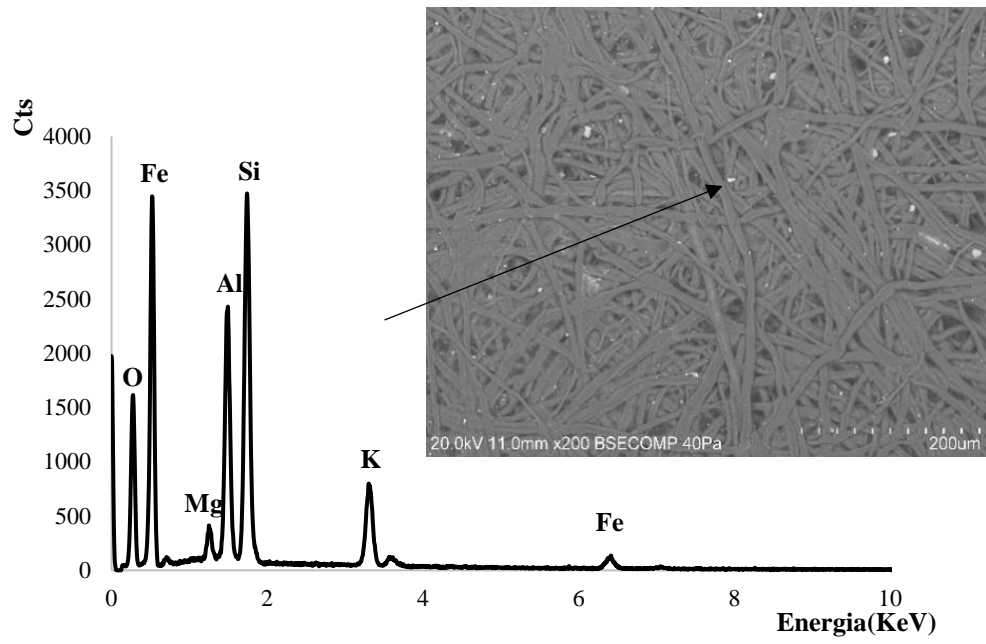


Figura 20 – Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra **A6a**.

4.2 Amostras C

Em estudos realizados anteriormente ao papel referente às amostras C não foram detetadas diferenças entre as zonas com *foxing* e sem *foxing* (figura 21a,b). Aluminossilicatos, carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e muscovite foram as possíveis cargas identificadas com a análise de EDS (SANTOS, 2014).

Ao analisar as amostras C, após o branqueamento com peróxido de hidrogénio 5% e tratamento borohidreto-gel com observadas no microscópio electrónico de varrimento foi possível observar algumas partículas com características distintas da morfologia das fibras do papel. Comparando as imagens obtidas ao papel sem tratamento e com tratamento (C2a e C6a), ambas na área com mancha de *foxing*, não é possível verificar alterações nas fibras. Em ambos os casos antes e depois de tratamento (C2a e C6a) é possível observar a existência de partículas (figura 21).

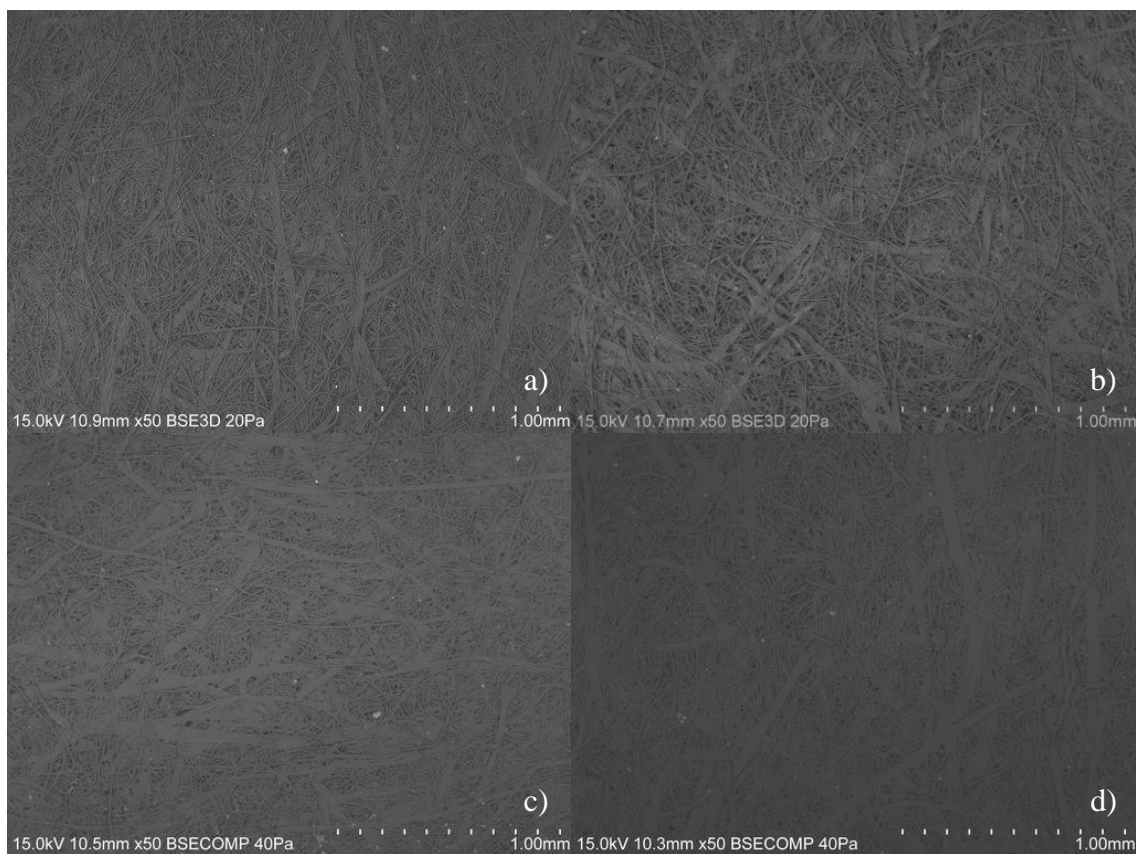


Figura 21 - Imagem obtida por SEM do papel C, sem tratamento: a) na zona de foxing; b) na zona sem foxing; a) amostra **C2a**, após branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5%, numa zona de foxing; b) amostra **C6a**, após tratamento com borohidreto-gel (Laboratório HERCULES).

Na amostra C2a, com análise pontual EDS foi possível detetar a presença alumínio (Al), silício (Si), potássio (K) e algum ferro (Fe) (figura 22). Sendo o alumínio e o silício os elementos predominantes em todas as análises pontuais realizadas. Estes elementos provavelmente são devidos às cargas aplicadas no papel, caulinite, um aluminossilicato hidratado ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$) ou muscovite, um silicato hidratado de alumínio e potássio ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$) e o ferro de possíveis contaminações ou alterações da estrutura cristalina dos minerais (Beazley, 1991).

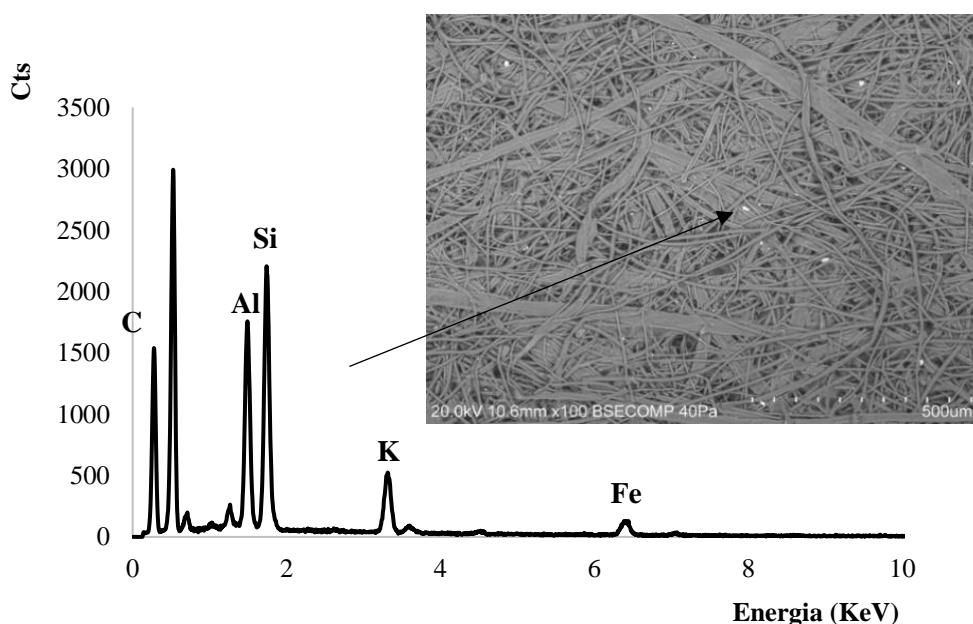


Figura 22 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C2a.

A amostra C6a com a análise pontual EDS foi possível detetar a presença essencialmente de alumínio (Al), silício (Si) e algumas partículas ricas em cálcio (figura 23 e figura 24). A existência de partículas ricas em cálcio foi também detetada pelo mapeamento elemental assim como a presença de Al e Si. As partículas de cálcio poderão ser devidas ao carbonato de cálcio (CaCO_3) uma carga muito utilizada no papel (BEAZLEY, 1991; MANENTE *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2015). A presença de carbonato de cálcio nestas acumulações deve-se provavelmente à reação lenta de carbonatação entre o hidróxido de

cálcio usado no processo de produção do papel e o dióxido de carbono presente no ar atmosférico (DABROWSKI *et al.*, 2003).

Num dos trabalhos realizados anteriormente de caracterização do mesmo papel (C) é referida uma outra possível carga, sulfato de cálcio (CaSO_4) pela presença dos elementos enxofre (S) e cálcio (Ca) na análise EDS (SANTOS *et al.*, 2014). No presente estudo não foi possível detetar estes elementos, provavelmente o sulfato de cálcio poderia não ter sido detetado nas áreas de amostragem analisadas ou ter sido removido com os tratamentos realizados. No Anexo III encontram-se representadas as restantes análises obtidas por SEM/EDS.

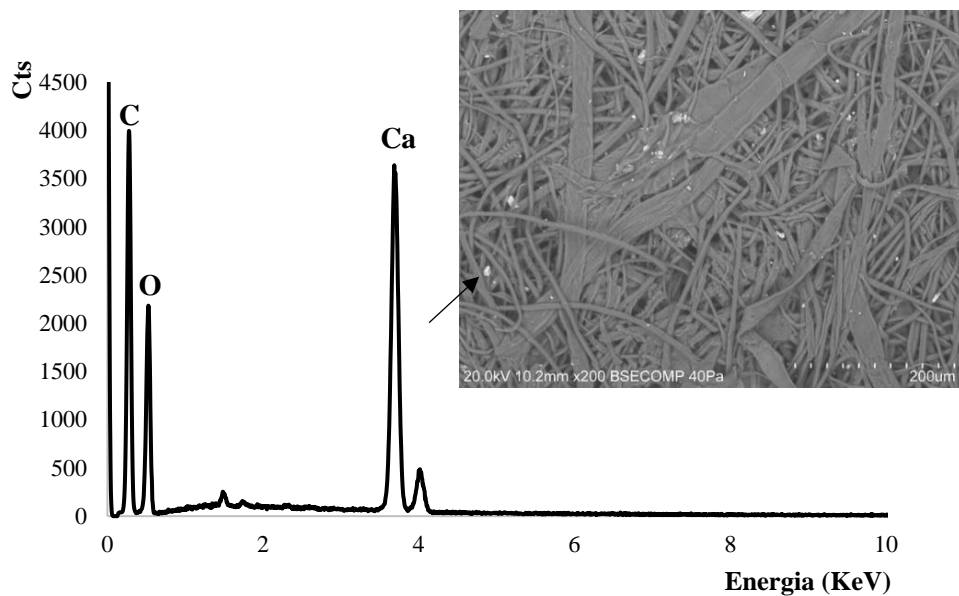


Figura 23 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra **C6a**.

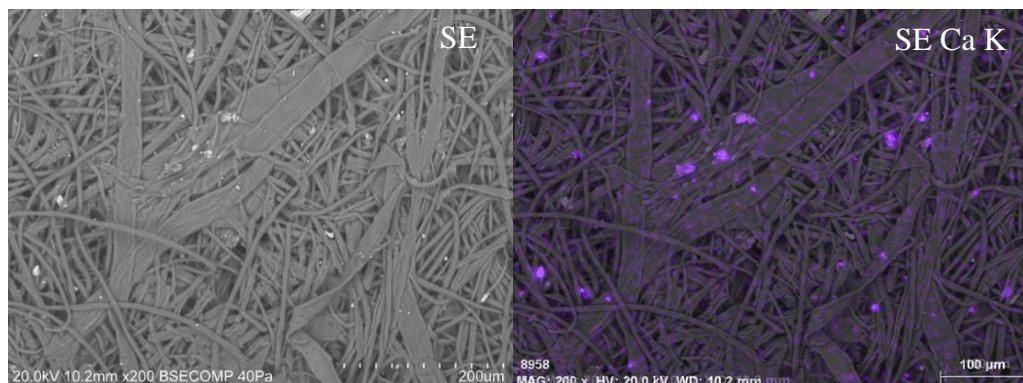


Figura 24 - Mapeamento elemental por EDS da amostra **C6a**, na zona de *foxing*, mostrando o mapa de Ca.

4.3 Amostras F

Acumulações de partículas ricas em cálcio foram encontradas nas manchas de *foxing* (figura 25) deste papel, em estudos anteriores, com a análise de SEM/EDS, sugerindo a presença de carbonato de cálcio (RELVAS, 2014).

A existência de partículas nas fibras também se verificou com observação no microscópio electrónico de varrimento realizada às amostras F. Comparando as imagens obtidas por SEM do papel antes dos tratamentos realizados (figura 25a, b) e depois dos tratamentos (figura 25c, d) é possível verificar que a quantidade de acumulações nas fibras diminuiu após realizados os tratamentos, continuando-se a verificar a existência de partículas. No Anexo III encontram-se representadas as imagens obtidas por SEM para as restantes amostras.

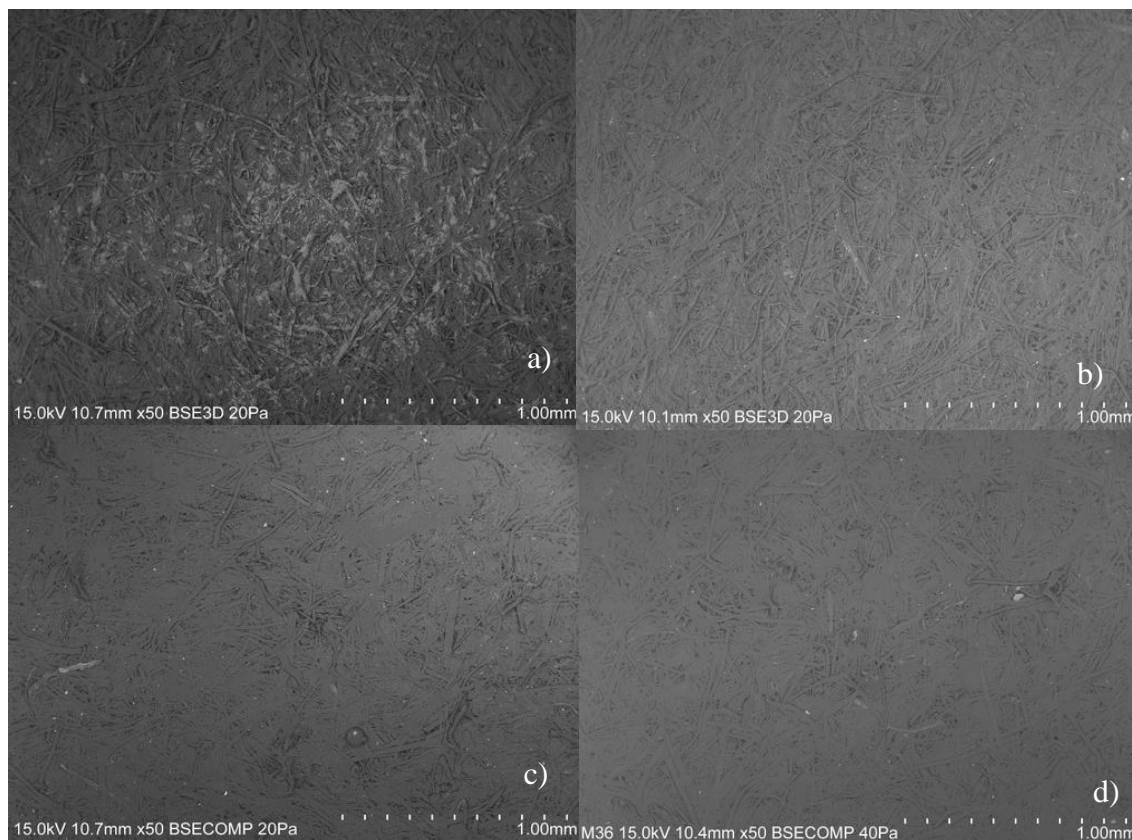


Figura 25 - Imagem obtida por SEM do papel F, sem tratamento: a) na zona de *foxing*; b) na zona sem *foxing*; c) amostra **F2a** após branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5%, numa zona de *foxing*; d) amostra **F3b** após branqueamento com permanganato de potássio por imersão, numa zona de *foxing* (Laboratório HERCULES).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares. Tratamento e estudo.

Ao analisar as amostras com EDS por análise pontual nas partículas detetaram-se principalmente a presença de cálcio (Ca) assim como silício (Si) e alumínio (Al) (figura 26). A presença de alumínio (Al), silício (Si), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) foi detetada por EDS nas acumulações existentes nas fibras do papel (figura 26 e figura 27).

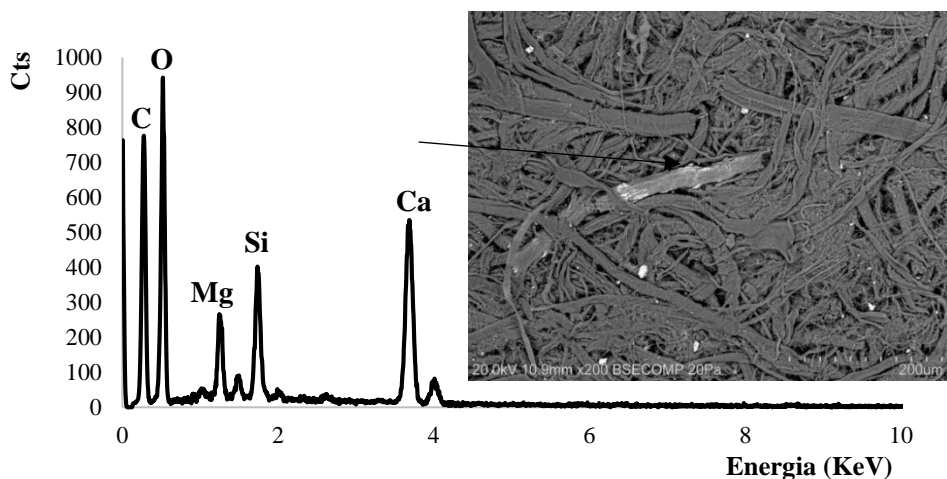


Figura 26 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra **F2a**.

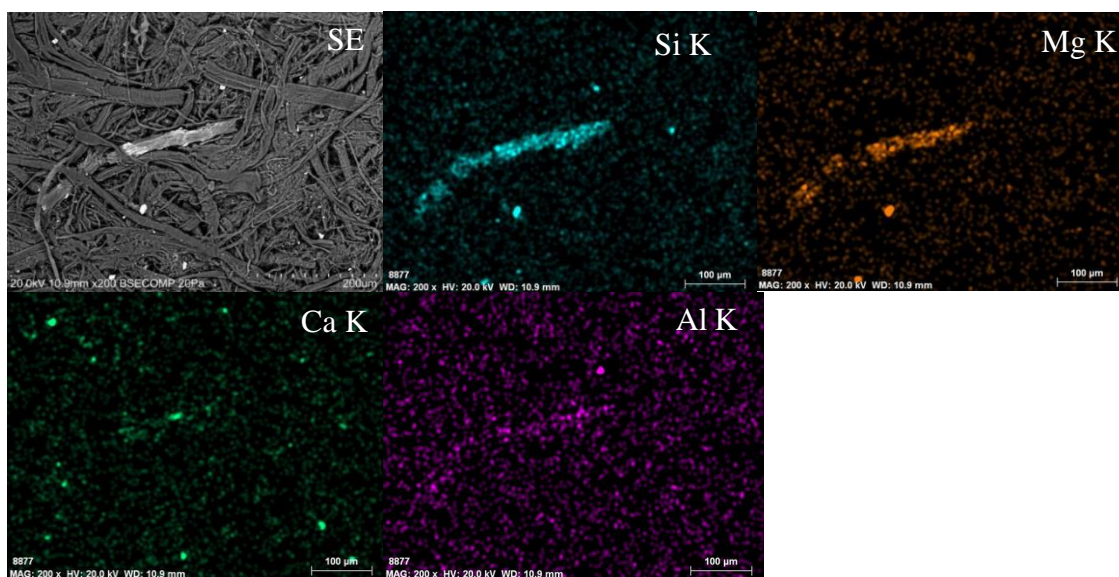


Figura 27 - Mapeamento elementar por EDS da amostra **F2a**, na zona de *foxing*, mostrando o mapa de Si, Mg, Al e Ca.

A sobreposição dos elementos Mg, Si, Al e Ca observados no mapeamento provavelmente é devida às cargas aplicadas no papel. O talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), um silicato de magnésio hidratado, uma carga aplicada no papel, usada para melhorar a opacidade e a

durabilidade do papel (BEAZLEY, 1991; NUNES *et al.*, 2015; WILSON, 2006). A presença de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) também remete para a possível utilização de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), um carbonato de cálcio e magnésio, como carga, vestígios deste mineral também podem estar presente no talco (BEAZLEY, 1991). A caulinite é outra possível carga aplicada neste papel devido a presença de alumínio nas análises por EDS. Muito utilizada em papéis do século XIX, a caulinite é um aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$) (BEAZLEY, 1991; NUNES *et al.*, 2015). A presença de cálcio nas amostras também poderá ser devida a vestígios de hidróxido de cálcio utilizado nos tratamentos.

5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FT-IR-ATR)

Os resultados obtidos com a análise por FT-IR-ATR foram muito semelhantes para as amostras A, C e F, com exceção das cargas. Como o papel é constituído maioritariamente por celulose, em todos os espectros das amostras A, C e F é possível observar uma acentuada absorção na região *fingerprint* da celulose, entre 1500-800 cm^{-1} (MANENTE *et al.*, 2012). Sendo a celulose um polímero de cadeia longa de glucose, contém na sua estrutura vários grupos O-H, tendo duas bandas características, uma por volta de 1080 cm^{-1} devido à ligação C-O e outra banda cerca de 3300 cm^{-1} devido a ligação de O-H (DERRICK, STULIK e LANDRY, 1999). As bandas entre 3000 e os 2800 cm^{-1} representam o estiramento da ligação C-H da celulose (MANENTE *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2015).

Comparando os espectros de FT-IR-ATR referentes às amostras A, C e F sem tratamento, nas áreas com e sem *foxing* (figura 28, figura 29 e figura 30) é possível verificar alteração na zona das proteínas. As proteínas são caracterizadas pela presença de bandas amida I e II. Nos espectros é possível observar duas bandas características das amidas I e II, perto dos 1650 cm^{-1} e o 1550 cm^{-1} , respetivamente, possivelmente devido a encolagem proteica, muito provavelmente gelatina (CALVINI e GORASSINI, 2002; MANENTE *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2015). Por outro lado, no espectro correspondente às áreas com *foxing*, o acréscimo observado na relação entre a intensidade das bandas pode ser atribuído à presença de fungos. Zotti (2011) refere que a presença de fungos é possível ser observada pelas bandas que correspondem das amida I e II e grupos polissacarídeos (por volta dos 1635 cm^{-1}). A presença de atividade fúngica nestes papéis foi identificada em estudos realizados anteriormente, que visavam a caracterização dos mesmos (SANTOS *et al.*, 2014; RELVAS *et al.*, 2015)

5.1 Amostra A

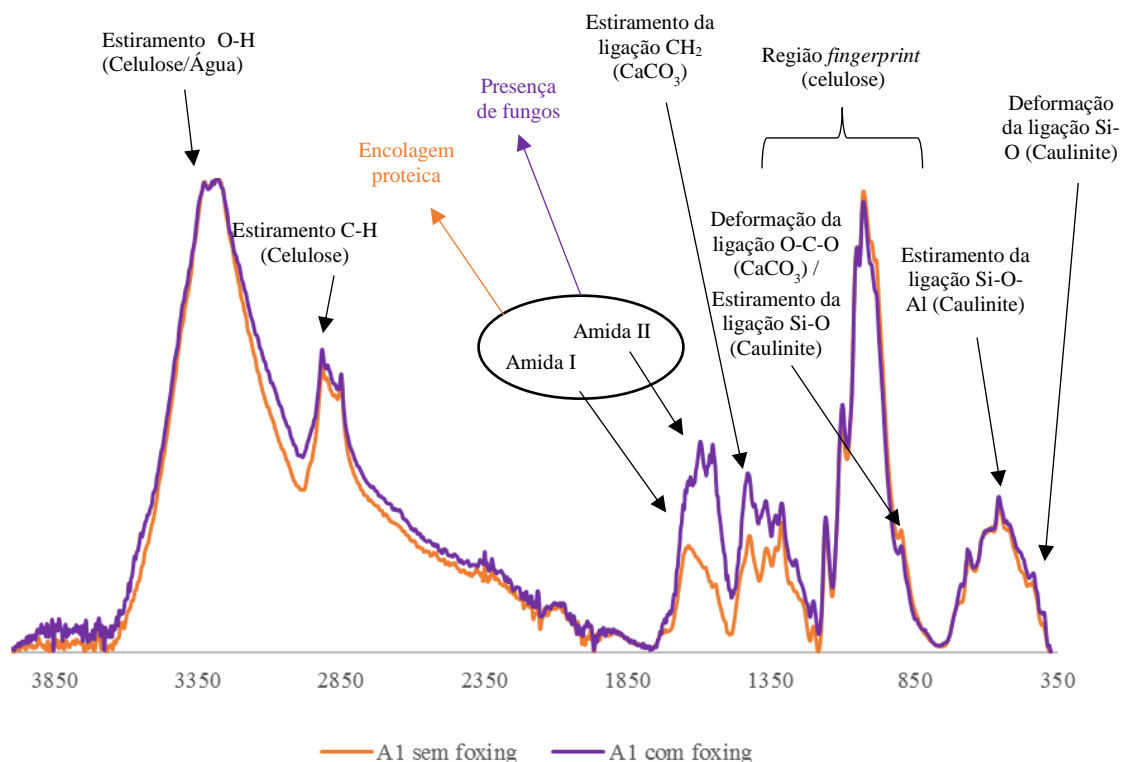


Figura 28 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento, nas zonas sem *foxing* e nas zonas com *foxing* (A1).

Nos espectros das amostras A (figura 28), é possível verificar a existência de duas bandas características do carbonato de cálcio (CaCO_3), o estiramento da ligação CH_2 ($1470\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$) e a deformação de ligação O-C-O ($910\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) (DERRICK, STULIK e LANDRY, 1999; ZOTTI, FERRONI e CALVINI, 2008; MANENTE *et al.*, 2012). Nos espectros (figura 28) estão presentes ainda o estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) sobreposto com a região de *fingerprint* da celulose, assim como o estiramento da ligação Si-O ($910\text{-}850\text{ cm}^{-1}$). Estas duas bandas são características da caulinite ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$), um aluminossilicato hidratado (DERRICK, STULIK e LANDRY, 1999). Ainda referente à presença de caulinite é possível também verificar duas bandas, por volta de 524 cm^{-1} e 460 cm^{-1} (PRONIEWICZ *et al.*, 2002; SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010; NUNES *et al.*, 2015). A presença de aluminossilicatos foi também observada com análise de EDS. Todos os números de onda correspondente atribuição e interpretação dos espectros das amostras A encontram-se na tabela 8.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

Tabela 8 – Número de onda, atribuição e interpretação dos espectros de FTIR da amostra A1 com e sem foxing

Número de onda (cm ⁻¹)		Interpretação
A1 <i>Foxing</i>	A1 <i>Sem foxing</i>	
3329	3326	Estiramento de ligação O-H Grupos hidroxilo da celulose; água na celulose
2916	2916	Estiramento da ligação C-H Celulose
1640	1636	Estiramento da ligação C=O Amida I (encolagem proteica - gelatina)
1640	1636	Estiramento da ligação C=O Amida I (fungos)
1545	1541	Estiramento da ligação C-N Amida II (fungos)
1545	1541	Estiramento da ligação C-N Amida II (encolagem proteica - gelatina)
1426	1425	Estiramento da ligação CH ₂ Carbonato de cálcio
1027	1027	Estiramento da ligação C-O-C Celulose
1027	1027	Estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si Caulinite/Muscovite
896	896	Deformação da ligação O-C-O Carbonato de cálcio
896	896	Estiramento da ligação Si-O Caulinite
517	518	Estiramento da ligação Si-O-Al Caulinite
470	468	Deformação da ligação Si-O Caulinite

5.2 Amostra C

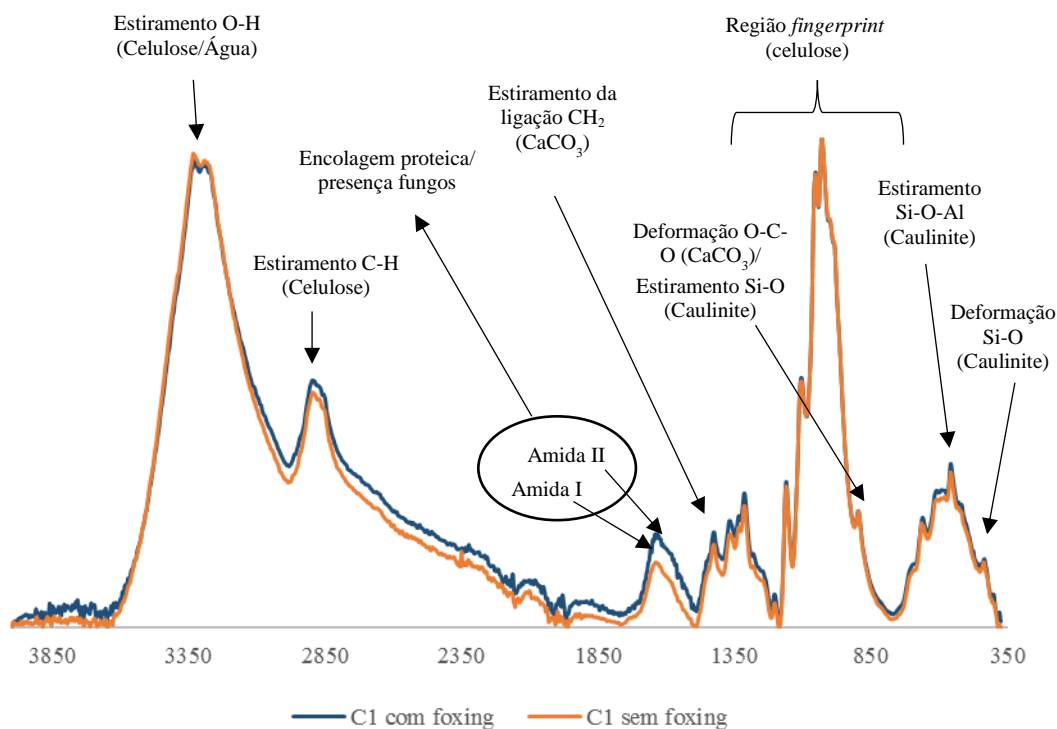


Figura 29 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento, nas zonas sem *foxing* e nas zonas com *foxing* (C1)

Nos espectros das amostras C é possível observar bandas provavelmente correspondentes às cargas do papel (figura 29). O estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si ($1100-1000\text{ cm}^{-1}$) sobreposto com a região de *fingerprint* da celulose, assim como o estiramento da ligação Si-O ($910-850\text{ cm}^{-1}$) são duas bandas características da caulinite ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$), um aluminossilicato hidratado. Outras duas bandas correspondentes à presença de caulinite, uma por volta de 524 cm^{-1} e outra por volta de 460 cm^{-1} , são visíveis nos espectros (PRONIEWICZ *et al.*, 2002; SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010; NUNES *et al.*, 2015). Com a análise de EDS foi também detetada a presença de aluminossilicatos neste papel. A presença de bandas características do carbonato de cálcio (CaCO_3) é visível nos espectros, assim como o estiramento da ligação CH_2 ($1470-1370\text{ cm}^{-1}$) e a deformação de ligação O-C-O ($910-850\text{ cm}^{-1}$) (DERRICK, STULIK e LANDRY, 1999; ZOTTI, FERRONI e CALVINI, 2008; MANENTE *et al.*, 2012). A calcite, um carbonato de cálcio foi possivelmente utilizado como carga do papel. Tal como na amostra A, toda a

interpretação e atribuição dos números de onda pertencentes às amostras C encontra-se representada na tabela 9.

Tabela 9 - Número de onda, atribuição e interpretação dos espectros de FTIR da amostra C1 com e sem foxing

Número de onda (cm ⁻¹)		Interpretação
C1 Foxing	C1 Sem foxing	
3326	3331	Estiramento de ligação O-H Grupos hidroxilo da celulose; água na celulose
2890	2894	Estiramento da ligação C-H Celulose
1631	1637	Estiramento da ligação C=O Amida I (encolagem proteica - gelatina)
1631	1637	Estiramento da ligação C=O Amida I (fungos)
1552	1541	Estiramento da ligação C-N Amida II (fungos)
1552	1541	Estiramento da ligação C-N Amida II (encolagem proteica - gelatina)
1425	1426	Estiramento da ligação CH ₂ Carbonato de cálcio
1029	1029	Estiramento da ligação C-O-C Celulose
1029	1029	Estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si Caulinite
896	896	Deformação da ligação O-C-O Carbonato de cálcio
896	896	Estiramento da ligação Si-O Caulinite
518	519	Estiramento da ligação Si-O-Al Caulinite
434	436	Deformação da ligação Si-O Caulinite

5.3 Amostra F

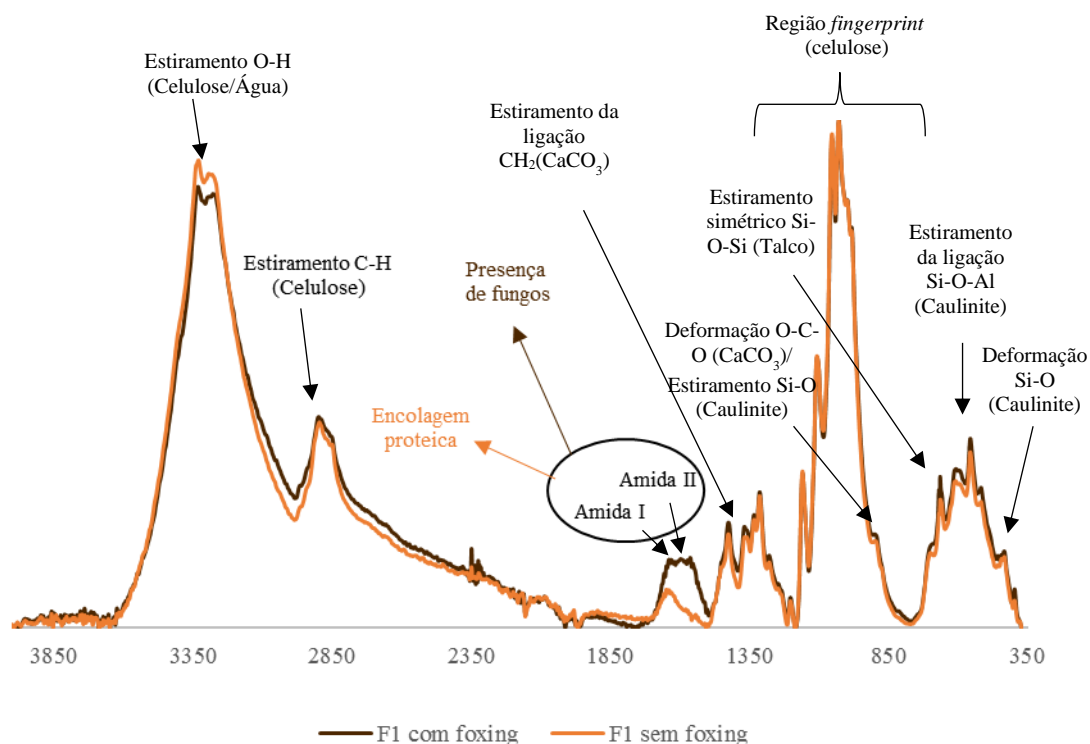


Figura 30 - Espectro de FTIR-ATR da amostra sem tratamento, nas zonas sem *foxing* e nas zonas com *foxing* (F1).

Ao analisar os espectros de FTIR-ATR referentes à amostra F1, é possível observar algumas bandas correspondentes às cargas do papel (figura 30). O estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) sobreposto com a região de *fingerprint* da celulose e o estiramento simétrico da ligação Si-O-Si por volta dos 667 cm^{-1} são duas bandas características do talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), um silicato de magnésio hidratado (BELGACEM, LLEWELLYN e NAHDI, 2008). A presença de silicatos de magnésio foi observada com a análise EDS. Outra possível carga identificada com base em silício foi a caulinite ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$), um aluminossilicato hidratado. Nos espectros é possível observar duas bandas características deste mineral, o estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) à semelhança do talco, e o estiramento da ligação Si-O ($910\text{-}850\text{ cm}^{-1}$). É possível também verificar duas bandas, por volta de 524 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , que correspondem à presença de caulinite (PRONIEWICZ *et al.*, 2002; SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010; NUNES *et al.*, 2015). A presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), é observada nos espectros pelas bandas características, o estiramento da ligação CH_2 ($1470\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$) e a deformação de ligação O-C-O ($910\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) (DERRICK, STULIK e LANDRY, 1999; ZOTTI,

FERRONI e CALVINI, 2008; MANENTE *et al.*, 2012). Toda a interpretação e atribuição dos números de onda pertencentes às amostras F encontra-se representada na tabela 10.

Tabela 10 - Número de onda, atribuição e interpretação dos espectros de FTIR da amostra F1 com e sem foxing

Número de onda (cm⁻¹)			
F1 Foxing	F1 Sem foxing	Atribuição	Interpretação
3331	3330	Estiramento de ligação O-H	Grupos hidroxilo da celulose; água na celulose
2898	2895	Estiramento da ligação C-H	Celulose
1639	1640	Estiramento da ligação C=O	Amida I (encolagem proteica - gelatina)
1639	1640	Estiramento da ligação C=O	Amida I (fungos)
1563	--	Estiramento da ligação C-N	Amida II (fungos)
1563	--	Estiramento da ligação C-N	Amida II (encolagem proteica - gelatina)
1429	1426	Estiramento da ligação CH ₂	Carbonato de cálcio
1029	1029	Estiramento da ligação C-O-C	Celulose
1029	1029	Estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si	Caulinite/Talco
894	896	Deformação da ligação O-C-O	Carbonato de cálcio
894	896	Estiramento da ligação Si-O	Caulinite
669	664	Estiramento simétrico Si-O-Si	Talco
518	518	Estiramento da ligação Si-O-Al	Caulinite
457	435	Deformação da ligação Si-O	Caulinite

5.4 Após tratamentos e envelhecimento (FT-IT-ATR)

As amostras A, C e F, após os vários tratamentos, foram também analisadas com o intuito de verificar possíveis alterações. Em todas as amostras, com exceção das amostras A5a, C5a e F5a, é possível observar uma redução na intensidade da banda das proteínas, mais propriamente na banda da amida II, por volta dos 1550 cm^{-1} . A alcalinização e aplicação de agentes branqueadores no papel pode remover a encolagem, particularmente o branqueamento com borohidreto de sódio, que contribui para a degradação da gelatina (HENRY, 1994; BANIK, BRÜCKLE e DANIELS, 2011). A remoção da encolagem, depois do branqueamento, pode explicar a redução destas bandas correspondentes às zonas das proteínas, sendo necessário a aplicação de uma nova encolagem. A encolagem aplicada após os tratamentos é à base de celulose (éter de celulose, metil hidroxietil celulose – Tylose MH300®), logo as suas bandas características vão ser semelhantes às bandas características da celulose, como é possível verificar no Anexo III (FELLER e WILT, 1990; STRNADOVÁ e ĎUROVIČ, 1994). Visto que os resultados para os tratamentos referidos são semelhantes, apenas serão apresentados os resultados de dois tratamentos da amostra A (figura 31) a título representativo, encontrando-se os restantes representados no Anexo III.

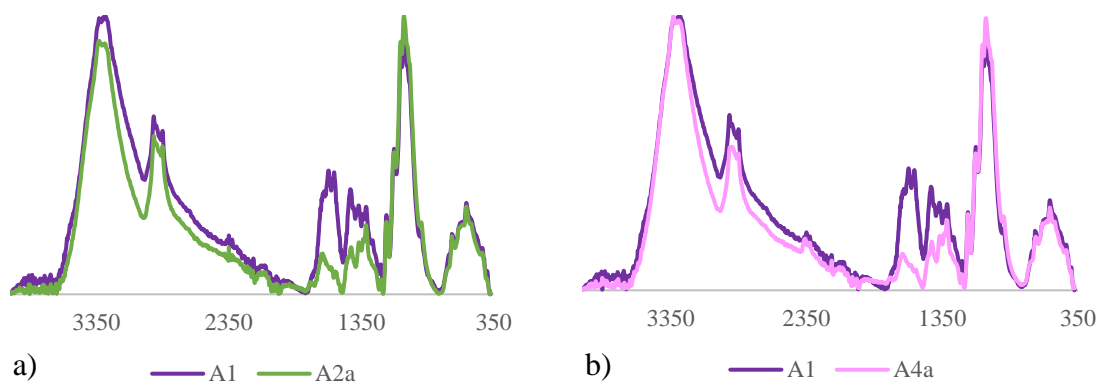


Figura 31 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1): a) amostra com a aplicação de H_2O_2 a 5% (A2a); b) amostra com a aplicação de NaBH_4 a 1% (A4a).

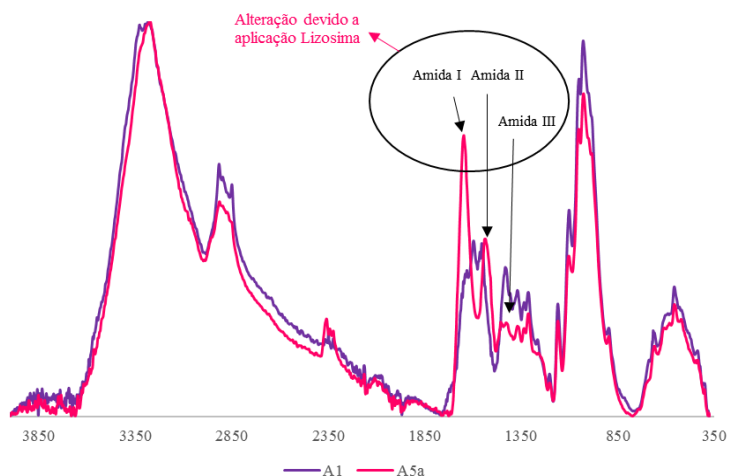


Figura 32 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (A5a).

No espectro correspondente à amostra A5a, comparando com a amostra A1 sem tratamento (figura 32), é possível observar uma grande alteração na região das proteínas, ou seja, nas bandas da amida I e II, por volta de 1650 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} , respetivamente. Estas bandas parecem bem definidas e mais intensas e é possível observar uma terceira banda correspondente a amida III, por volta de 1450 cm^{-1} , uma banda de deformação da ligação C-H (DERRICK, STULIK e LANDRY, 1999). Esta alteração será muito provavelmente devida à aplicação da lisozima de ovo de galinha no tratamento. A lisozima é uma proteína, sendo a sua banda característica a banda correspondente a amida I, por volta 1650 cm^{-1} (SASSI *et al.*, 2011). O mesmo foi possível observar nas amostras C5a e F5a.

Na figura 33 é possível verificar que a amostra com envelhecimento não teve alterações quando comparada com a amostra sem envelhecimento. Por este motivo, apenas foram analisadas as amostras A, sendo que as restantes se encontram no Anexo III.

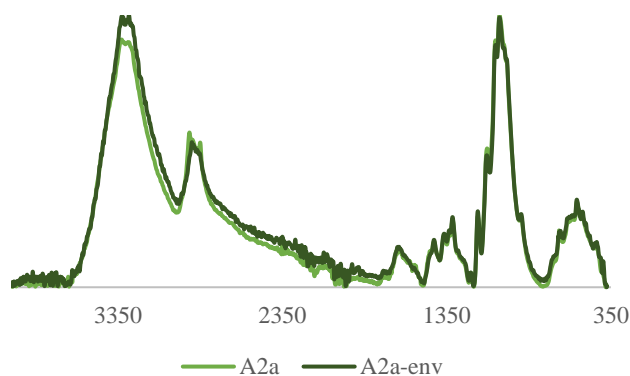


Figura 33 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de H₂O₂ a 5% (A2a) e da amostra com a aplicação de H₂O₂ a 5% envelhecida (A2a-env).

Considerações Finais

No presente estudo foram seleccionados cinco papéis com manchas de *foxing*, que, com o desenvolver do trabalho, foram divididos em dois grupos. No primeiro grupo encontram-se as amostras A, C e F em que foram realizados os tratamentos para remoção de manchas, pois a limpeza por via húmida não foi suficiente para as remover. No segundo grupo incluíram-se as amostras B e D que mostraram que nem sempre é necessário recorrer ao branqueamento ou outros tratamentos para a remoção de manchas, sendo a limpeza por via húmida neste caso suficiente.

Dos tratamentos realizados nas amostras do primeiro grupo, os que se mostraram mais eficazes na remoção de manchas de *foxing* foram os tratamentos com o borohidreto de sódio, tanto no branqueamento, como incorporado no gel. Embora depois do envelhecimento tenha sido possível verificar um ligeiro reaparecimento das manchas na amostra F4a, nas restantes amostras A e C, o mesmo não se verificou. Os branqueamentos por oxidação foram os que mostraram maior aumento da luminosidade nas amostras F depois dos tratamentos, mas depois do envelhecimento o branqueamento com borohidreto de sódio foi o que apresentou maior estabilidade da cor. Em todas as amostras o tratamento com enzima-quelante-gel não se mostrou eficaz na remoção das manchas de *foxing* e após o envelhecimento, este tratamento apresentou uma maior reversão da tonalidade do papel.

O tratamento com borohidreto-gel mostrou bons resultados com a aplicação em toda a amostra, mas a aplicação pontual deste tratamento deverá ser ponderada visto que o gel a 2% confere humidade suficiente para impregnar a estrutura do papel e criar linhas de maré.

Através da análise colorimétrica, os tratamentos com borohidreto de sódio mostraram um maior aumento da luminosidade do papel nas amostras A e C. Nas amostras F, os branqueamentos por oxidação, com exceção da amostra F3a, foram os que mostraram um maior aumento da luminosidade. Após o envelhecimento, podemos verificar que o branqueamento com borohidreto de sódio apresentou maior estabilidade da cor. O tratamento que apresentou piores resultados, com maior alteração após o envelhecimento foi o tratamento enzima-quelante-gel.

A análise SEM-EDS permitiu a caracterização elementar e morfológica das amostras após os tratamentos realizados. Com a análise por SEM, não foi possível identificar

alterações nas fibras, comparando com o papel sem tratamento. As acumulações ricas em cálcio nas fibras das amostras A e F, observáveis antes do tratamento, diminuíram consideravelmente com os tratamentos. A análise por EDS permitiu identificar as possíveis cargas utilizadas nas amostras. Em todas as amostras foi identificada a presença de Al e Si, que remete para a possível existência de caulinite como carga utilizada nas amostras. A moscovite é possivelmente uma das cargas utilizadas nas amostras A e C pela presença de Al, Si e K. Na amostra F foi identificada a presença de Si e Mg que remete para a possível utilização de cargas à base de magnésio, como talco ou dolomite. A presença de cálcio em todas as amostras pode ser devida à aplicação de hidróxido de cálcio nos tratamentos. Todas as possíveis cargas identificadas por SEM-EDS também foram identificadas por FTIR-ATR.

Com a análise de FT-IR-ATR foi possível observar em todas as amostras a utilização de materiais proteicos na encolagem, tais como a gelatina. A presença de amidas também remete para a possível presença de atividade fúngica, com uma maior exuberância nas amostras A. Depois de realizados os tratamentos em todas as amostras, exceto o tratamento enzima-quelante-gel, verificou-se uma diminuição de materiais proteicos, o que indica que parte da encolagem foi removida, assim como possíveis fungos e proteínas produzidos pelos mesmos nas amostras. A aplicação do tratamento enzima-quelante gel, deixa vestígios de materiais proteicos, pela aplicação da enzima neste tratamento. As amostras envelhecidas não apresentaram alterações quando comparadas com as análises de FT-IR-ATR realizadas antes do envelhecimento.

Com o desenvolver do trabalho alguns resultados obtidos inicialmente e consequentes conclusões resultantes no artigo já publicado (MATOS *et al.*, 2017) não se verificam no presente trabalho. Inicialmente o tratamento que mostrou melhores resultados foi o branqueamento com peróxido de hidrogénio a 5%, mas com os resultados obtidos com a aplicação de outros métodos e técnicas de caracterização, os tratamentos que mostraram melhores resultados foram os tratamentos com borohidreto de sódio.

Referências Bibliográficas

- ALI, M.; EMSLEY, A.M.; HERMAN, H.; HEYWOOD, R.J. (2001) - Spectroscopic studies of the ageing of cellulose paper. **Polymer**. ISSN 0032-3861. 42:7 (2001) 2893–2900. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00691-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00691-1).
- ANGELOVA L.; GRIDLEY, R.; HUGHES, A.; MINA L.; RAYNER, K.; SCHMITT, E.; SKELTON S.; SULLIVAN, M.; WALTHER, J. (2017) – Gels [Em linha]. [Consult. 8. Dez. 2016]. Disponível em WWW: < <http://www.conservation-wiki.com/wiki/Gels>>
- ARAI, H. (1987) - *On the foxing-causing fungi*. In GRIMSTAD, K.; HILL, J. – ICOM Committee for Conservation. Triennial meeting, 8th, Sydney, Australia, 1987. Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute, 1987. ISBN 0-89236-094-1. p. 1165–1167.
- ARAI, H. (1993) - *Relationship between fungi and brown spots found in various materials*. In TOISHI, K. - Biodeterioration of cultural property 2: proceedings of the 2nd international conference on biodeterioration of cultural property. Yokohama: International Communications Specialists, 1993. ISBN 4-9900279-1-4. p. 78-81.
- ARAI, H. (2000) - Foxing caused by fungi: twenty-five years of study. **International Biodeterioration and Biodegradation**. ISSN 09648305. 46:3 (2000) 181-188. doi: 10.1016/S0964-8305(00)00063-9.
- ARAI, H.; MATSUMURA, N.; MURAKITA, H. (1990) - *Induced foxing by components found in foxed areas*. In GRIMSTAD, K. – ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990, preprints. Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute, 1990. ISBN 0-89236-185-9. p. 801–803.
- ARDELEAN, E.; MELNICIUC-PUICĂ, N. (2013) - Conservation of paper documents damaged by foxing. **European Journal of Science and Theology**. ISSN 18410464. 9:2 (2013) 117–124.
- AREA, M. C.; CHERADAME, H. (2011) - Paper aging and degradation : recent findings and research methods. **BioResources**. ISSN: 1930-2126. 6:4 (2011) 5307–5337.

- ARNOLD, R. B. (2000) - ASTM paper aging research program. **The Book & Paper Group annual**. 19 (2000) 1–8.
- BAKER, C. (1993) - Bleaching ICCROM course handout. In **ICCROM Paper Conservation Course**. p. 129–153.
- BAKIN, G.; BRÜCKLE, I.; LACNER, R.; WEGELE, G (2013) – *Effect of sizing on paper – water interactions*. In BANIK, G; BRÜCKLE, I - Paper and water : a guide for conservators. Oxon: Routledge, 2013. ISBN 9780750668316.p.145-169.
- BANSA, H. (2002)- Accelerated ageing of paper: some ideas on its practical benefit. **Restaurator**. ISSN 0034-5806. 23:2 (2002) 106–117. doi: 10.1515/REST.2002.106.
- BEAZLEY, K. (1991)- Mineral fillers in paper. **The Paper Conservator**. 15:1 (1991) 17–27. doi: 10.1080/03094227.1991.9638393.
- BELGACEM, K.; LLEWELLYN, P.; NAHDI, K. (2008)- Thermal behaviour study of the talc. **Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications**. 2:6 (2008) 332-336.
- BERTALAN, Sarah; LEE, M. W.; PRICE, L. O. (1994) – 12. mold/fungi. [Em linha]. [Consult. 8. Fev. 2017]. Disponível em WWW: < http://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Mold>
- BICCHIERI, M.; RONCON, S.; ROMANO, F. P.; PAPPALARDO, L.; CORSI, M; CRISTOFORETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V.; SALVATTI, A.; TOGNONI (2002) - Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**. ISSN 05848547. 57:7 (2002) 1235–1249. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00056-3.
- BICCHIERI, M.; PAPPALARDO, L.; ROMANO, F. P.; ACUTIS, R. (2001)- Characterization of foxing stains by chemical and spectrometric methods. **Restaurator**. . ISSN 0034-5806. 22:1 (2001) 1–19. doi: 10.1515/REST.2001.1.
- BORUVKA, N. (2008) - The development of foxing stains on samples of book paper after accelerated ageing. **Journal of the Canadian Association for Conservation**. 33:613 (2008) 38–45.

- BRANDT, N. N.; CHIKISHEV, A.; ITOH, K.; REBRIKOVA, N. L. (2009) - ATR-FTIR and FT Raman spectroscopy and laser cleaning of old paper samples with foxings. **Laser Physics**. ISSN 1054-660X. 19:3 (2009) 483–492. doi: 10.1134/S1054660X09030220.
- BRÜCKLE, I. (2009) - Bleaching paper in conservation: decision-making parameters. **Restaurator**. ISSN 00345806. 30:4 (2009) 321–332. doi: 10.1515/rest.018.
- BURGESS, H. (1990)- *The colour reversion of paper after bleaching*. In PETHERBRIDGE, G. - International Conference on the Conservation of library and archive materials and the graphic arts, Cambridge, 22-26 September 1980: abstracts and preprints. London: Institute for Paper Conservation. Society of Archivists, 1980. p. 171–183.
- BURGESS, H. (1982) – Relationships between colour production in cellulose and the chemical changes brought about by bleaching. **The Book and Paper Group Annual**. 1 (1982) 1–8.
- BURGESS, H. (1988) - Practical considerations for conservation bleaching. **Journal of the Canadian Association for Conservation**. 13 (1988) 11–26.
- BURGESS, H. (1990) - *The stabilization of cellulosic fibres by borohydride derivatives*. In GRIMSTAD, K. ICOM Committee for Conservation, 9th triennial meeting, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990: preprints. Paris: ICOM Committee for Conservation, 1990 ISBN 0-89236-185-9. p. 447-452
- BURGESS, H. (1991) - The use of chelating agents in conservation treatments. **The paper conservator**. ISSN 03094227. 15:1 (1991) 36–44. doi: 10.1080/03094227.1991.9638395.
- BURGESS, H.; HANLAN, J. F. (1979) - Degradation of cellulose in conservation bleaching treatments. **Journal of the International Institute for Conservation - Canadian Group**. 4:2 (1979) 15–22.
- BURGESS, H.; REYDEN, D.; KEYES, K. M. (1994) - 19. bleaching. [Em linha]. [Consult. 10. Out. 2016]. Disponível em WWW: < [http://www.conservation-wiki.com/wiki/Bleaching_\(PCC\)](http://www.conservation-wiki.com/wiki/Bleaching_(PCC)).

- CAIN, C. E. (1992) - *Foxing caused by inorganic factors*. In TOISHI, K. - Biodeterioration of cultural property 2: proceedings of the 2nd international conference on biodeterioration of cultural property. Yokohama: International Communications Specialists, 1993. ISBN 4-9900279-1-4, p. 66-68.
- CALVINI, P.; GORASSINI, A. (2002) - The degrading action of iron and copper on paper a FTIR-deconvolution analysis. **Restaurator**. ISSN 0034-5806. 23:4 (2002) 205–221. doi: 10.1515/REST.2002.205.
- CALVINI, P.; GORASSINI, A. (2002) - FTIR – Deconvolution Spectra of Paper Documents. **Restaurator**. . ISSN 0034-5806. 23:1 (2002) 48–66. doi: 10.1515/REST.2002.48.
- CASTRO, K.; PROIETTI, N.; PRINCI, E.; PESSANHA, S.; CARVALHO, M. L.; VICINI, S.; CAPITANI, D.; MADARIAGA, J.M. (2008) - Analysis of a coloured Dutch map from the eighteenth century: The need for a multi-analytical spectroscopic approach using portable instrumentation. **Analytica Chimica Acta**. ISSN 00032670. 623:2 (2008) 187–194. doi: 10.1016/j.aca.2008.06.019.
- CHOI, S. (2007) - Foxing on paper: a literature review. **Journal of the American Institute for Conservation**. ISSN 01971360. 46:2 (2007) 137–152. doi: 10.1179/019713607806112378.
- CHOISY, P.; CHAPELLE, A.; THOMAS, D.; LEGOY, M. D. (1997) - Non invasive techniques for the investigation of foxing stains on graphic art material. **Restaurator**. ISSN 0034-5806. 18:3 (1997) 131–152. doi: 10.1515/rest.1997.18.3.131.
- CLEMENT, D. (1983) - The blistering of paper during hydrogen peroxide bleaching. **Journal of the American Institute for Conservation**. ISSN 01971360. 23:1 (1983) 47–62. doi: 10.2307/3179774.
- CORTE, A. M.; FERRONI, A.; SALVO, V. S. (2003) - Isolation of fungal species from test samples and maps damaged by foxing, and correlation between these species and the environment. **International Biodeterioration and Biodegradation**. ISSN 09648305. 51:3 (2003) 167–173. doi: 10.1016/S0964-8305(02)00137-3.

- DĄBROWSKI, J.; SIMMONS, J. S. G. (2003) - Permanence of early European hand-made papers. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**. ISSN 12303666. 11:1 (2003) 8-13.
- DANIELS, V.; MEEKS, Nigel D. (1988) - *Foxing caused by copper alloy inclusions in paper*. In Conservation of historic and artistic works on paper: proceedings of a conference, Ottawa, Canada, October 3 to 7, 1988. ISBN 0662594185. p. 229–233.
- DAVIES, M. C. (2012) - A chemical comparison of two different oxidizing bleaches and the history of early European paper and papermaking. Kingston, Ontario: s.n., 2012. Dissertação de mestrado.
- DERRICK, M.; STULIK, D.; LANDRY, J. (1999) - **Infrared spectroscopy in conservation science: scientific tools for conservation**. 1º ed. United States of America: The Getty Conservation Institute, 1999. 252p. ISBN 9788578110796.
- ĐUROVLČ, M.; ZELINGER, J. (1993) - Chemical Processes in the Bleaching of Paper in Library and Archival Collections. **Restaurator**. ISSN 18658431. 14:2 (1993) 78–101. doi: 10.1515/rest.1993.14.2.78.
- DYKE, Y. (2004) - Practical applications of protease enzymes in paper conservation. **Book and Paper Group Annual**. 23 (2004) 93–107.
- FELLER, R. L.; WILT, M. (1993) - **Evaluation of cellulose ethers for conservation**. 2º ed. United States of America: The Getty Conservation Institute, 1993. 161p. ISBN 0-89236-099-2.
- FERREIRA, A.; FIGUEIRA, F.; PESSANHA, S.; NIELSEN, I.; CARVALHO M. L. (2001) - Study of air-induced paper discolorations by infrared spectroscopy, X-ray fluorescence, and scanning electron microscopy. **Applied Spectroscopy**. ISSN 00037028. 64:2 (2010) 149–153. doi: 10.1366/000370210790619537.
- FIGUEIRA, F.; AFONSO, M.; ROCHA, A. C.; CARVALHO, M.L. (2009) - Levantamento de manchas em desenhos dos sec. XVI-XIX no MNAA. **Museologia**. 3 (2009) 19–29.
- FIGUEIRA, F., (2011) - Avaliação de branqueamentos utilizados numa coleção de papéis com manchas, comunicação oral in ciclo de conferências Em torno da Conservação

e Restauero, Laboratório José de Figueiredo, Museu Nacional de Arte Antiga, 23 de Fevereiro. (Não publicado)

FLORIAN, M. E. (1996) – The role of the conidia of fungi in fox spots. **Studies in Conservation**. ISSN 00393630. 41:2 (1996) 65–75.

FLORIAN, M. E. (2000) - Fungal spots in a book dated 1854 : causative species id and distribution ; and time , source , and method of contamination. **The Book and Paper Group Annual**. 19 (2000) 2–3.

FLORIAN, M. E.; MANNING, L. (1999) - The ecology of the fungal fox spots in a book published in 1854. **Restaurator**. ISSN 00345806. 20:3+4 (1999) 137–150.

FLORIAN, M. E.; MANNING, L. (2000) - SEM analysis of irregular fungal fox spots in an 1854 book: Population dynamics and species identification. **International Biodeterioration and Biodegradation**. . ISSN 09648305. 46:3 (2000) 205–220. doi: 10.1016/S0964-8305(00)00062-7.

FLORIAN, M. E. (1993) – *Conidial fungi (mould) activity on artifact materials: a new look at prevention, control, and eradication*. In BRIDGLAND, J. - ICOM Committee for Conservation 10th triennial meeting: Washington, DC, 22-27 August 1993: preprints. s.l: ICOM Committee for Conservation. ISBN 0-935868-65-8. p. 868–874.

GALLO, F.; PASQUARIELLO, G. (1993) - *Hypothesis on the biological origin of foxing*. In TOISHI, K. - Biodeterioration of cultural property 2: proceedings of the 2nd international conference on biodeterioration of cultural property. Yokohama: International Communications Specialists, 1993. ISBN 4-9900279-1-4.p. 73-76

GOLTZ, D.; ATTAS, M.; YOUNG, G.; CLOUTIS, E.; BEDYNSK, M. (2010)- Assessing stains on historical documents using hyperspectral imaging. **Journal of Cultural Heritage**. ISSN 12962074. 11:1 (2010) 19–26. doi: 10.1016/j.culher.2009.11.003.

HENNIGES, U.; POTTHAST, A. (2009) - Bleaching revisited: Impact of oxidative and reductive bleaching treatments on cellulose and paper. **Restaurator**. ISSN 00345806. 30:4 (2009) 294–320. doi: 10.1515/rest.017.

HENRY, W. (1994) - 17. Sizing/Resizing. [Em linha]. [Consult. 10. Jan. 2017]. Disponível em WWW: <http://www.conservation-wiki.com/wiki/Sizing_%26_Resizing>.

- HEY, M. (1977) - Paper bleaching: Its simple chemistry and working procedures. **The Paper Conservator**. 2:1 (1977) 10–23.
- HEY, M. (1979) - The washing and aqueous deacidification of paper. **The Paper Conservator**. ISSN 03094227. 4:1 (1979) 66–79. doi: 10.1080/03094227.1979.9638520.
- HOFFMANN, C.; REYDEN, D.; BAKER, M. (1991) - Comparison and evaluation of bleaching procedures: the effect of five bleaching methods on the optical and mechanical properties of new and aged cotton linter paper before and after accelerated aging. **The Book and Paper Group Annual**. 10:1 (1991) 109–126.
- HOFMANN, C.; FLAMM, V.; BANIK, G.; MESSNER, K. (1991) - Bleaching procedures to remove foxing stains from paper objects. **Wiener Berichte uber Naturwissenschaft in der Kunst**. . ISSN 09648305. 1:1 (1991) 346–365. doi: 10.1111/1758-2229.12313.
- HOLST, G. (1954) - The chemistry of bleaching and oxidizing agents. **Chemical reviews**. ISSN 0009-2665. 54:1 (1954) 169–194. doi: 10.1021/cr60167a005.
- HORTAL, J. (1993) - **Constituyentes fibrosos de pasta y papeles**. Terrassa: Edisgraf, 1993. 186 p. ISBN 84-600-8658-5.
- IANNUCELLI, S.; SOTGIU, S. (2010) - Wet treatments of works of art on paper with rigid gellan gels. **The Book & Paper Group annual**. 29:1 (2010) 25–39.
- JÚNIOR, J. (1999) – Estudo comparativo de métodos analíticos para a determinação de Fe e Ti em cimento portland. São Paulo: s.n., 1999. Dissertação de mestrado.
- KARBOWSKA-BERENT, J.; JARMIKO, J.; CZUCZKO, J. (2014) - Fungi in fox spots of a drawing by Leon Wyczkowski. **Restaurator**. ISSN 18658431. 35:2 (2014) 159–179. doi: 10.1515/res-2014-1000.
- KEYES, K. M. (1982)- Cleaning of works of art : alternatives to conventional methods of reducing on paper discoloration in works of art on paper. **The Book and Paper Group Annual**. 1:1 (1982) 100–104.

- KIRBY, A. J. (2001) - The lysozyme mechanism sorted - after 50 years. **Nature News and Views**. ISSN 1072-8368. 8:9 (2001) 737–739. doi: 10.1038/nsb0901-737.
- KRSTIĆ, D.; SCHAUPERL, Z. (2013) - characterization of foxing stains in eighteenth century books. **HDKBR INFO Magazin**. 3:3 (2013) 32–39.
- KRUTH, L. M. (1989) - Paper conservation update: Bleaching and fumigation. **Abbey Newsletter**. 13:5 (1989) 1–5.
- LEHTARU, J.; ILOMETS, T. (1997) - Use of chelating agent EDTA with sodium thiosulphate and sodium borohydride in bleaching treatment. **Restaurator**. ISSN 0034-5806. 18:4 (1997) 191–200. doi: 10.1515/rest.1997.18.4.191.
- LENG, Y. (2008) – *Scanning electron microscopy*. In: LENG, Y – Materials Characterization. Singapore: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 9780470823002.p. 121-144.
- LIÉNARDY, A.; DAMME, P. (1988) - A bibliographical survey of the bleaching of paper. **Restaurator**. ISSN 18658431. 9:4 (1988) 178–198. doi: 10.1515/rest.1988.9.4.178.
- LIÉNARDY, A.; DAMME, P. (1989) - Résultats de recherches expérimentales sur le blanchiment du papier.pdf. **Studies in conservation**. 34:1 (1989) 123–136.
- LIGTERINK, F. J.; PORCK, H. J.; SMIT, W. J.T. (1991) - Foxing stains and discolouration of leaf margins and paper surrounding printing ink. **The Paper Conservator**. ISSN 0309-4227. 15:1 (1991) 45–52. doi: 10.1080/03094227.1991.9638396.
- LUO, M. R. (2006) - Applying colour science in colour design. **Optics and Laser Technology**. ISSN 00303992. 38:4–6 (2006) 392–398. doi: 10.1016/j.optlastec.2005.06.025.
- SISTACH, M. C.; FERRER, N M. T.ROMERO (1998) - Fourier transform infrared spectroscopy applied to the analysis of ancient manuscripts. **Restaurator**. ISSN 0034-5806. 19:4 (1998) 173–186. doi: 10.1515/rest.1998.19.4.173.
- MALEŠIČ, J.; KOJC, M.; ŠELIH, V. S. (2008) - Assessment of the effect of various bleaching agents on papers with foxing stains. **Restaurator**. ISSN 00345806. 29:3 (2008) 142–154. doi: 10.1515/rest.2008.010.

- MAYER, D. (1994) – Fiber Identification. [Em linha]. [Consult. 20. Nov. 2016]. Disponível em WWW: <http://www.conservation-wiki.com/wiki/Fiber_Identification>
- MANENTE, S.; MICHELUZ, A.; GANZERLA, R.; RAVAGNAN, G.; GAMBARO, A. (2012)- Chemical and biological characterization of paper: A case study using a proposed methodological approach. **International Biodeterioration Biodegradation**. ISSN 09648305. 74 (2012) 99–108. doi: 10.1016/j.ibiod.2012.03.008.
- MANSO, M.; PESSANHA, S.; FIGUEIRA, F.; VALADAS, S.; GUILHERME, A.; AFONSO, M.; ROCHA, A. C.; OLIVEIRA, M. J.; RIBEIRO, I.; CARVALHO, M. L. (2009) - Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. ISSN 16182642. 395:7 (2009) 2029–2036. doi: 10.1007/s00216-009-3142-9.
- MANSO, M.; CARVALHO, M. L.; QUERALT, I.; VICINI, S.; PRINCI, E. (2011) - Investigation of the composition of historical and modern italian papers by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). **Applied Spectroscopy**. . ISSN 00037028. 65:1 (2011) 52–59. doi: 10.1366/10-06105.
- MATOS, M.; FIGUEIRA, F; FERREIRA, T. (2017) - *Imaging evaluation of local treatments for foxed papers*. In: MENEZES, M.; COSTA, D. R.; RODRIGUES, J. D. – Intangibility Matters International Conference on the values of tangible heritage, IMaTTE, proceedings. Lisboa: LNEC, 2007. ISBN 978-972-49-2295-9. p.335-344.
- MESQUITA, N.; PORTUGAL, A.; VIDEIRA, S.; RODRÍGUEZ-ECHEVERRÍA, S.; BANDEIRA, A. M L; SANTOS, M. J A; FREITAS, H. (2009)- Fungal diversity in ancient documents. A case study on the Archive of the University of Coimbra. **International Biodeterioration and Biodegradation**. ISSN 09648305. 63:5 (2009) 626–629. doi: 10.1016/j.ibiod.2009.03.010.
- MICO, A.; PINZARI, F. (2009) - *Application of enzymatic solution on paper to remove fungal stains. SEM-EDS evaluation of the effects*. In FERRARI, A. - 4th International Congress on "Science and Technology for the safeguard of cultural heritage in the

mediterranean Basin, Cairo Egypt. Italy: Institute of Chemical Methodologies, 2009
ISBN 8896680328.p. 553-557.

MISSORI, M.; RIGHINI, M.; SELCI, S. (2004) - Optical reflectance spectroscopy of ancient papers with discoloration or foxing. **Optics Communications**. ISSN 00304018. 231:1–6 (2004) 99–106. doi: 10.1016/j.optcom.2003.12.034.

MODICA, A. BRUNO, M.; DI BELLA, M.; ALBERGHINA, M.F.; BRAI, M.; FONTANA, D; TRANCHINA, L. (2016) - Characterization of foxing stains in early twentieth century photographic and paper materials. **Natural Product Research**. ISSN 14786419. 6419:1 (2016) 1–10. doi: 10.1080/14786419.2016.1180600.

NEEVEL, J.; REISSLAND, B. (2005) - Bathophenanthroline indicator paper: development of a new test for iron ions. **PapierRestaurierung**. 6:1 (2005) 28–36.

NIEHUS, L.; HENNIGES, U.; HORSKY, M.; PROHASKA, T.; POTTHAST, A.; BRÜCKLE, I. (2012) - Reducing the risks of hydrogen peroxide bleaching in presence of iron ions in paper. **Restaurator: international journal for the preservation of library and archival material**. ISSN 00345806. 33:3–4 (2012) 355–394. doi: 10.1515/res-2012-0016.

NOL, L.; HENIS, Y.; KENNETH, R. G. (2001) - Biological factors of foxing in postage stamp paper. **International Biodeterioration and Biodegradation**. ISSN 09648305. 48:1–4 (2001) 98–104. doi: 10.1016/S0964-8305(01)00072-5.

NORMAND, V.; LOOTENS, D L; AMICI, E.; PLUCKNETT, K. P.; AYMARD, P (2000) - New insight into agarose gel mechanical properties. **Biomacromolecules**. ISSN 1525-7797. 1:4 (2000) 730–738. doi: 10.1021/bm005583j.

NUNES, M.; RELVAS, C.; FIGUEIRA, F.; CAMPELO, J.; CANDEIAS, A.; CALDEIRA, A.; FERREIRA, Teresa (2015) - Analytical and Microbiological Characterization of Paper Samples Exhibiting Foxing Stains. **Microscopy and Microanalysis**. ISSN 1431-9276. 21:1 (2015) 63–77. doi: 10.1017/S143192761500001X.

OHNO, Y. (2000) - *CIE fundamentals for color measurements*. In Digital Printing Technologies; IS&T's NIP16, International Conference IS&T. Vancouver: IS&T, 2000.p.1-6.

- OZUTSUMI, K.; UCHIMA, Y.; KAWASHIM, T. (1990) - Structure of Iron(III)-Tiron. **Analytical Sciences**. 6 (1990) 573–577.
- PAUL, E. D.; GIMBA, C.E.; KAGBU, J.A.; NDUKWE, G. I. (2011) –Investigation into a novel method for fluoride monitoring - the bimi method. **Journal of Basic and Applied Chimestry**. ISSN 2090-424X. 1:8 (2011) 52–57.
- PEDERSOLI, J.; LIGTERINK, F. J.; PIETRO, G. (2000) - Browning of paper. **Restaurierung supplement**. 1 (2000) 47–54.
- PEDERSOLI, J.; LIGTERINK, F. J. (2001a) - Spectroscopic characterization of the fluorescence of paper at the wet-dry interface. **Restaurator**. ISSN 0034-5806. 22:3 (2001) 133–145. doi: 10.1515/REST.2001.133.
- PEDERSOLI, J. L.; LIGTERINK, F. J.; BOMMEL, M. (2001b) - *Investigation into fluorescence changes accompanying paper discoloration*. In: ICOM – CC Interim meeting of the Working Group On Graphic Documents at EVTEK Institute of Art and Design. (2001) p.7–10.
- PORCK, H. J. (2001) - **Rate of paper degradation the predictive value of artificial aging tests**. Amsterdam: European Commission on Preservation and Access, 2000. 40p. ISBN 90-6984-306-4.
- PRONIEWICZ, L. M.; PALUSZKIEWICZ, C.; WESEŁUCHA-BIRCZYŃSKA, A.; BARAŃSKI, A.; DUTKA, D. (2002) - FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper. **Journal of Molecular Structure**. . ISSN 00222860. 614:1–3 (2002) 345–353. doi: 10.1016/S0022-2860(02)00275-2.
- RAKOTONIRAINY, M. S.; BÉNAUD, O.; VILMONT, L. B. (2015) - Contribution to the characterization of foxing stains on printed books using infrared spectroscopy and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry. **International Biodeterioration and Biodegradation**. . ISSN 09648305. 101 (2015) 1–7. doi: 10.1016/j.ibiod.2015.02.031.
- RAKOTONIRAINY, M. S.; HEUDE, E.; LAVÉDRINE, B. (2007) - Isolation and attempts of biomolecular characterization of fungal strains associated to foxing on a 19th

century book. **Journal of Cultural Heritage**. ISSN 12962074. 8:2 (2007) 126–133. doi: 10.1016/j.culher.2007.01.003.

RAKOTONIRAINY, M. S.; DUBAR, P. (2013)- Application of bioluminescence ATP measurement for evaluation of fungal viability of foxing spots on old documents. **Luminescence**. ISSN 15227235. 28:3 (2013) 308–312. doi: 10.1002/bio.2382.

REBRIKOVA, N. L.; MANTUROVSKAYA, N. V. (2000) - Foxing: a new approach to an old problem. **Restaurator**. 21:2 (2000) 85–100.

RELVAS, C.; NUNES, M.; MOURINHA, A.T.; FERREIRA, T (2014) - Characterization of old paper samples exhibiting foxing. **Science, Technology and Cultural Heritage**. (2014) 243–249.

RELVAS, C. NUNES, M.; FIGUEIRA, F.; CAMPELO, J.; CANDEIAS, A.; CALDEIRA, A.T.; FERREIRA, T. (2015a) - Multi-analytical characterization of paper samples exhibiting foxing stains. **Microscopy and Microanalysis**. . ISSN 1431-9276. 21:S6 (2015) 78–79. doi: 10.1017/S1431927614014093.

RELVAS, C. NUNES, M.; MANSO M.; BARRULAS, P.; MIGUEL, C.; CARVALHO, M. L.; CALDEIRA, A.T.; FIGUEIRA, F.; FERREIRA, T. (2015b) - *A multi-analytical approach to study foxed papers from the xviii and xx centuries*. In: Technart 2015 - Non-Destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage, Catânia, Itália, 26-30 abril. (2015).

REYDEN, D. (1992) - recent scientific research in paper conservation. **Journal of the American Institute for Conservation**. ISSN 01971360. 31:1 (1992) 117–138. doi: 10.2307/3179619.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. (2010) - Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **Journal of Modern Physics**. ISSN 2153-1196. 1:4 (2010) 206–210. doi: 10.4236/jmp.2010.14031.

SANTOS, M.; NUNES, M.; RELVAS, C.; MANSO, M.; CARVALHO, M. L.; CALDEIRA, A.T.; FIGUEIRA F.; T. FERREIRA (2014) *Analytical and*

Microbiological Studies on Paper Exhibiting Foxing. In: Synchrotron Radiation and Neutrons in Art and Archaeology Conference SR2A, Paris, França, (2014).

SASSI, P.; GIUGLIARELLI, A.; PAOLANTONI, M.; MORRESI, A.; ONORI, G. (2011) - Unfolding and aggregation of lysozyme: A thermodynamic and kinetic study by FTIR spectroscopy. **Biophysical Chemistry**. ISSN 03014622. 158:1 (2011) 46–53. doi: 10.1016/j.bpc.2011.05.002.

SCLOCCHI, M.; KRAKOVÁ, L.; PINZARI, F.; COLAIZZI, P.; BICCHIERI, M.; NIKOLETA, Š.; PANGALLO, D. (2017) - Microbial life and death in a foxing stain : a suggested mechanism of photographic prints defacement. **Microbial Ecology**. ISSN 00953628. 73:4 (2017) 815-826. doi: 10.1007/s00248-016-0913-7.

SEQUEIRA, S.; CABRITA, E. J.; MACEDO, M. F. (2012) - Antifungals on paper conservation: An overview. **International Biodeterioration and Biodegradation**. . ISSN 09648305. 74 (2012) 67–86. doi: 10.1016/j.ibiod.2012.07.011.

SMITH, A. W. (2012) - Bleaching in paper conservation. **Restaurator**. ISSN 00345806. 33:3–4 (2012) 223–248. doi: 10.1515/res-2012-0011.

SOARES, Sandra; RICARDO, N; JONES, S.; HEATLEY, F. (2001) - High temperature thermal degradation of cellulose in air studied using FTIR and ¹H and ¹³C solid-state NMR. **European Polymer Journal**. ISSN 00143057. 37:4 (2001) 737–745. doi: 10.1016/S0014-3057(00)00181-6.

SOTO-MARTÍN, O. (2014) - Colorimetric measurements as control elements in wood conservation status. **Conservar Património**. . ISSN 1646043X. 20 (2014) 75–79. doi: 10.14568/cp2014014.

STIBER, L.; O'LOUGHLIN, E. (1992) - Hinge, tape and adhesive removal. [Em linha]. [Consult. 10. Out. 2016]. Disponível em WWW: < http://www.conservation-wiki.com/wiki/Hinge,_Tape_and_Adhesive_Removal>

STREBEL, M. (2012) - Potassium permanganate bleaching of an 18th-century hand-coloured aquatint print. **Restaurator**. ISSN 00345806. 33:3–4 (2012) 409–428. doi: 10.1515/res-2012-0018.

- STRLIC, M.; KOLAR, J. (2003)- Evaluating and enhancing paper stability - needs and recent trends. **Cultural heritage research: a pan-European challenge**. (2003) 79–86.
- STRLIČ, M.; KOLAR, J.; LICHTBLAU, D. (2007) - The SurveNIR project - a dedicated near infra-red instrument for paper characterization. **Museum Microclimates**. (2007) 81–84.
- STRNADOVÁ, J.; ĎUROVIČ, M. (1994) - The cellulose ethers in paper conservation. **Restaurator**. ISSN 18658431. 15:4 (1994) 220–241. doi: 10.1515/rest.1994.15.4.220.
- STUART, B. H. (2007) - **Analytical techniques in materials conservation**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 424p. ISBN 978-0-470-01280-2.
- SUESS, H. U. (2009)- Bleaching. **Restaurator**.ISSN 00345806. 30:4 (2009) 245–279. doi: 10.1515/rest.015.
- SULLIVAN, M.; BROGDON-GRANTHAM, S.; TAIRA, K. (2014) - New approaches to cleaning works of art on paper and photographs. **Anagpic**. 18 (2014).
- SURYAWANSHI, D. G.; BISARIA, S. K. (2005) - Removing metallic stains from paper objects using chelating agent EDTA. **Restaurator**. ISSN 00345806. 26:4 (2005) 276–285. doi: 10.1515/REST.2005.276.
- SWAMINATHAN, R.; KUMAR RAVI, V.; KUMAR, S.; VENKATA, M.; SATISH, K.; CHANDRA, N. (2011) - Lysozyme: A model protein for amyloid research. **Advances in Protein Chemistry and Structural Biology**. ISBN 9780123864833. 84 (2011) 63-111. doi: 10.1016/B978-0-12-386483-3.00003-3.
- TAIWO, F. A. (2008) - Mechanism of tiron as scavenger of superoxide ions and free electrons. **Spectroscopy**. . ISSN 07124813. 22:6 (2008) 491–498. doi: 10.3233/SPE-2008-0362.
- TANG, L. C. (1978) - Determination of iron and copper in 18th and 19th century books by flameless atomic absorption spectroscopy. **Journal of the American Institute for Conservation**. ISSN 01971360. 17:2 (1978) 19–32. doi: 10.1179/019713678806029193.

- TANG, L. C. (1986) - Stabilization of paper through sodium borohydride treatment. **Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value**. 13 (1986) 427–441.
- THAMMASIRIRAK, S.; PUKCOTHANUNG, Y.; PREECHARRAM, S.; DADUANG, S.; PATRAMANON, R.; FUKAMIZO, T.; ARAKI, T. (2010) - Antimicrobial peptides derived from goose egg white lysozyme. **Comparative biochemistry and physiology. Toxicology & pharmacology : CBP**. . ISSN 1532-0456. 151:1 (2010) 84–91. doi: 10.1016/j.cbpc.2009.08.009.
- TIMAR, A., (1993) - *Deterioration of vegetable fibers*. In:KRIST, G.; BANIK G. - Paper Conservation Course, Review on Paper Chemistry, ICCROM, Rome (1993) 45-47.
- VALENTIN, N. (1986) - Biodeterioration of library materials disinfection methods and new alternatives. **The Paper Conservator**. ISSN 03094227. 10:1 (1986) 40–45. doi: 10.1080/03094227.1986.9638530.
- WARDA, J. BRÜCKLE, I.; BEZÚR, A.; KUSHEL, D. (2007) - Analysis of Agarose, Carbopol, and Laponite Gel Poultices in Paper Conservation. **Journal of the American Institute for Conservation**. ISSN 01971360. 46:3 (2007) 263–279. doi: 10.2307/40024999.
- WILSON, I. (2006) - Filler and Coating Pigments for Papermakers. **Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses**. (2006) 1287–1300.
- ZERVOS, S. (2010) - *Natural and accelerated ageing of cellulose and paper : A literature review*. In LEJEUNE A.; DEPREZ T. - Cellulose : structure and properties , derivatives and industrial uses. s.l.: Nova Science Publishers, Incorporated, 2010. ISBN 1608763889 1–42.
- ZERVOS, S.; ALEXOPOULOU, I. (2015) - Paper conservation methods: a literature review. **Cellulose**. ISSN 09690239. 22:5 (2015) 2859–2897. doi: 10.1007/s10570-015-0699-7.
- ZERVOS, S.; MOROPOULOU, A. (2006) - Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions: A literature review. **Restaurator**. ISSN 00345806. 27:4 (2006) 219–274. doi: 10.1515/REST.2006.219.

ZOTTI, M.; FERRONI, A.; CALVINI, P. (2008) - Microfungal biodeterioration of historic paper: Preliminary FTIR and microbiological analyses. **International Biodeterioration and Biodegradation**. ISSN 09648305. 62:2 (2008) 186–194. doi: 10.1016/j.ibiod.2008.01.005.

ZOTTI, M.; FERRONI, A.; CALVINI, P. (2011) - Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. **International Biodeterioration and Biodegradation**. ISSN 09648305. 65:4 (2011) 569–578. doi: 10.1016/j.ibiod.2010.01.011.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

ANEXOS

Anexo I

Análise de fibras

Grupo I

Amostra A

O papel das amostras A apresenta fibras de trapo, com bastante encolagem tornando o processo de separação das fibras mais difícil e trabalhoso, sendo possível observar alguns vestígios da encolagem (figura 34). É possível observar fibras longas com as extremidades pontiagudas, muitas delas aparecem quebradas, com “joelhos” de crescimento, características morfológicas típicas do linho ou cânhamo.



Figura 34 - Fibras de trapo com vestígios da encolagem do papel A ampliação de 160x (Lília Esteves – LJF).

Amostras C

O papel das amostras C apresenta também fibras de pasta branqueada de resinosa com palha. Podemos observar fibras com uma tonalidade arroxeadada, fibras longas com vasos característicos das fibras de resinosa e fibras muito finas e pentes característicos das fibras de palha (figura 35).



Figura 35 - Fibra do papel C, ampliação 160x: a) fibras finas e pentes característicos das fibras de palha b) fibra de resinosa (Lília Esteves – LJF).

Amostras F

Ao observar as fibras correspondentes ao papel F podemos verificar que se trata de fibras de trapo. As fibras aparecem muito maceradas com microfibrilas mas é possível observar os “joelhos” de crescimento característicos das fibras de trapo (figura 36).

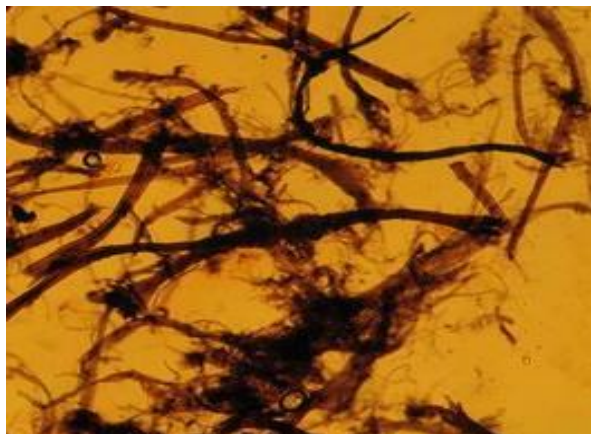


Figura 36 - Fibras de trapo do papel F, ampliação 160x(Lília Esteves – LJF).

Grupo II

Amostra B

O papel das amostras B apresenta fibras de pasta branqueada de resinosa com palha. Observando as fibras podemos verificar que estas são de uma pasta branqueada pois têm uma tonalidade arroxeadada, se fosse uma pasta mecânica a tonalidade das fibras seria amarelada. Em termos morfológicos podemos observar dois tipos de fibras. As fibras de palha com fibras muito finas e pentes característicos deste tipo de fibras e fibras longas com vasos característicos das fibras de resinosa (figura 37).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

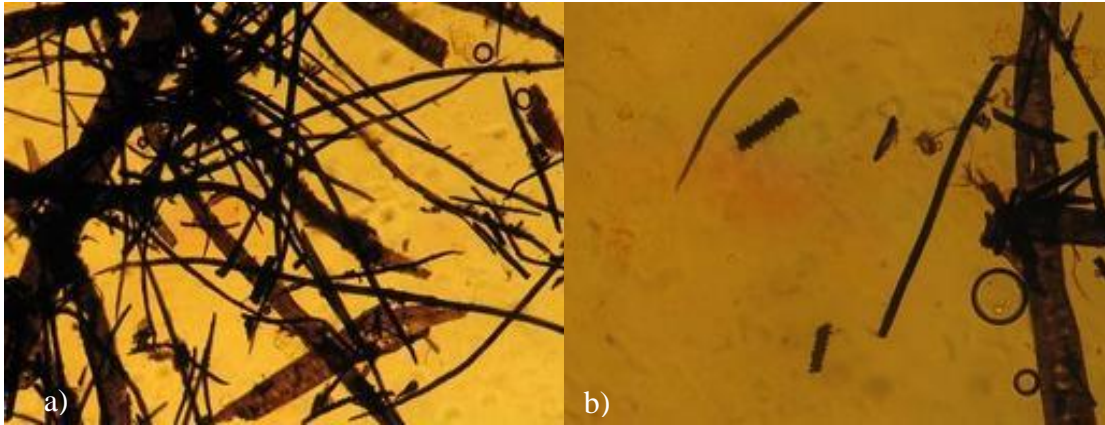


Figura 37 – Fibras do papel B: a) de resinosa e fibras de palha; b) pentes característicos das fibras de palha (Lília Esteves – LJF).

Amostras D

O papel referente às amostras D tem o mesmo tipo de fibras que os papéis B e C, fibras de pasta branqueada de resinosa com palha. Ao observar as fibras podemos observar os “pentes” e fibras muito finas características das fibras de palha e as fibras de resinosa longas e vasos na sua estrutura (figura 38).



Figura 38 - Fibras de resinosa e palha do papel D, ampliação de 160x (Lília Esteves – LJF).

Anexo II

Colorimetria

Tabela 11 - Valores das coordenadas L*a*b*C*h das amostras A.

Coordenadas CIE Lab					
Amostras	L	a*	b*	C*	h
A1	71,37	2,83	16,06	16,31	80,01
A2a	74,92	1,92	12,93	13,11	80,58
A2a-env	74,36	2,00	13,01	13,15	81,73
A2b	76,50	0,76	10,35	10,37	85,82
A2b-env	75,12	1,10	13,85	13,90	85,45
A3a	73,98	2,60	14,21	14,44	79,62
A3b	76,82	1,50	11,81	11,91	82,77
A3b-env	76,17	1,75	14,65	14,76	83,18
A4a	77,73	1,37	12,00	12,08	83,50
A4a-env	77,40	1,38	12,26	12,32	84,29
A5a	72,00	3,08	11,58	11,98	75,09
A5a-env	71,72	3,49	17,58	17,81	78,75
A6a	76,85	1,46	11,07	11,17	82,48
A6a-env	76,75	1,70	13,40	13,49	83,16

Tabela 12 - Valores das coordenadas L*a*b*C*h das amostras C.

Coordenadas CIE Lab					
Amostras	L	a*	b*	C*	h
C1	79,33	1,36	16,11	16,17	85,18
C2a	81,35	0,10	8,79	8,79	89,33
C2a-env	80,42	0,18	12,43	12,43	89,18
C2b	82,33	-0,76	7,24	7,27	96,01
C2b-env	81,46	-0,58	9,21	9,22	93,61
C3a	81,11	0,36	10,83	10,84	88,15
C3b	82,10	-0,64	6,47	6,51	95,69
C3b-env	80,61	-0,28	10,99	10,99	91,43
C4a	82,36	-0,35	5,48	5,50	93,64
C4a-env	81,67	-0,33	7,73	7,74	92,47
C5a	79,88	0,70	12,35	12,37	86,51
C5a-env	77,47	1,87	16,81	16,91	83,65
C6a	82,66	-0,28	7,14	7,14	92,23
C6a-env	81,79	-0,20	9,58	9,58	91,19

Tabela 13 - Valores das coordenadas L*a*b*C*h das amostras F.

Coordenadas CIE Lab					
Amostras	L	a*	b*	C*	h
F1	84,33	0,43	5,01	5,03	85,16
F2a	86,35	0,00	3,80	3,80	89,87
F2a-env	85,31	0,03	4,62	4,62	89,57
F2b	87,73	-0,19	2,30	2,31	94,70
F2b-env	85,73	-0,13	3,61	3,61	92,05
F3a	85,60	0,16	3,76	3,76	87,56
F3b	86,42	-0,08	3,08	3,08	91,44
F3b-env	84,04	0,11	6,49	6,49	89,01
F4a	86,13	0,09	3,21	3,21	88,30
F4a-env	85,66	-0,04	3,50	3,50	91,69
F5a	85,54	1,01	4,24	4,37	73,07
F5a-env	82,54	0,99	9,74	9,79	84,19
F6a	85,65	0,07	4,90	4,91	89,20
F6a-env	85,15	0,13	5,87	5,72	88,72

Anexo III

VP-SEM/EDS

Amostra A2a

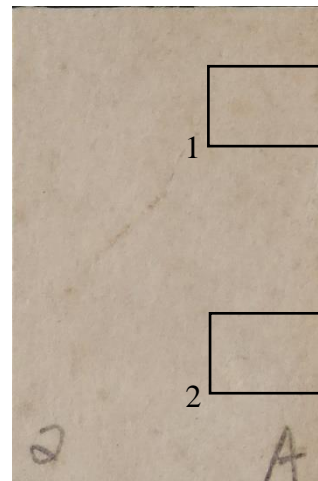


Figura 39 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra A2a.

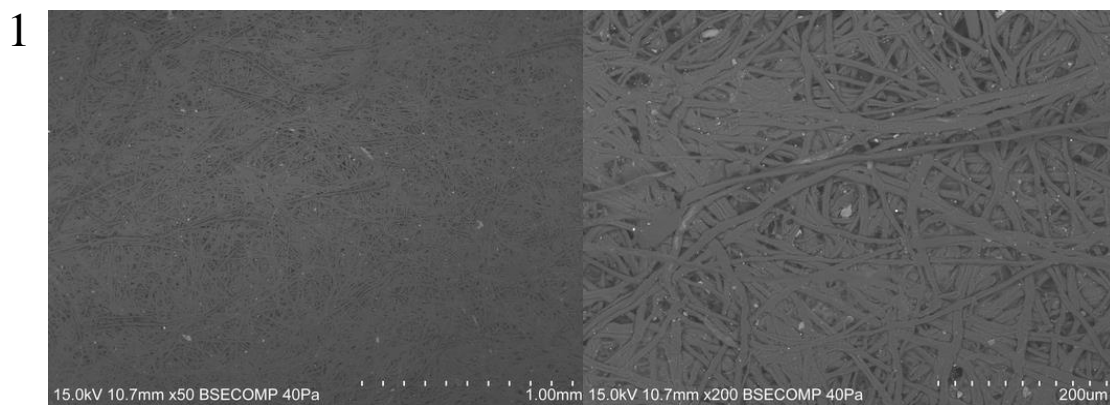


Figura 40 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra A2a.

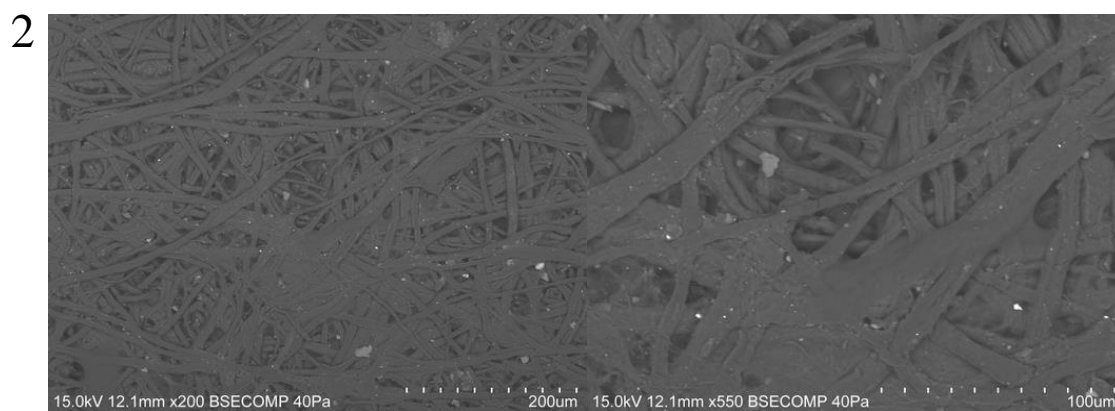


Figura 41 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra A2a.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

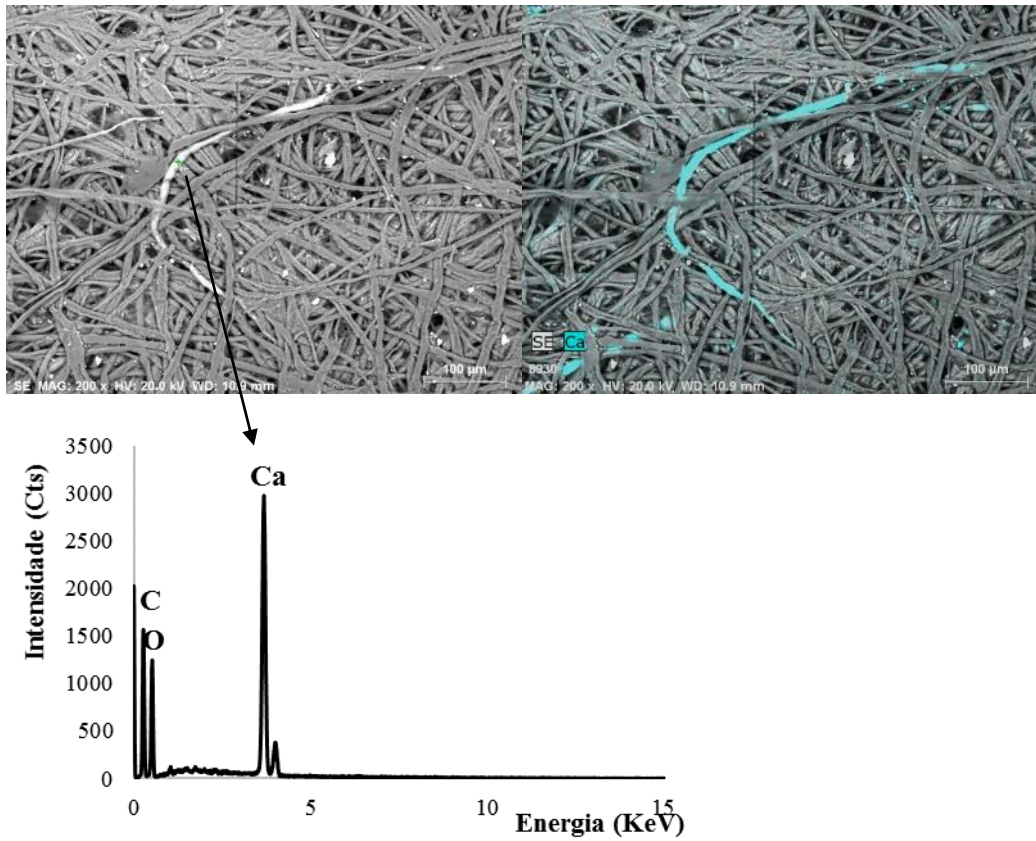


Figura 42 – Mapeamento elementar por EDS da amostra **A2a** na área 1 e Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra **A2a**.

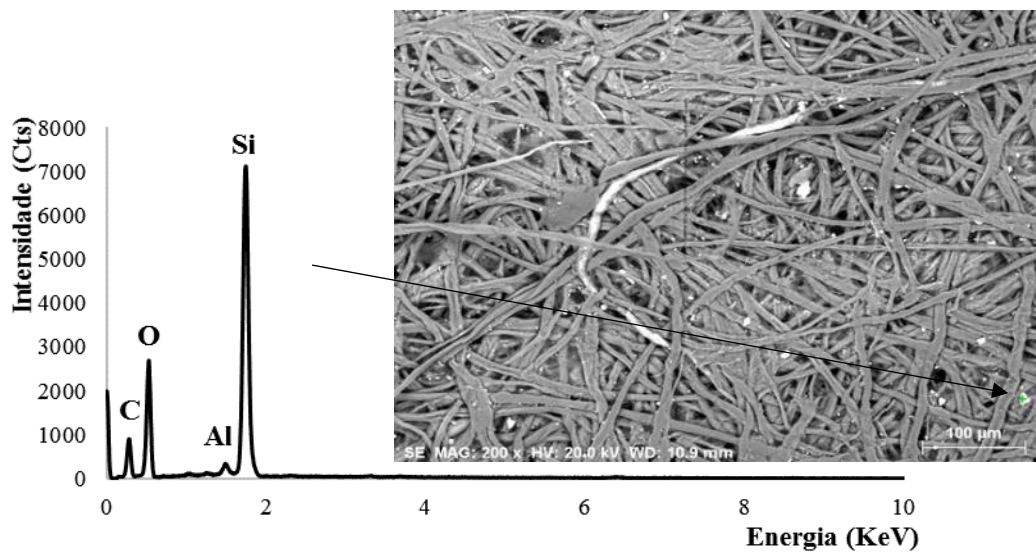


Figura 43 – Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra **A2a** na área 1.

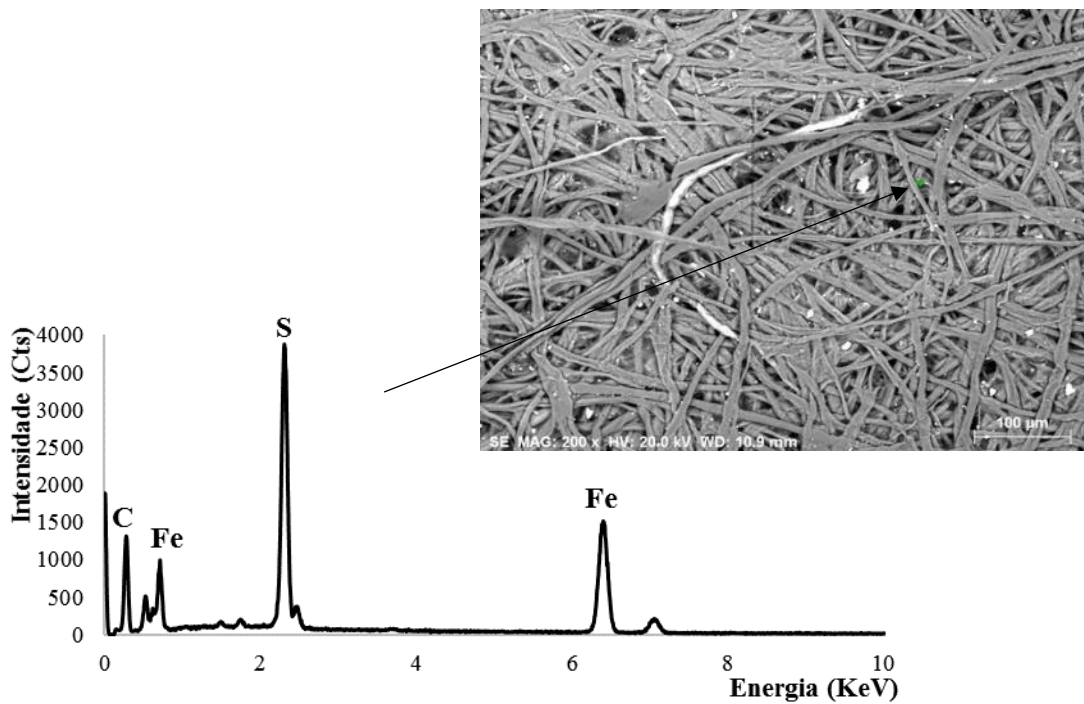


Figura 44 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A2a na área 1.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

Amostra A6a

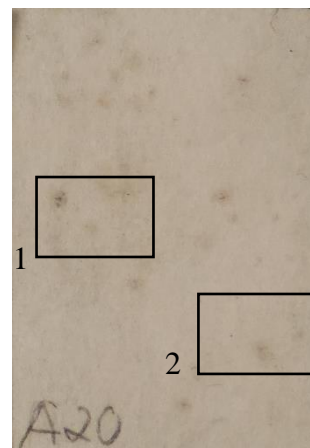


Figura 45 – Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra **A6a**.

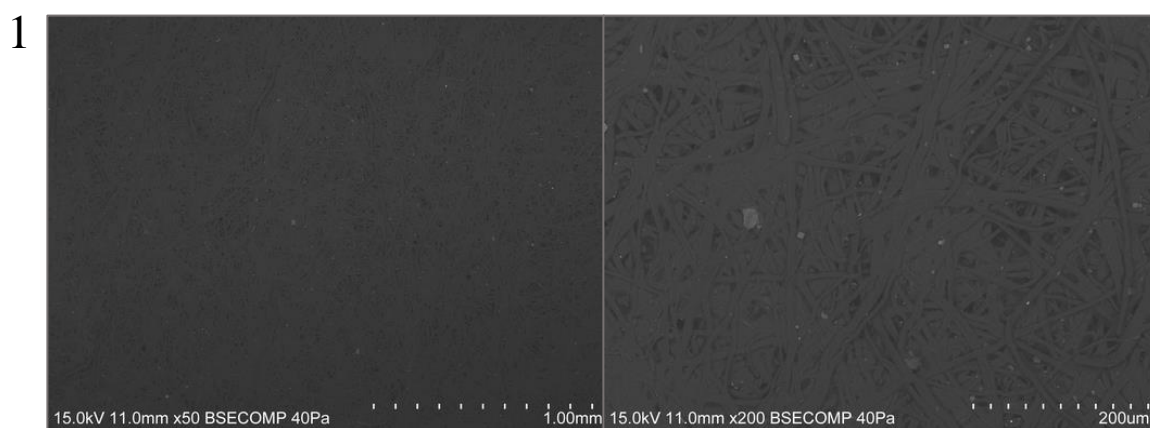


Figura 46 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra A6a.

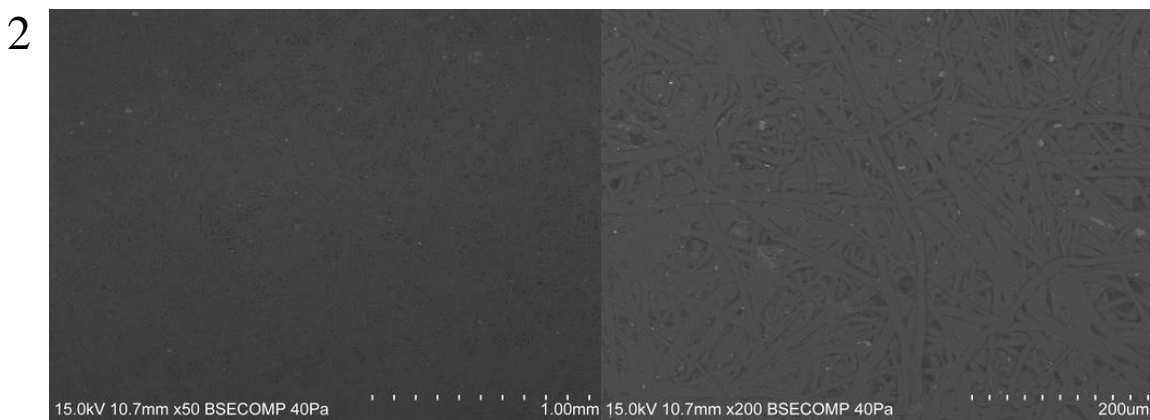


Figura 47 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra A6a

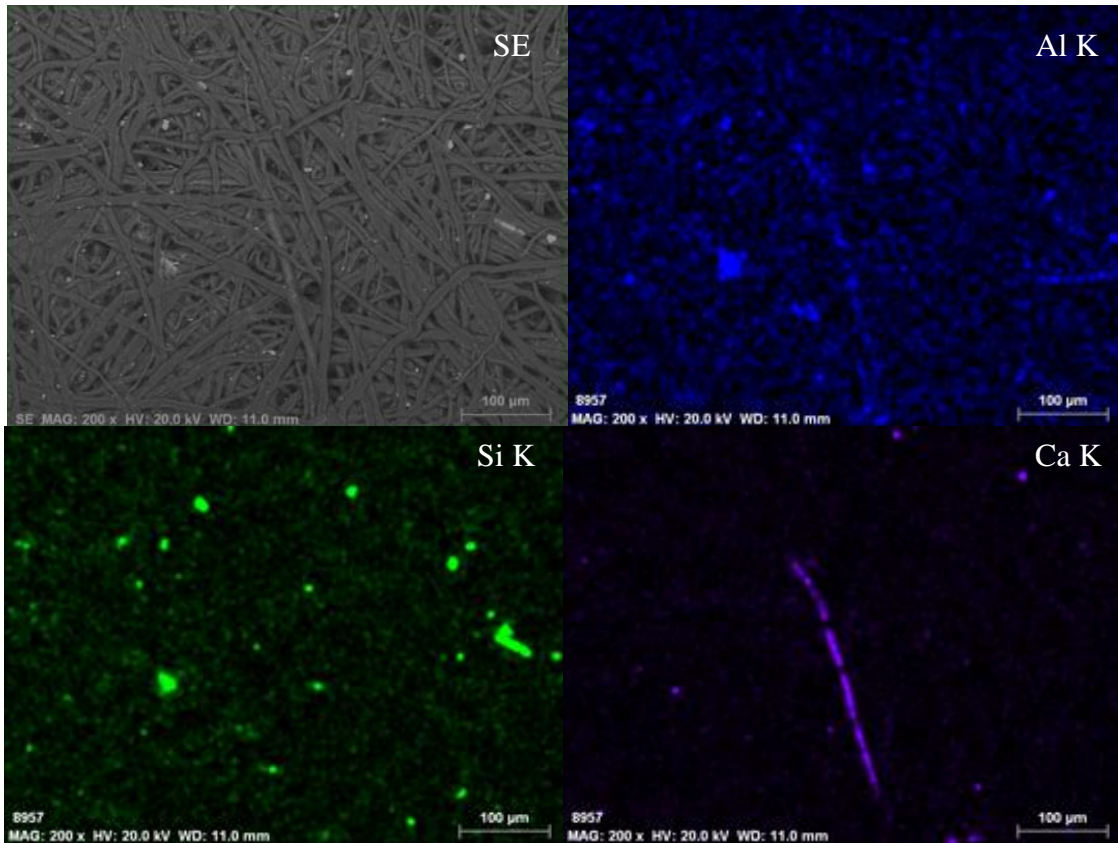


Figura 48 - Mapeamento elemental por EDS da amostra A6a na área 2, mostrando os mapas Al, Si, Ca.

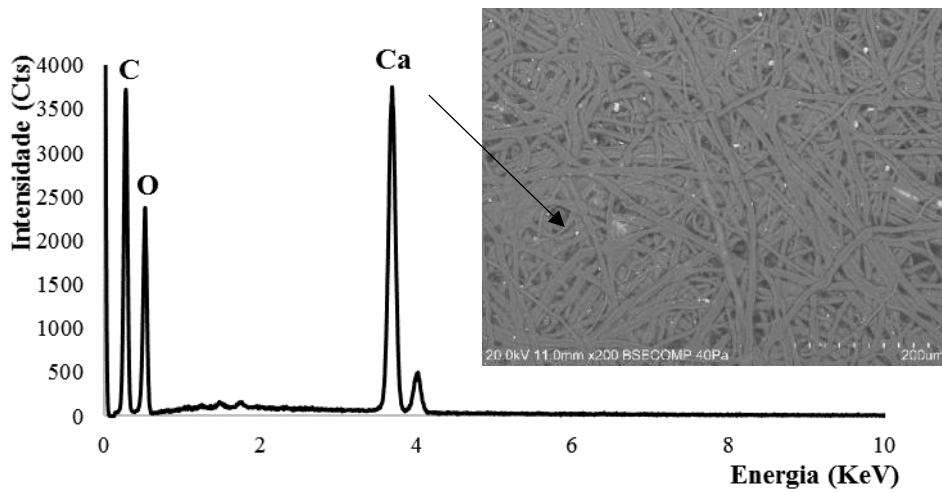


Figura 49 - Espectro EDS de análise pontual da amostra A6a na área 1.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

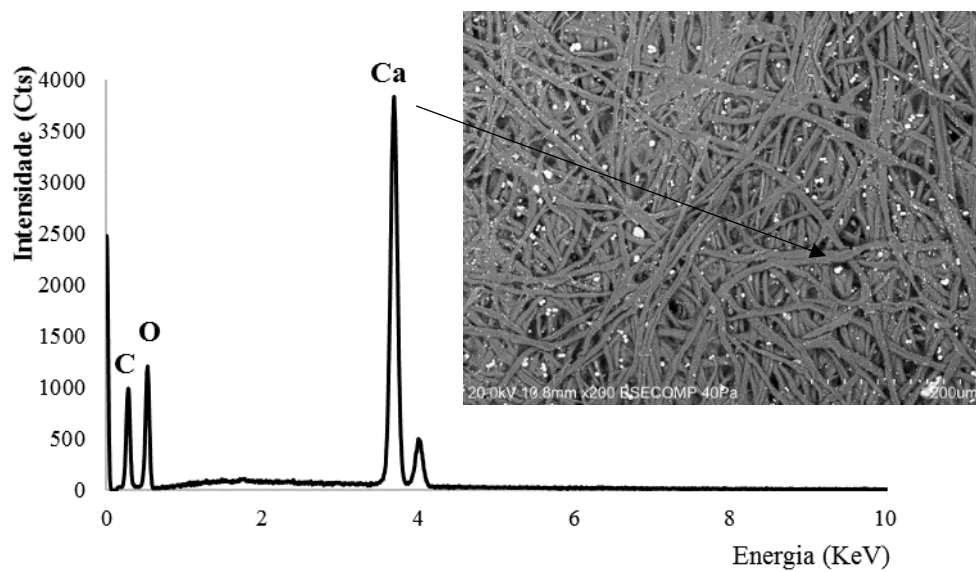


Figura 50 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A4a inicial, área 1.

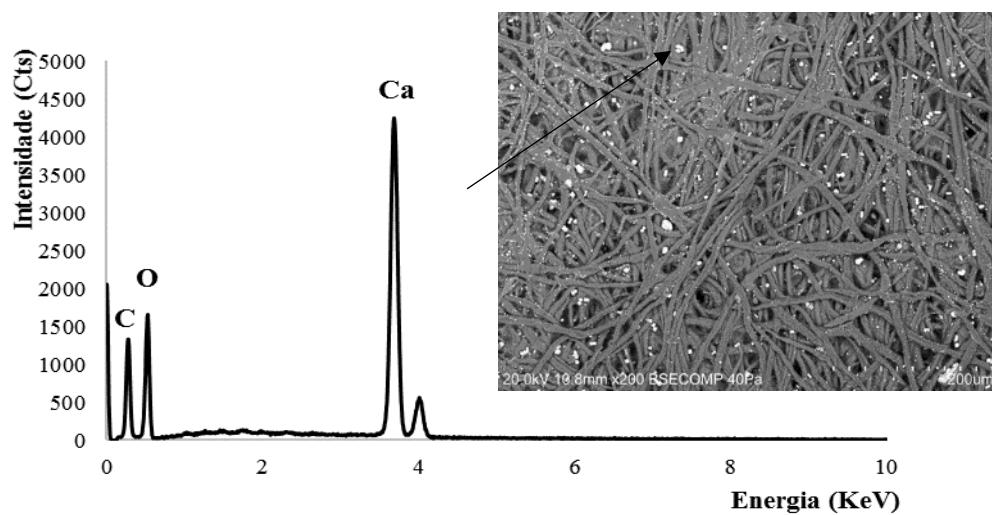


Figura 51 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra A4a inicial, área 1.

Amostra C2a

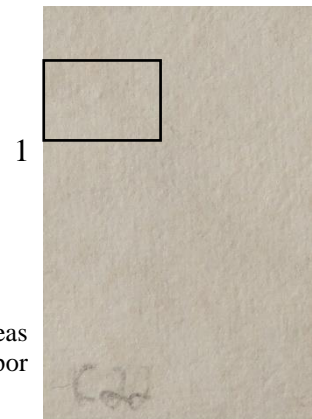


Figura 52 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra C2a.

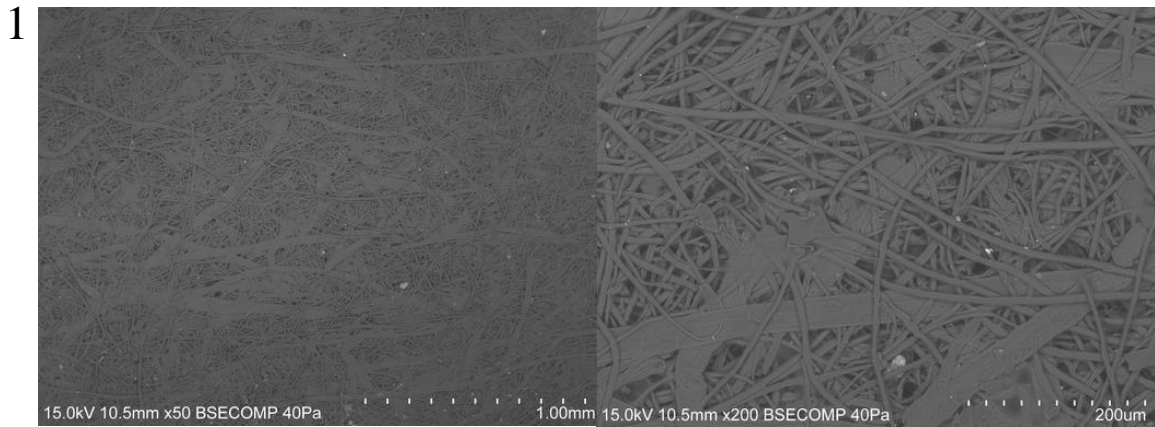


Figura 53 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra C2a.

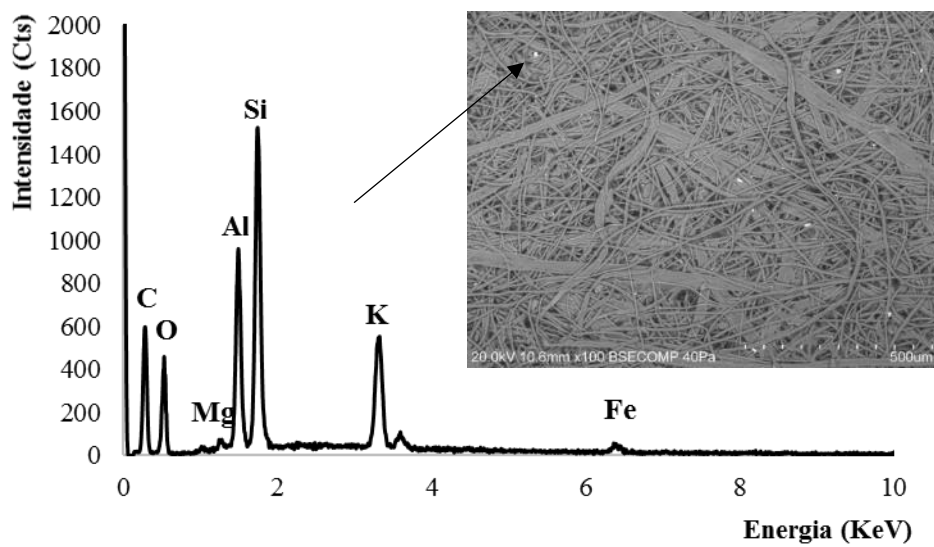


Figura 54 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C2a.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

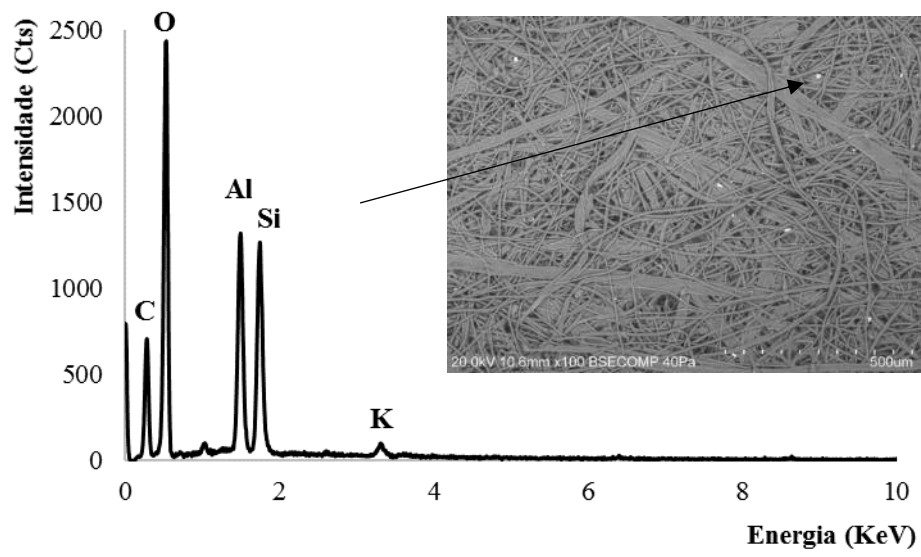


Figura 55 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C2a.

Amostra C6a

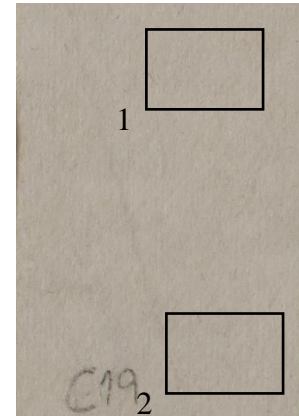


Figura 56 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra C6a.

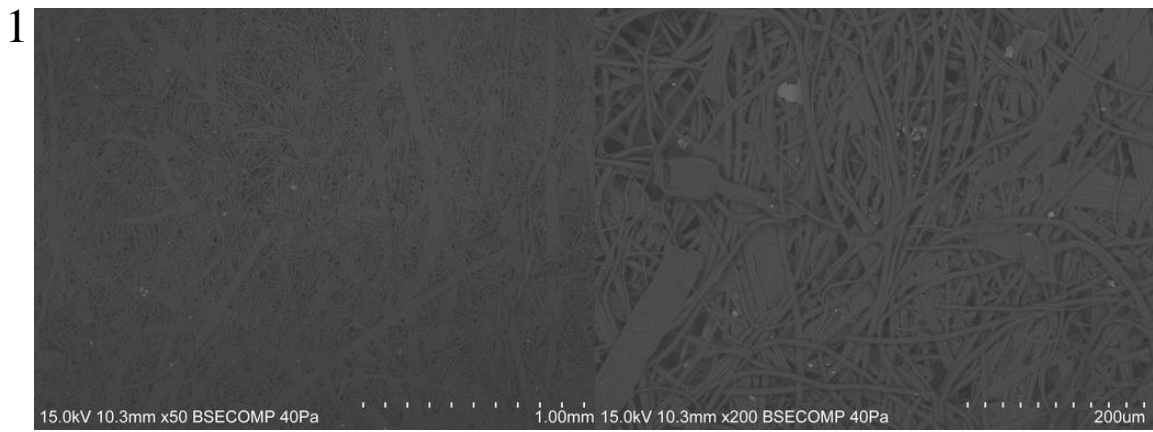


Figura 57 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra C6a.

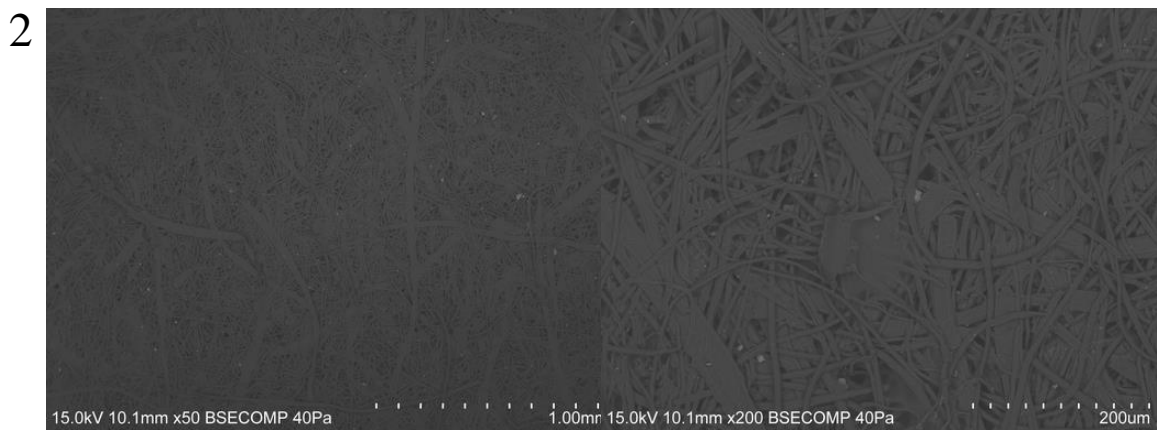


Figura 58 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra C6a.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

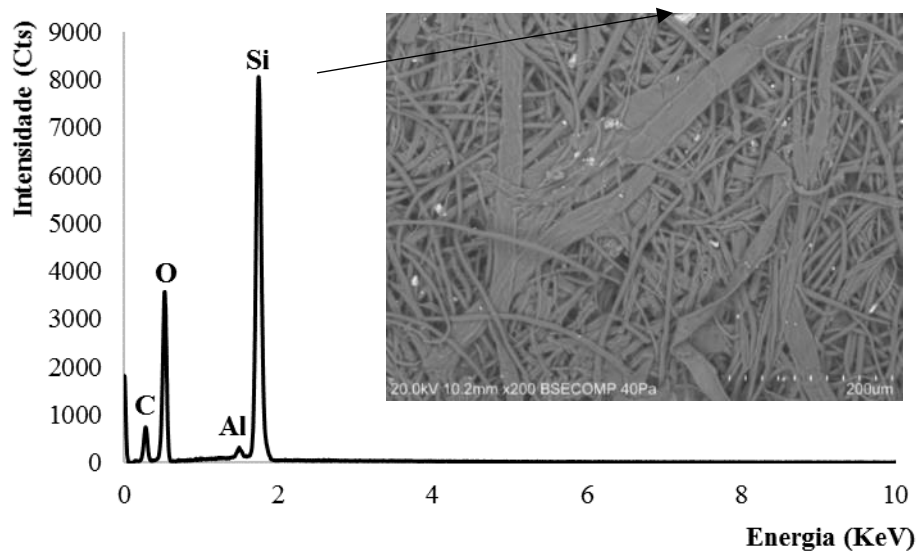


Figura 59 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C6a.

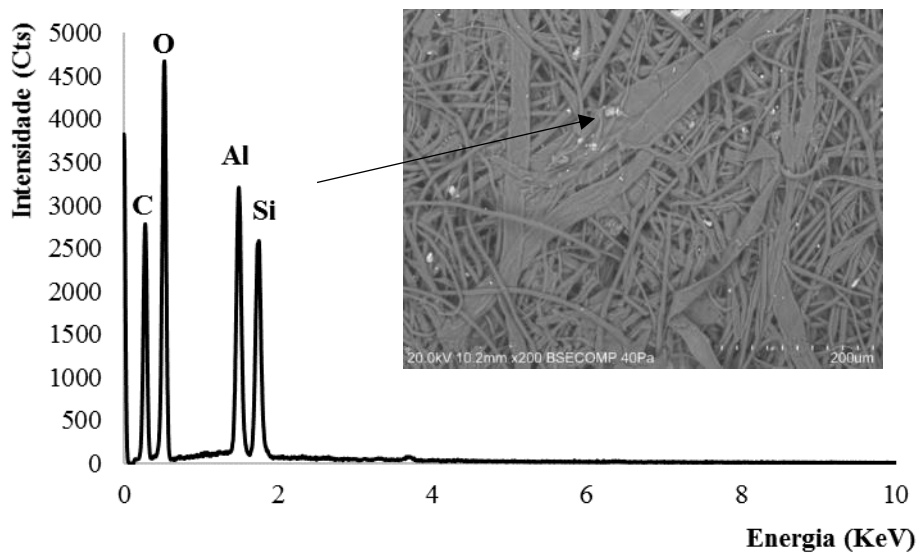


Figura 60 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra C6a.

Amostra F14



Figura 61 - Esquema de áreas com foxing analisadas por SEM na amostra F14.

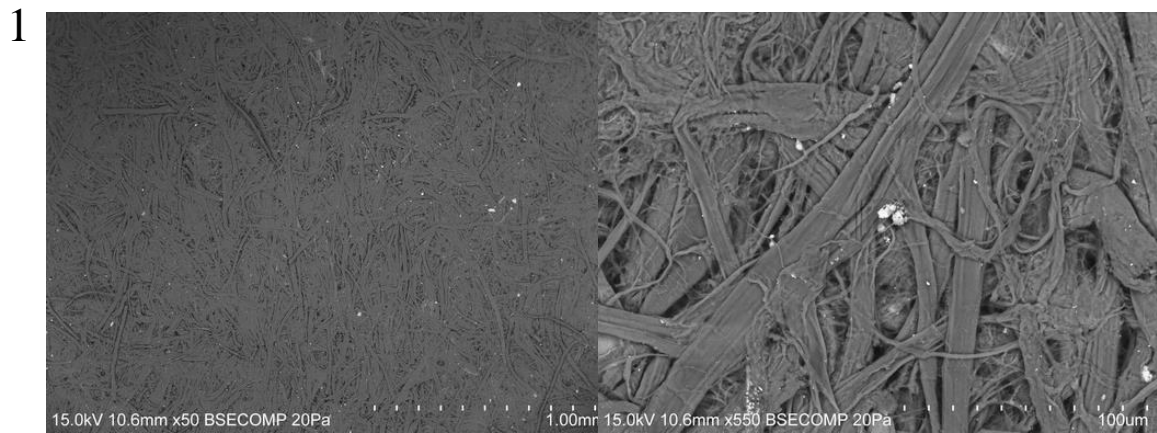


Figura 62 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F14.

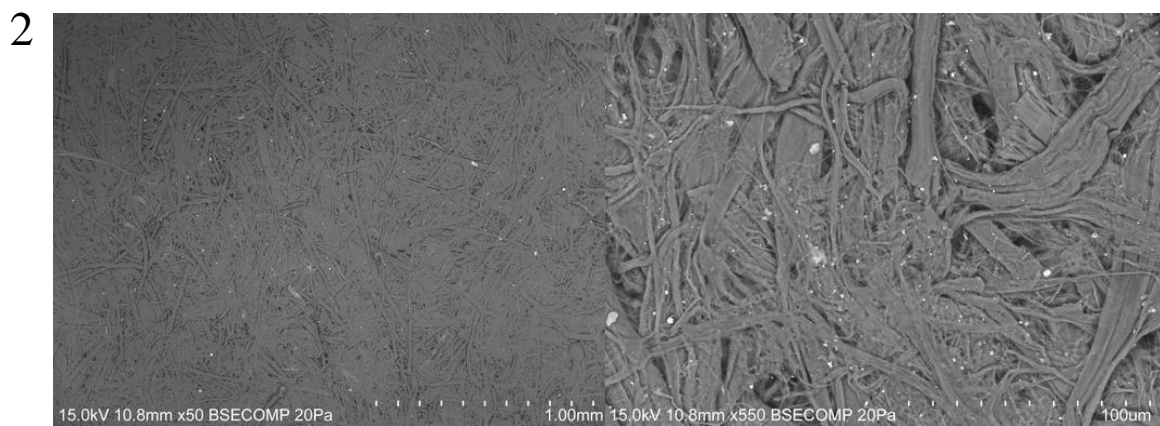


Figura 63 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra F14.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

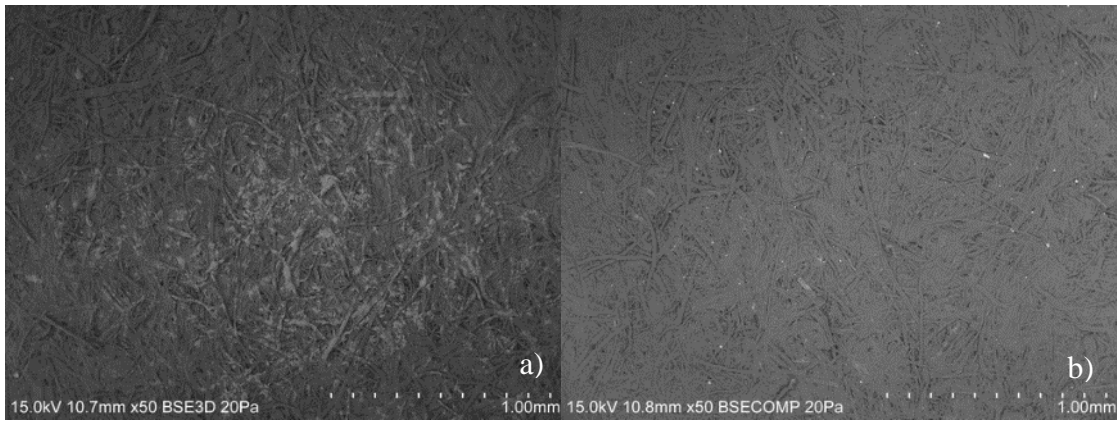


Figura 64 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de *foxing* (Laboratório HERCULES); b) amostra F14.

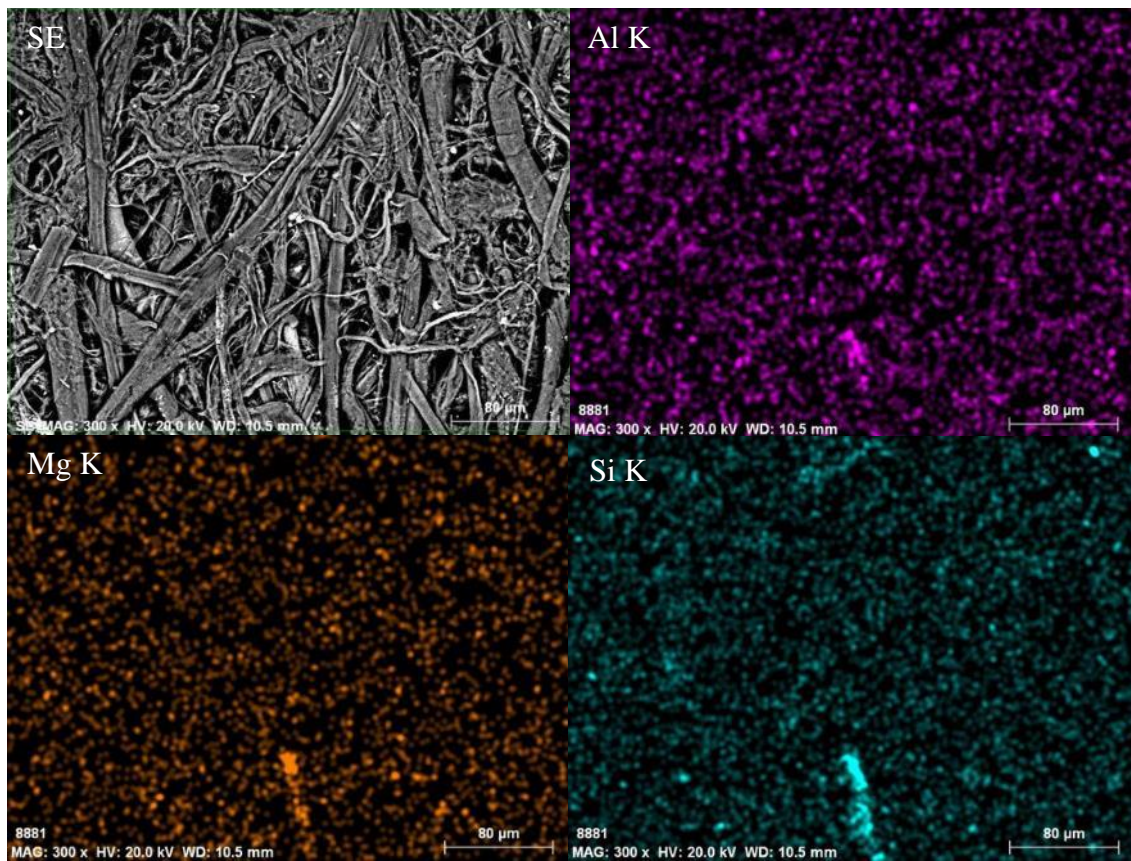


Figura 65 - Mapeamento elementar por EDS da amostra A6a, mostrando os mapas Al, Si, Mg.

Amostra F2a

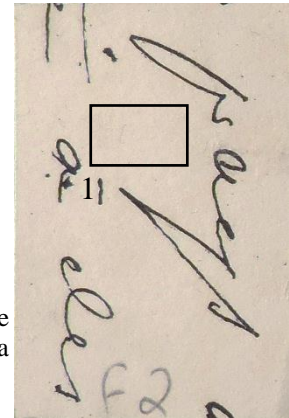


Figura 66 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F2a.

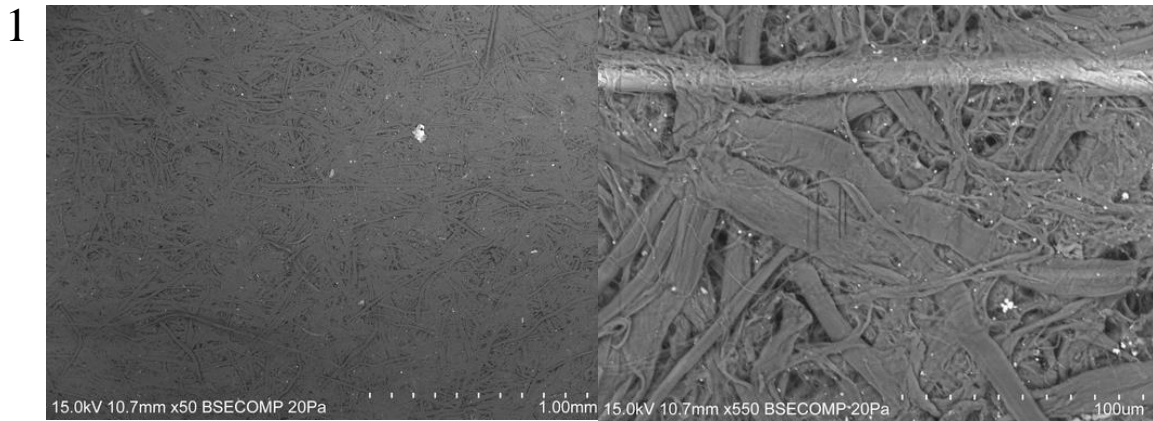


Figura 67 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F2a.

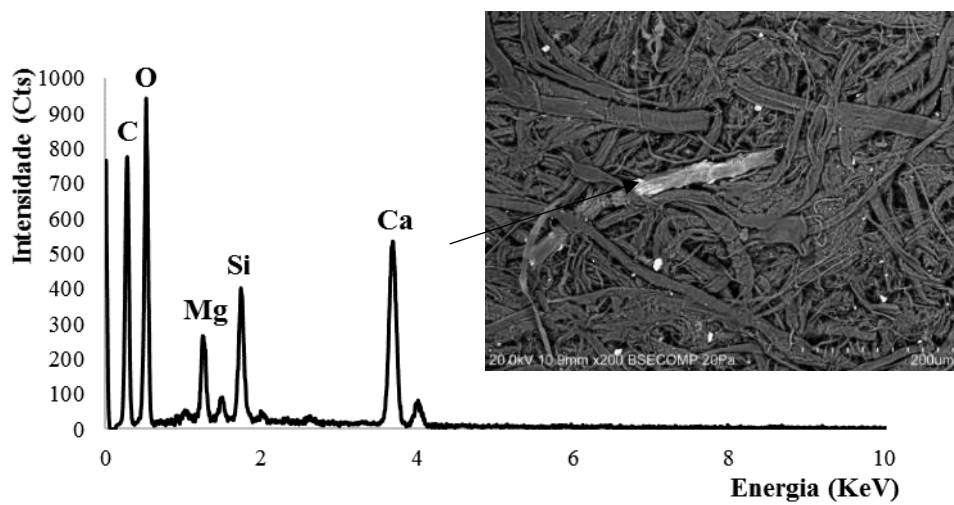


Figura 68 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F2a

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

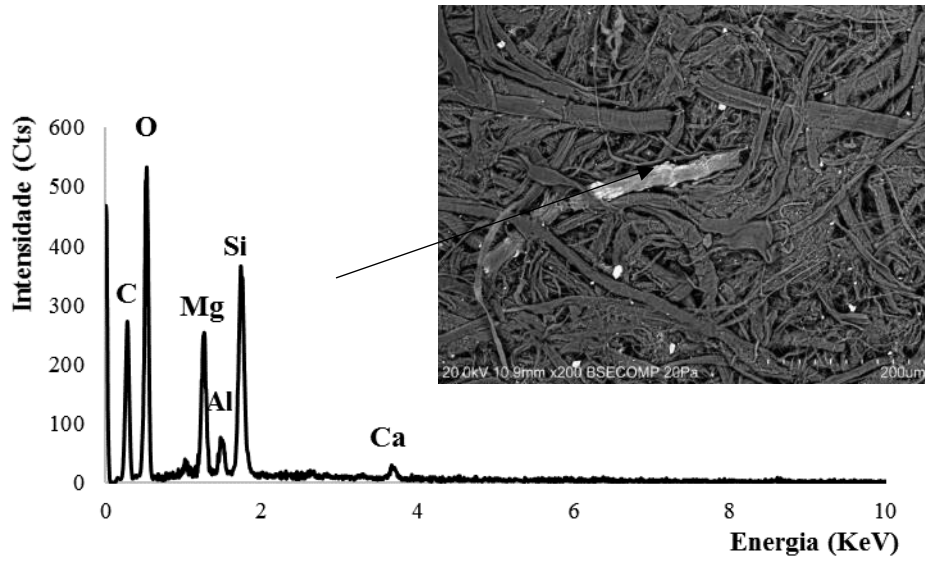


Figura 69 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F2a.

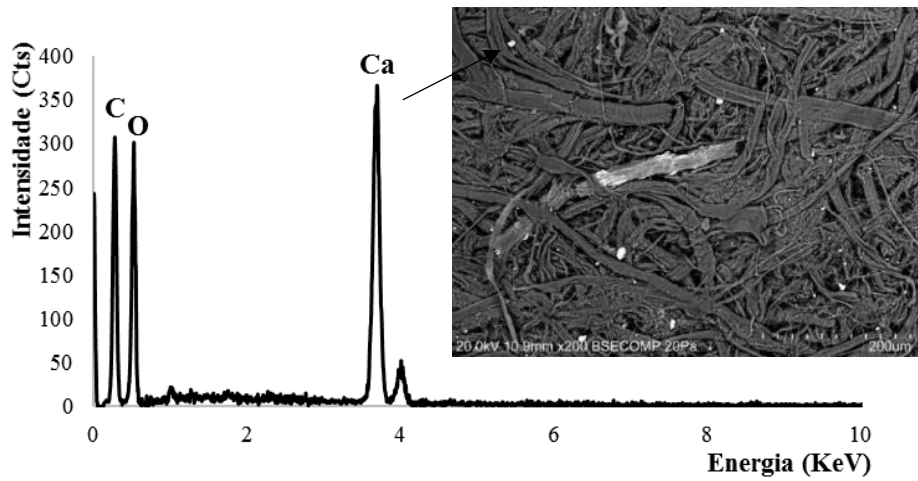


Figura 70 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra F2a.

Amostra F2b

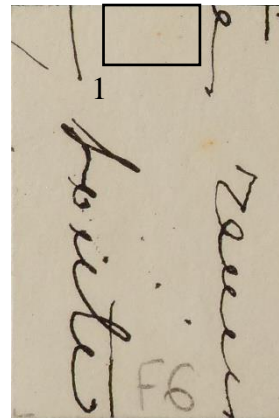


Figura 71 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra F2b.

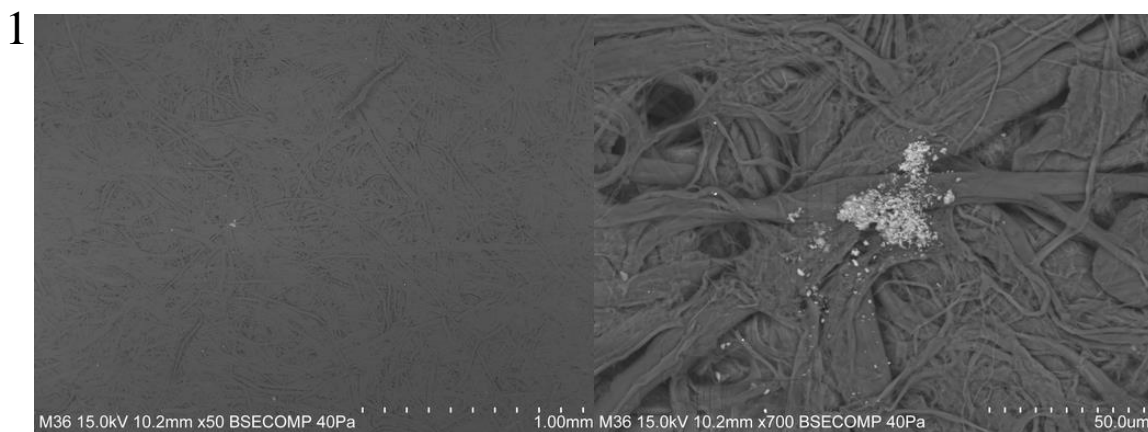


Figura 72 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra F2b.

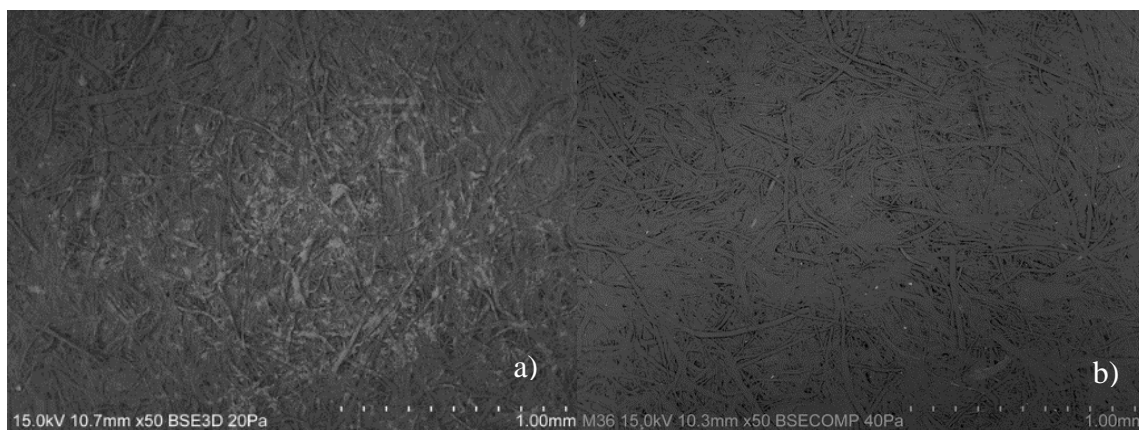


Figura 73 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de foxing (Laboratório HERCULES); b) amostra F2b.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

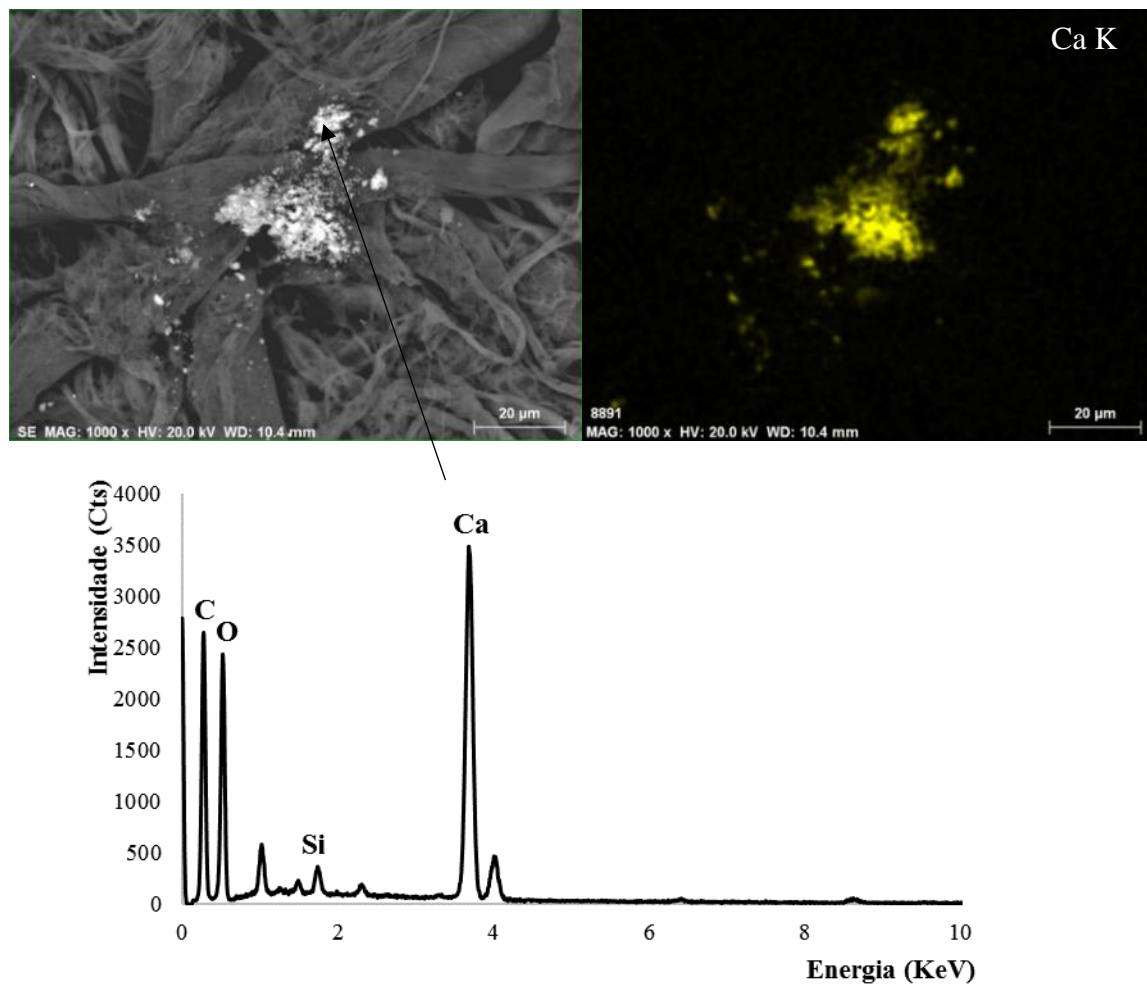


Figura 74 - Mapeamento elementar por EDS e espectro EDS de uma análise pontual da amostra **F2b** área 1.

Amostra F3b

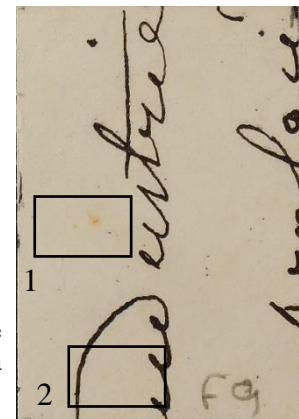


Figura 75 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra **F3b**.

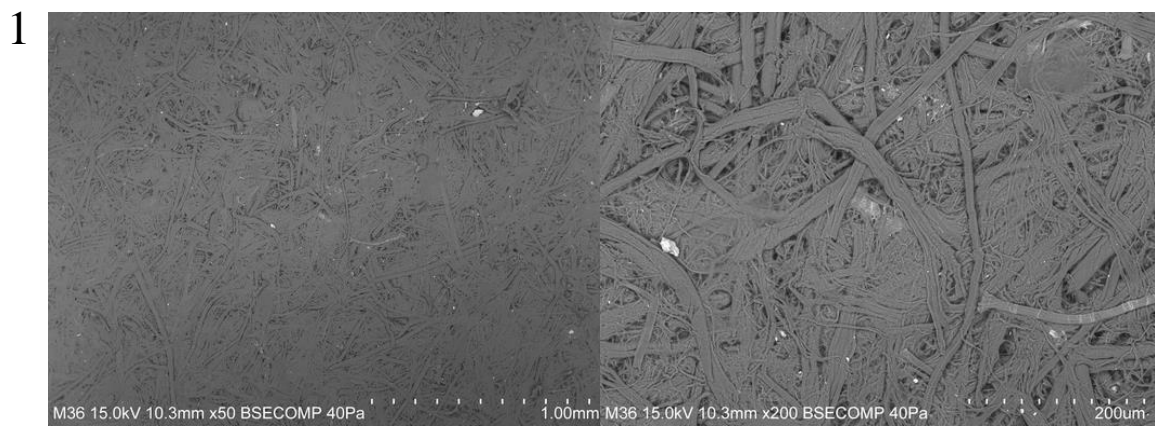


Figura 76 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra **F3b**.

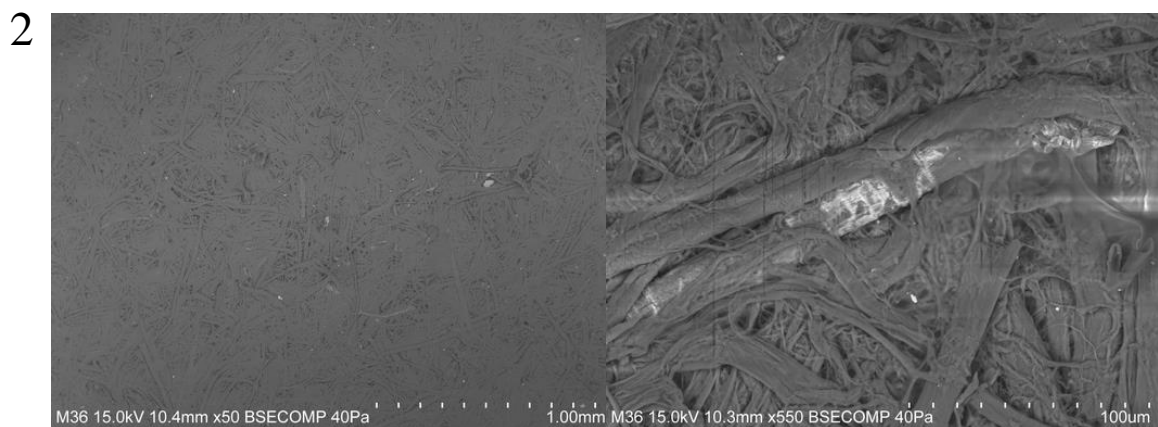


Figura 77 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra **F3b**.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

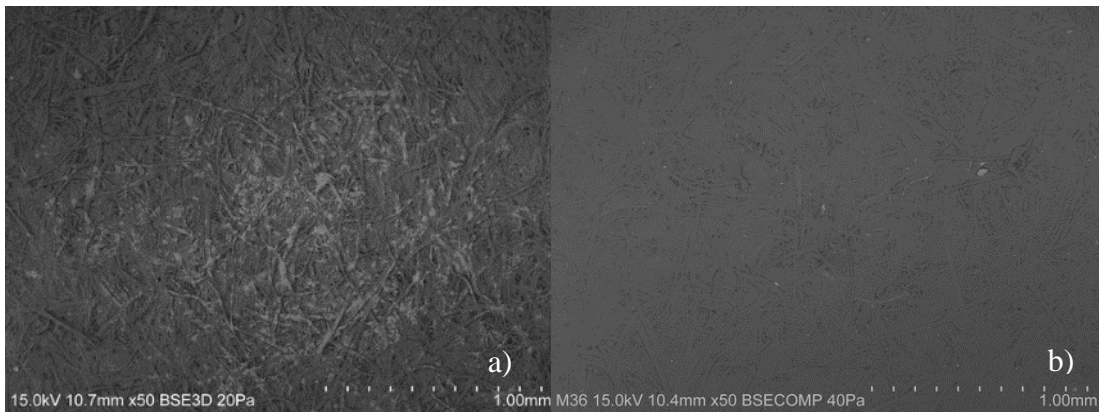


Figura 78 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de *foxing* (Laboratório HERCULES; b) amostra **F3b**.

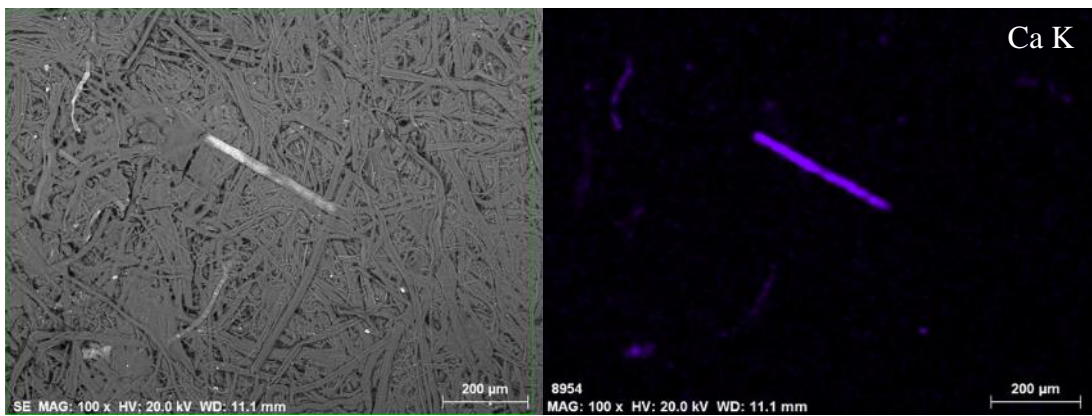


Figura 79 - Mapeamento elementar por EDS da amostra **F3b**, mostrando os mapas Ca.

~

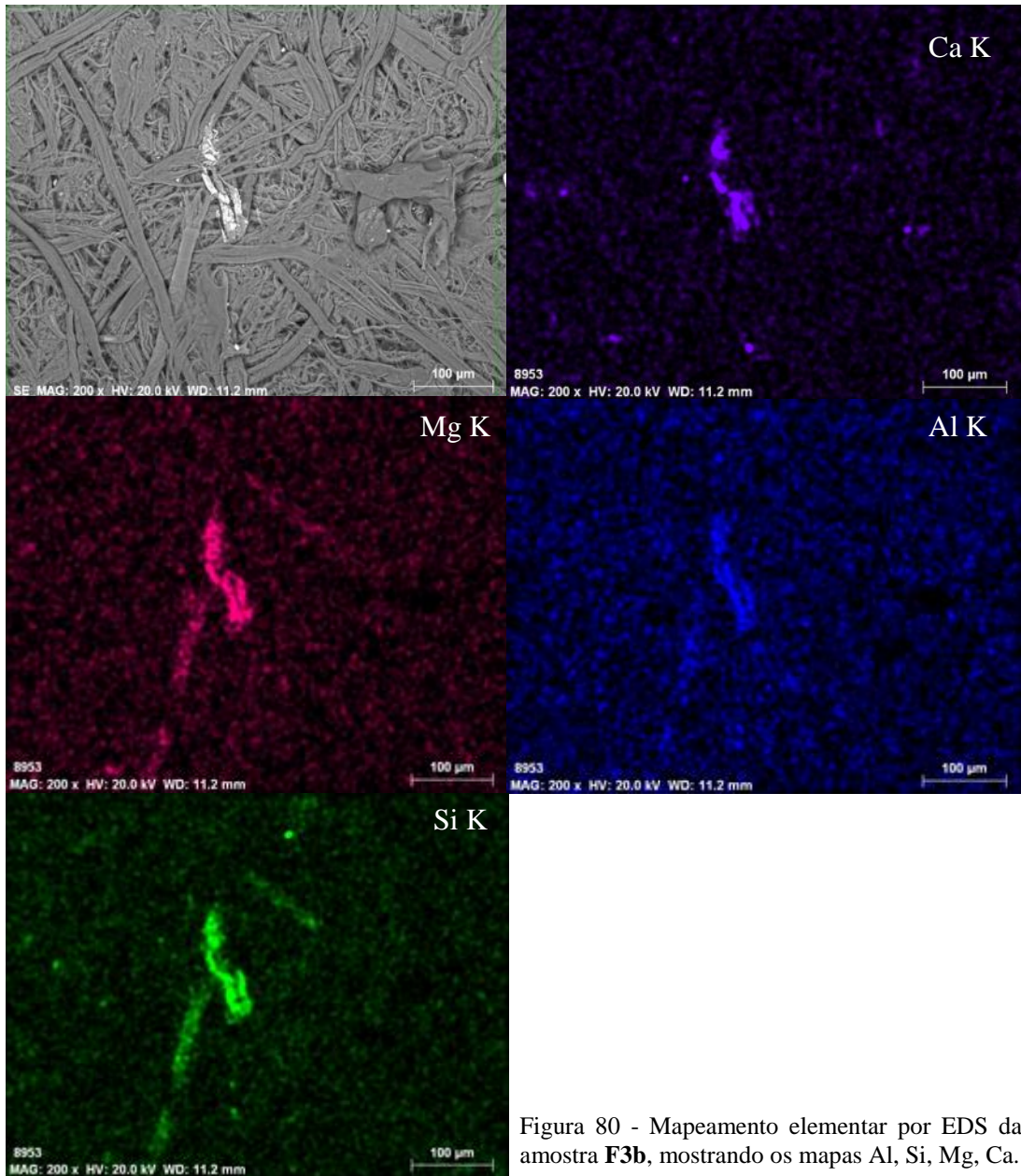


Figura 80 - Mapeamento elementar por EDS da amostra **F3b**, mostrando os mapas Al, Si, Mg, Ca.

Amostra F4a

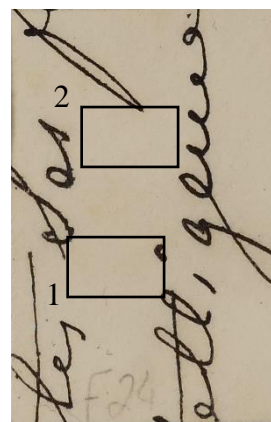


Figura 81 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra **F4a**.

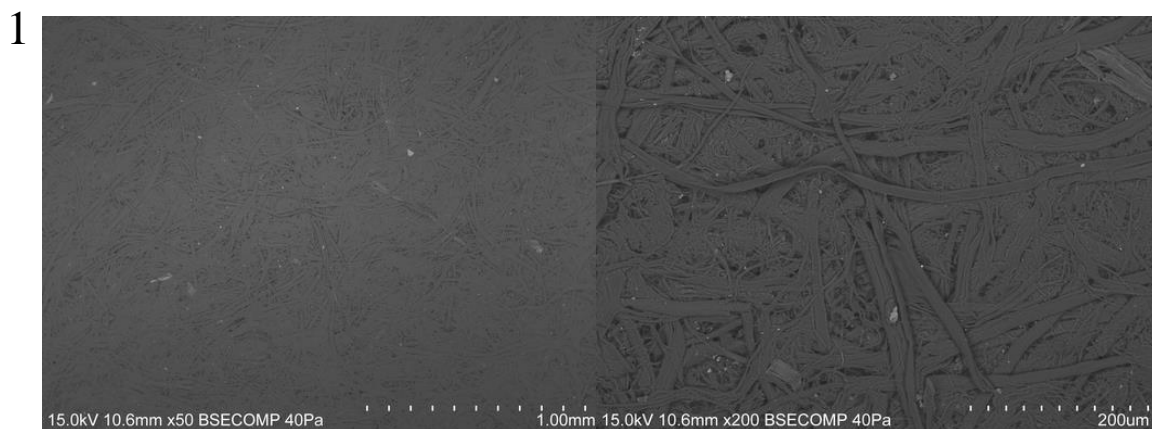


Figura 82 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra A4a

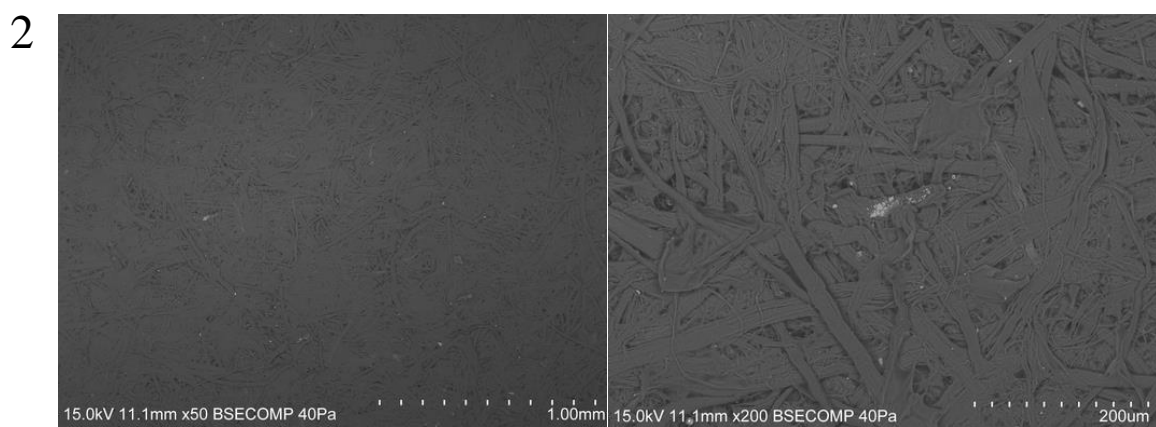


Figura 83 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra F4a.

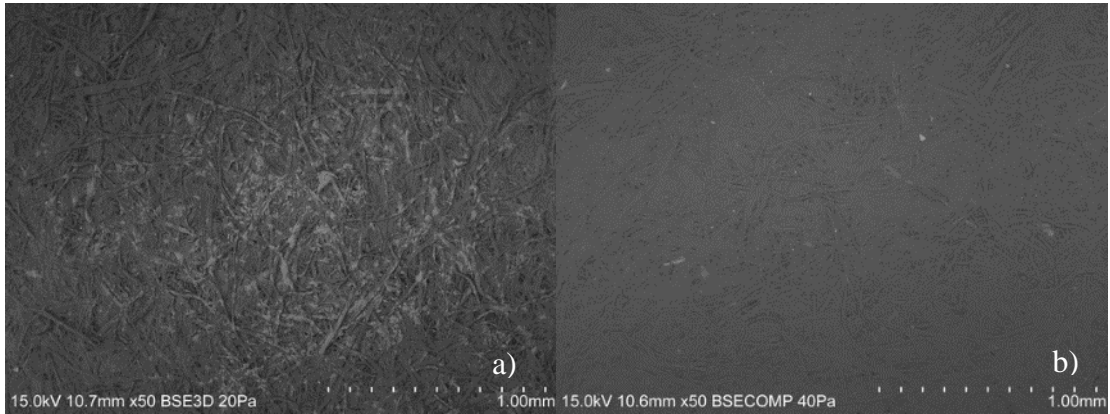


Figura 84 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de *foxing* (Laboratório HERCULES); b) amostra **F4a**

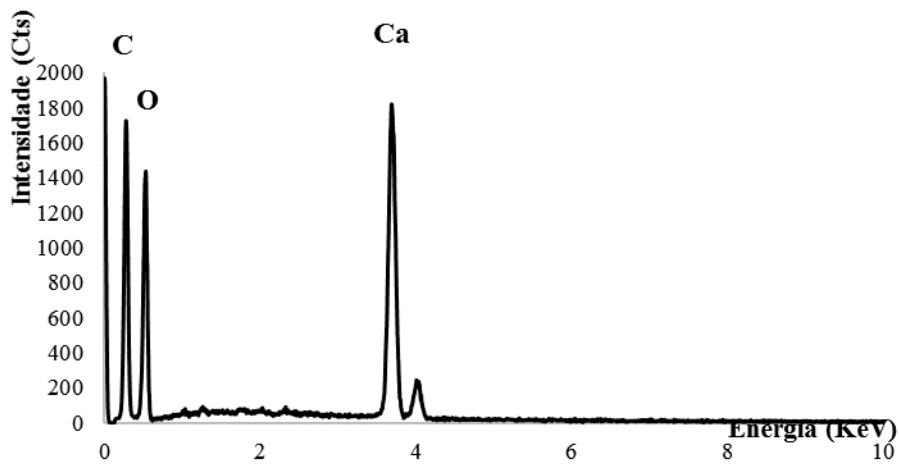
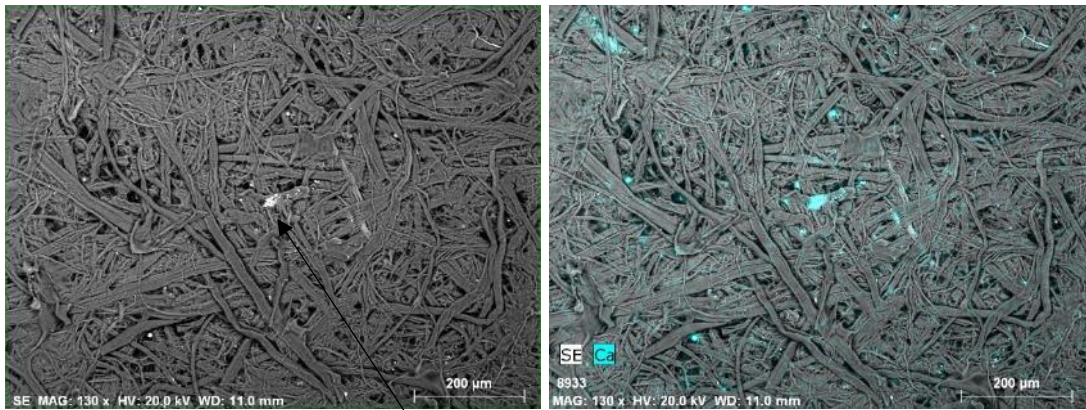


Figura 85 - Mapeamento elemental por EDS e espectro EDS de uma análise pontual da amostra **F4a**.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

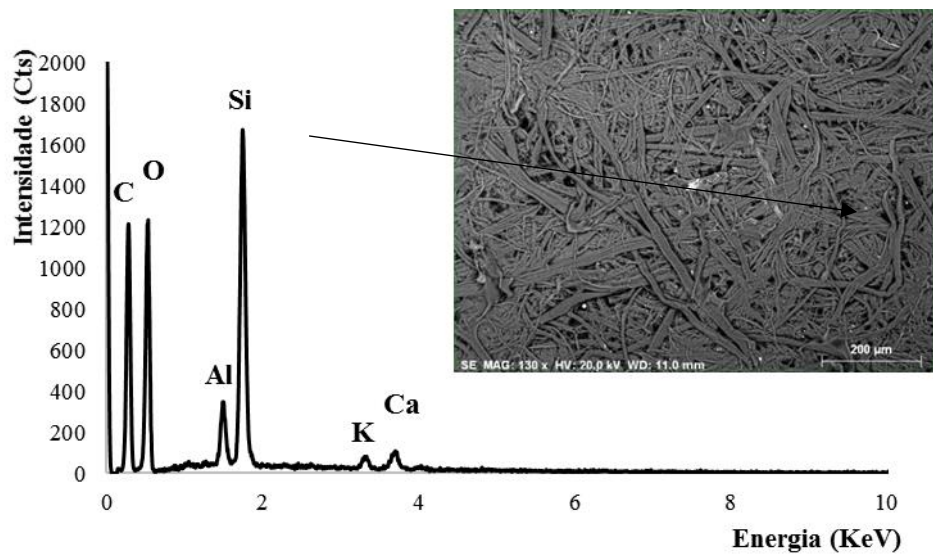


Figura 86 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra **F4a**.

Amostra F5a

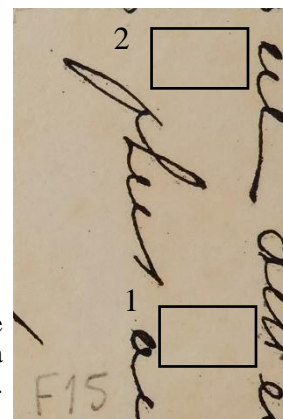


Figura 87 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra **F5a**.

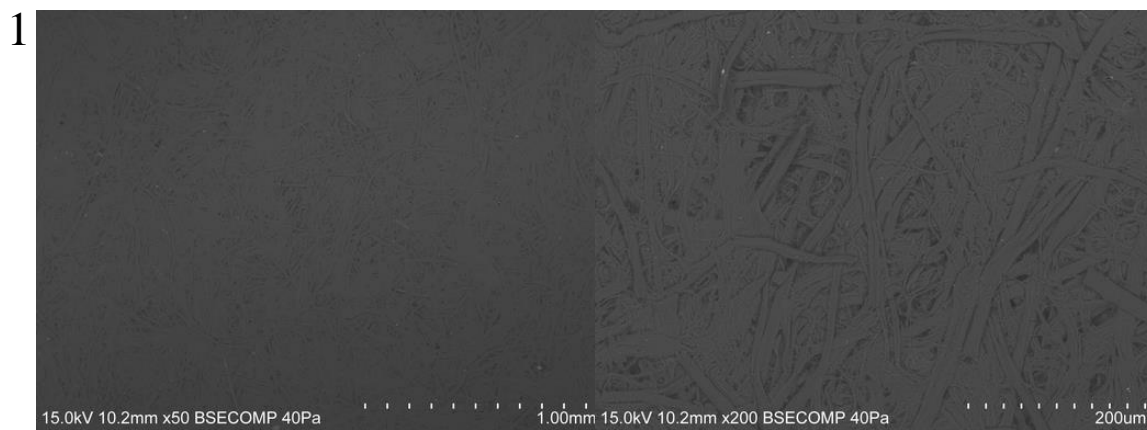


Figura 88 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra **F5a**.

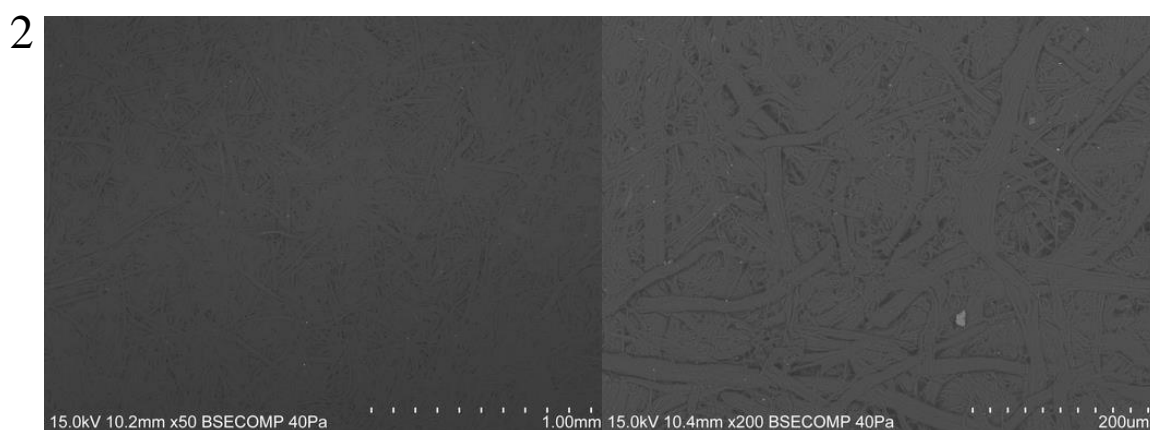


Figura 89 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra **F5a**.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

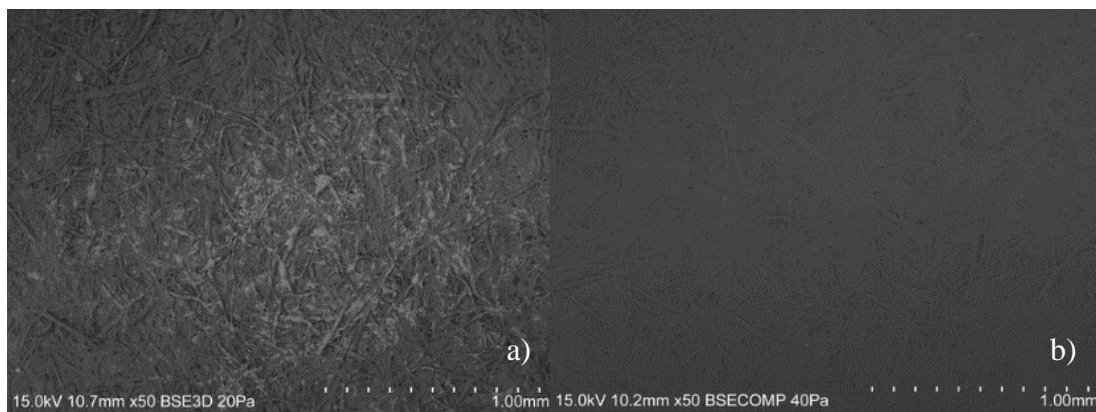


Figura 90 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de *foxing* (Laboratório HERCULES; b) amostra **F5a**.

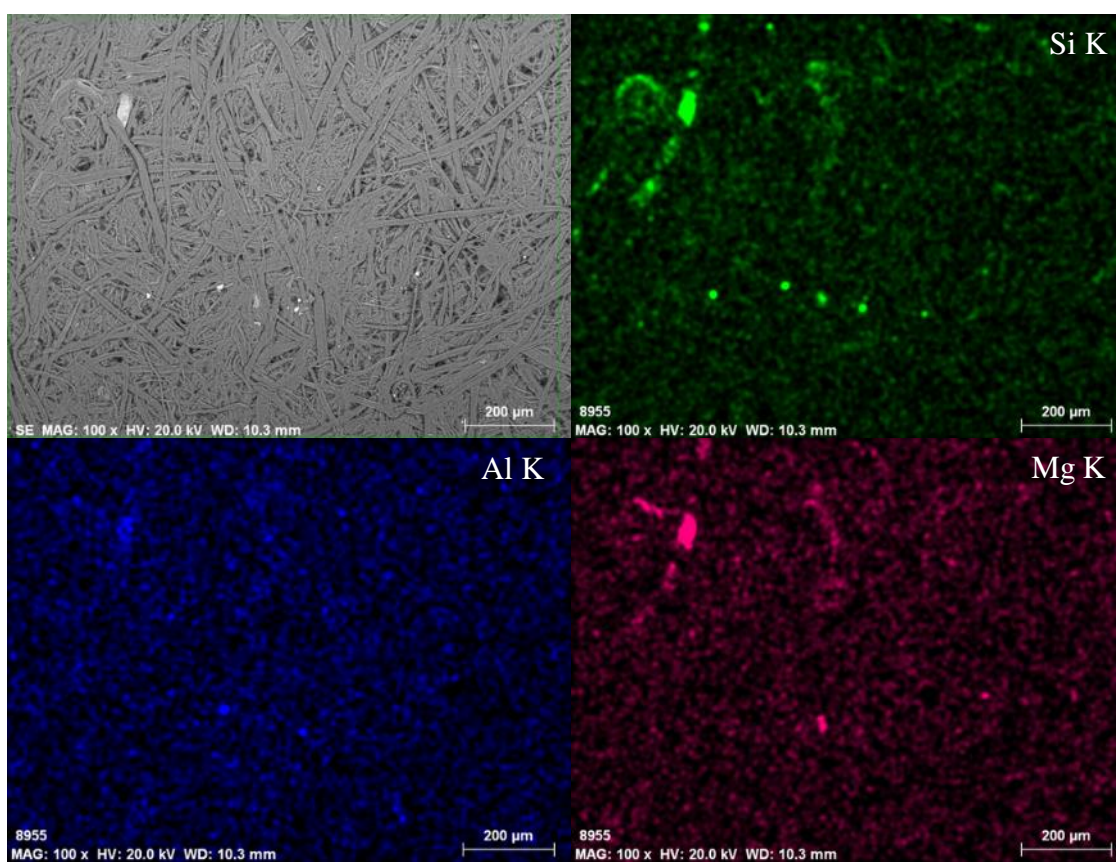


Figura 91 - Mapeamento elementar por EDS da amostra **F5a**, mostrando os mapas Al, Si, Mg.

Amostra F6a

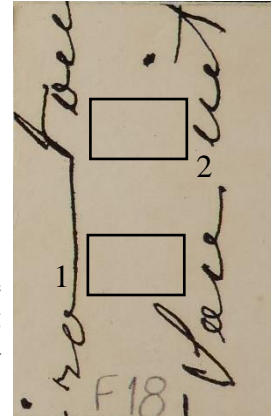


Figura 92 - Esquema de área com foxing analisada por SEM na amostra **F6a**

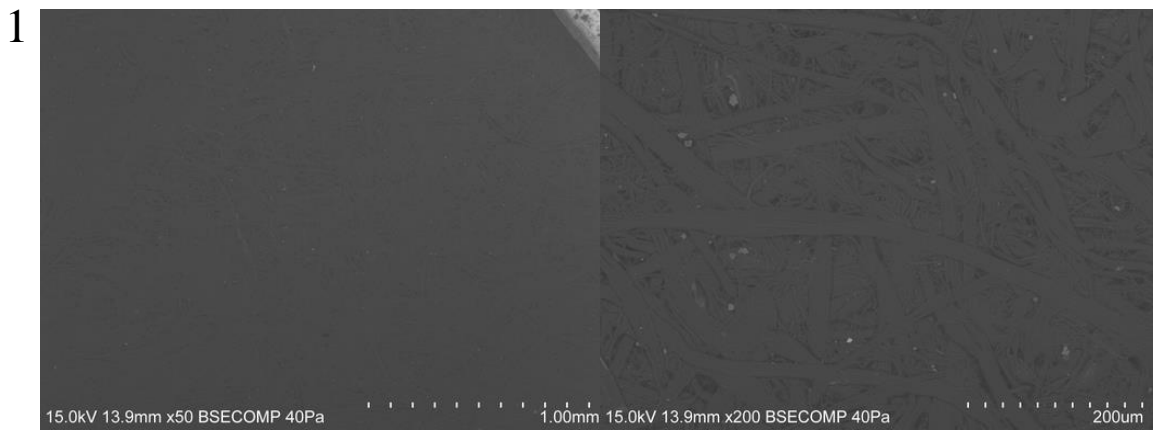


Figura 93 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 1, amostra **F6a**.

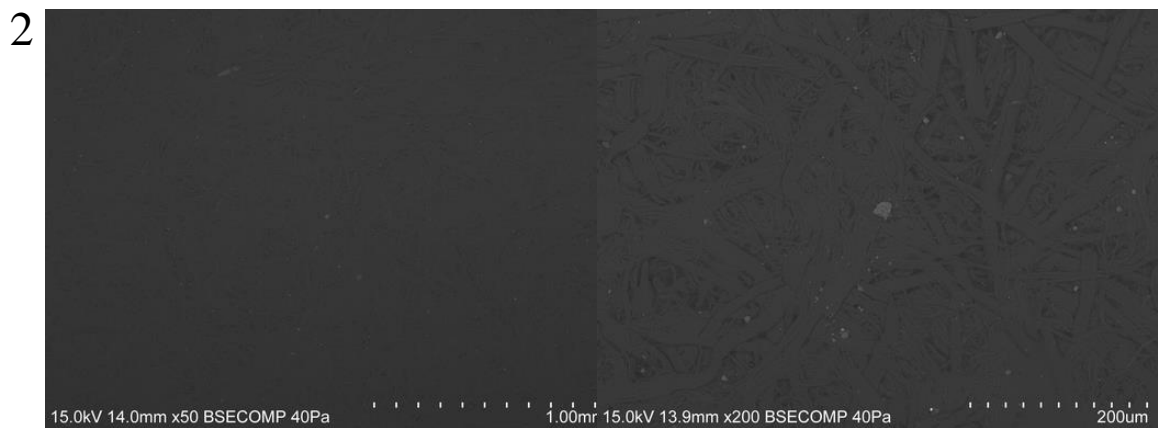


Figura 94 - Imagens obtidas por SEM na área com foxing 2, amostra **F6a**.

Foxing – um fenômeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

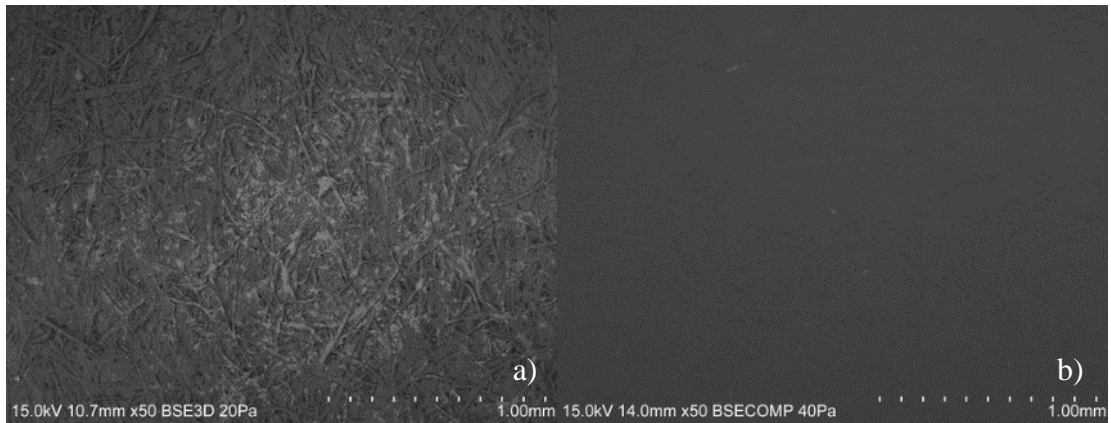


Figura 95 - Imagem obtida por SEM: a) antes de realizados os tratamentos na zona de *foxing* (Laboratório HERCULES); b) amostra **F6a**.

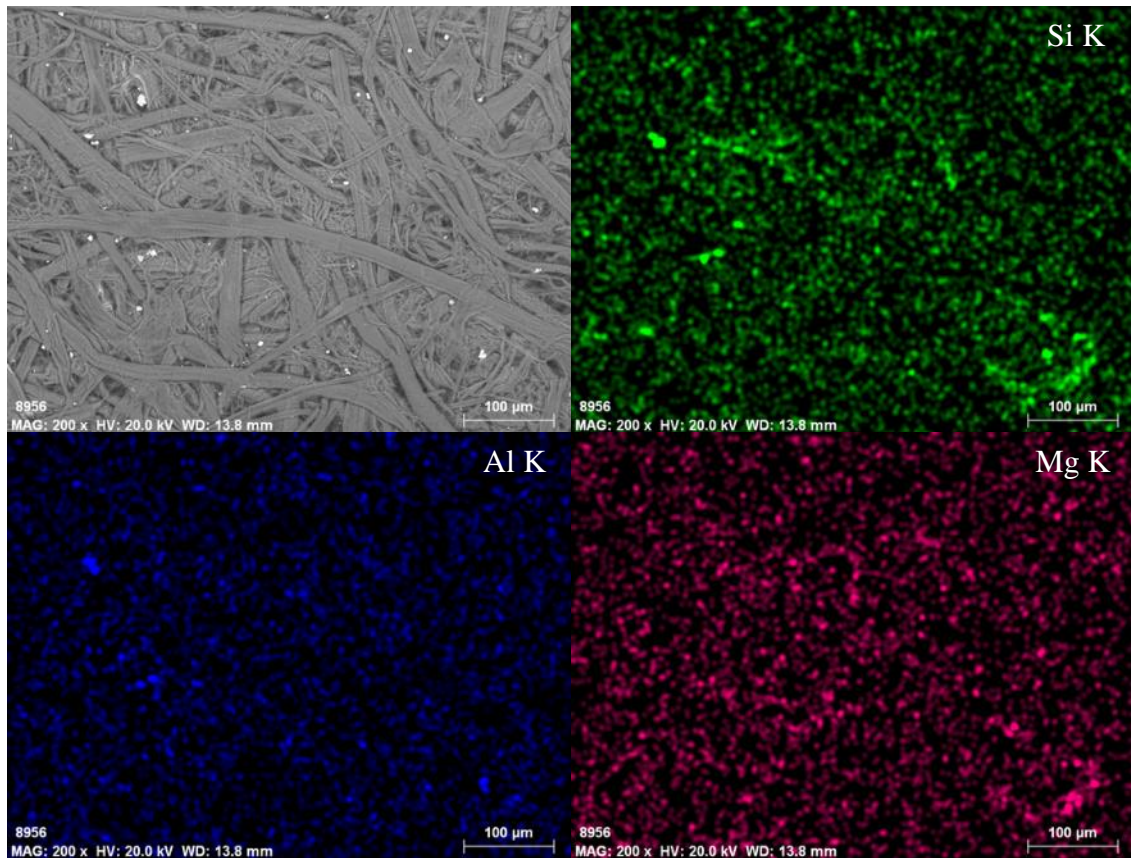


Figura 96 - Mapeamento elementar por EDS da amostra F6a, mostrando os mapas Al, Si, Mg.

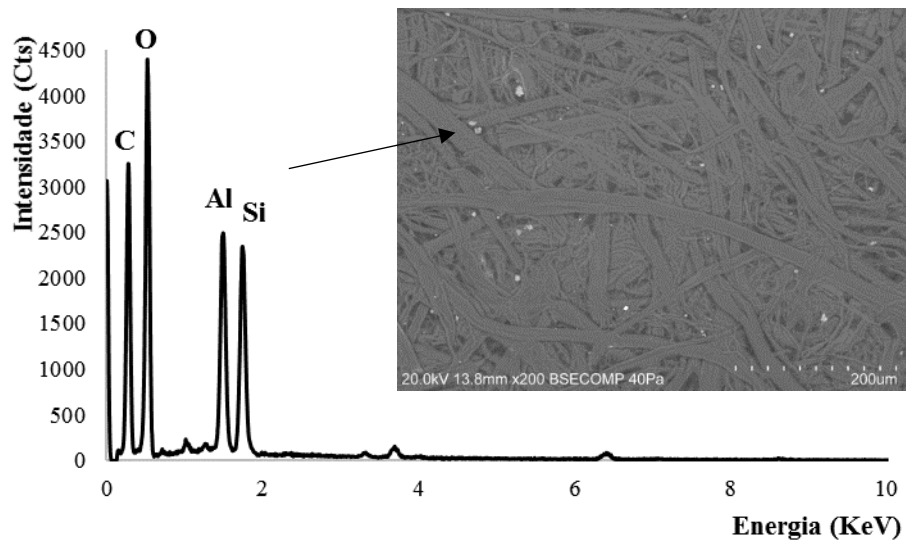


Figura 97 - Espectro de EDS de uma análise pontual na amostra **F6a**.

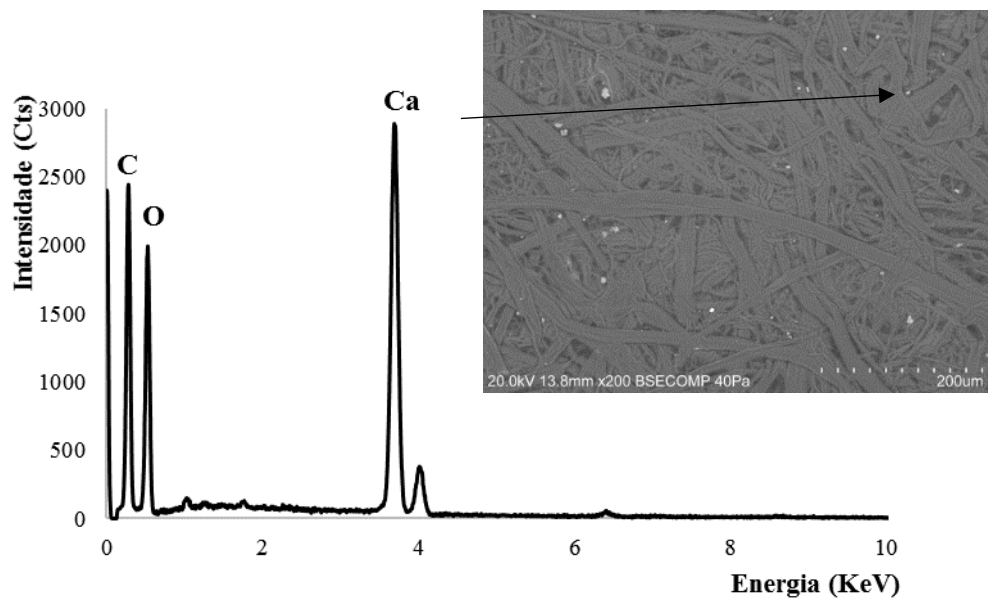


Figura 98 - Espectro EDS de análise pontual da amostra **F6a**.

Anexo IV

FTIR

Amostras A

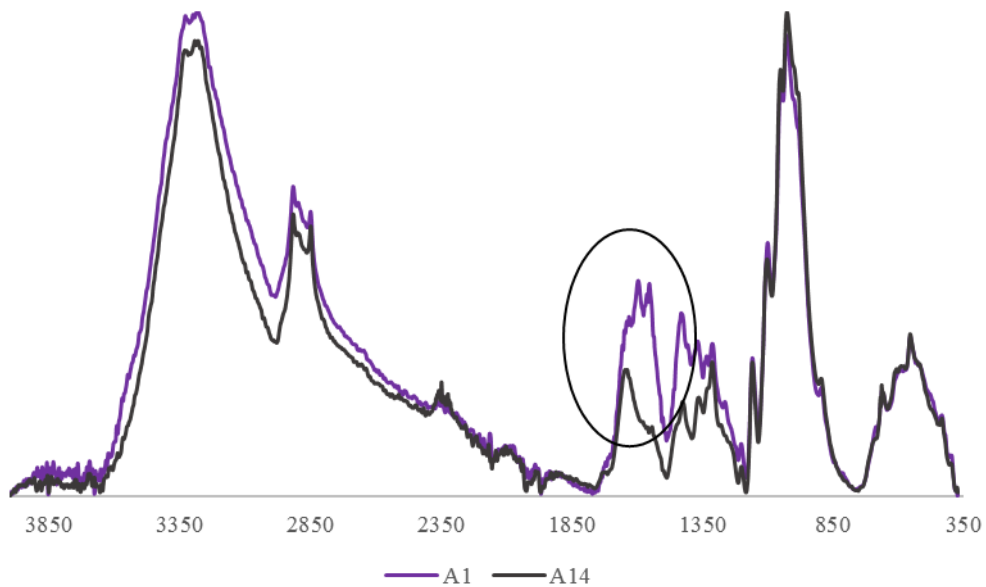


Figura 99 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a limpeza por via húmida (A14).

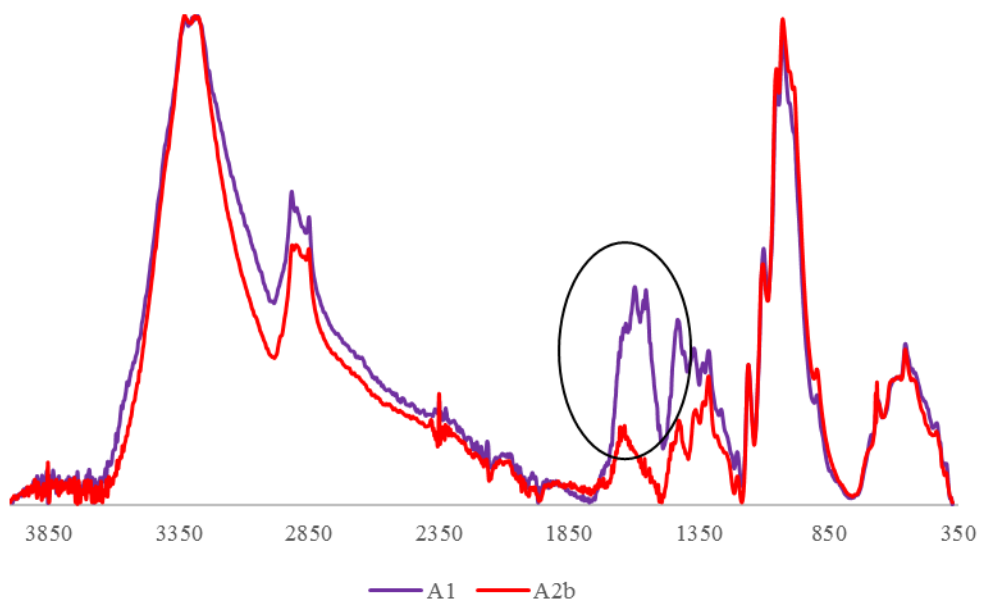


Figura 100 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de H₂O₂ a 3% (A2b).

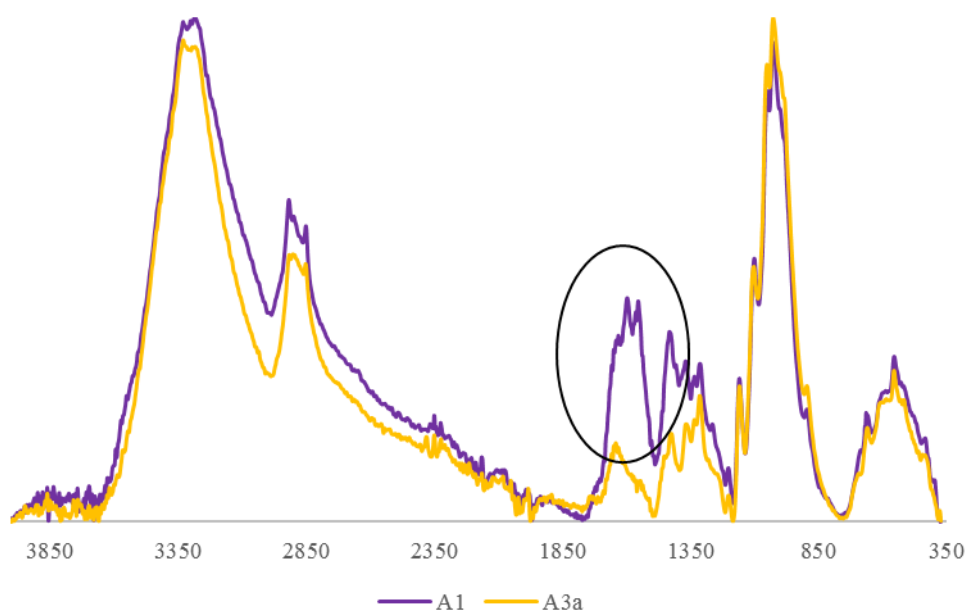


Figura 101 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de KMnO_4 aplicação pontual (A3a).

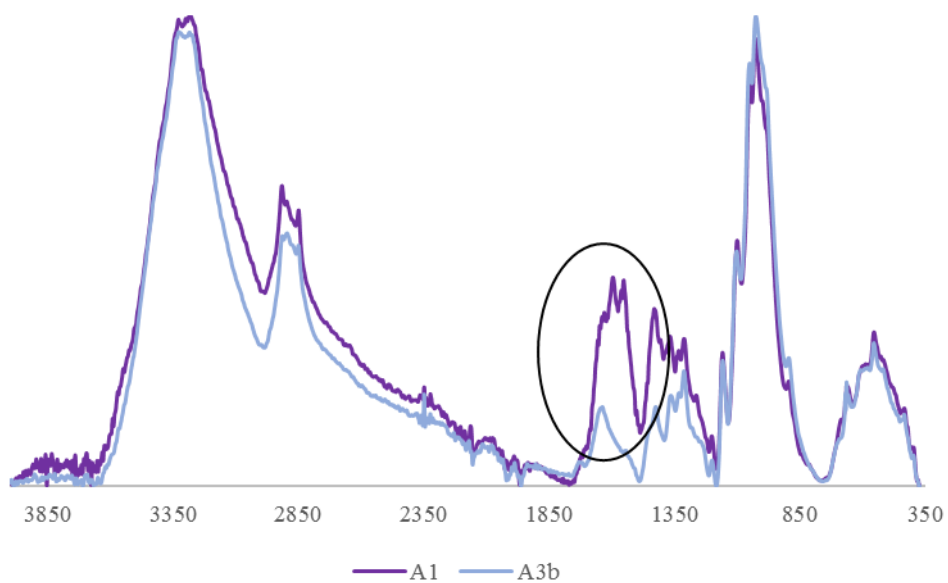


Figura 102 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de KMnO_4 por imersão (A3b).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

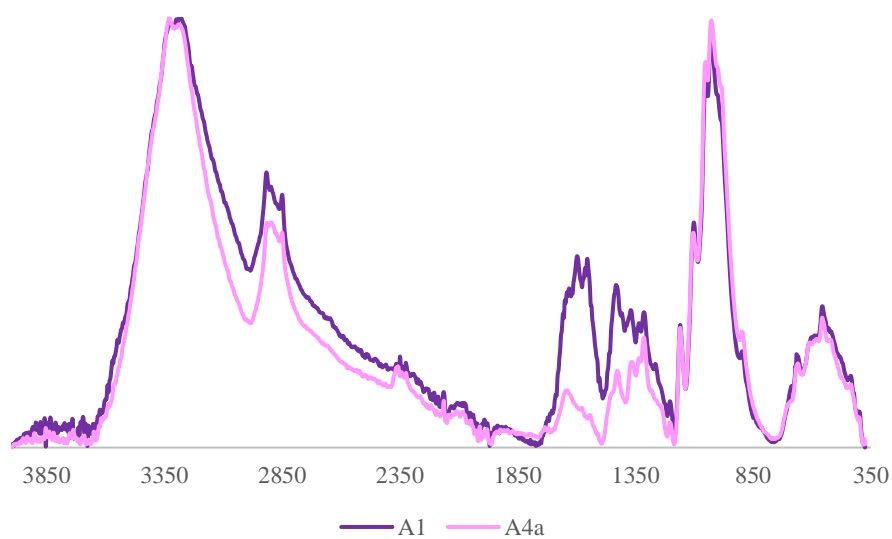


Figura 103 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de NaBH₄ a 1% (A4a).

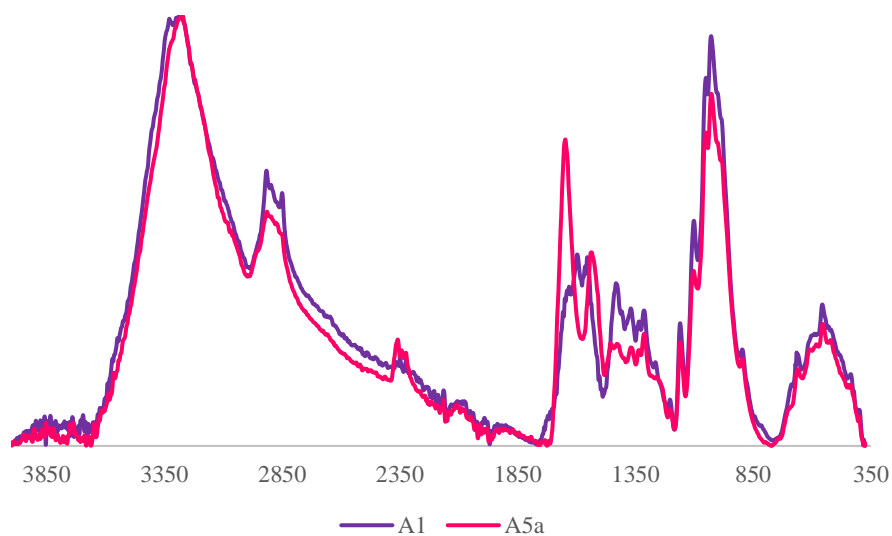


Figura 104 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (A5a).

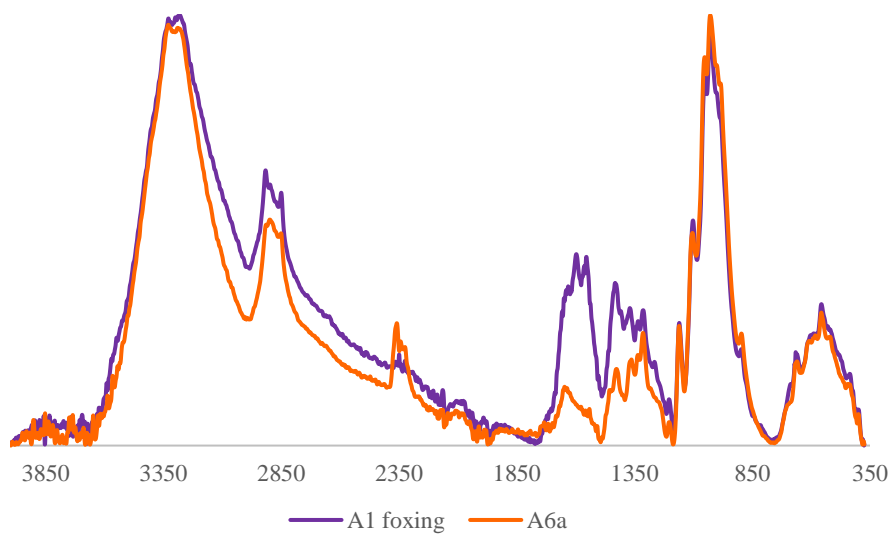


Figura 105 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (A1) e da amostra com a aplicação de NaBH₄ a 1% gel (A6a).

Amostras A-env

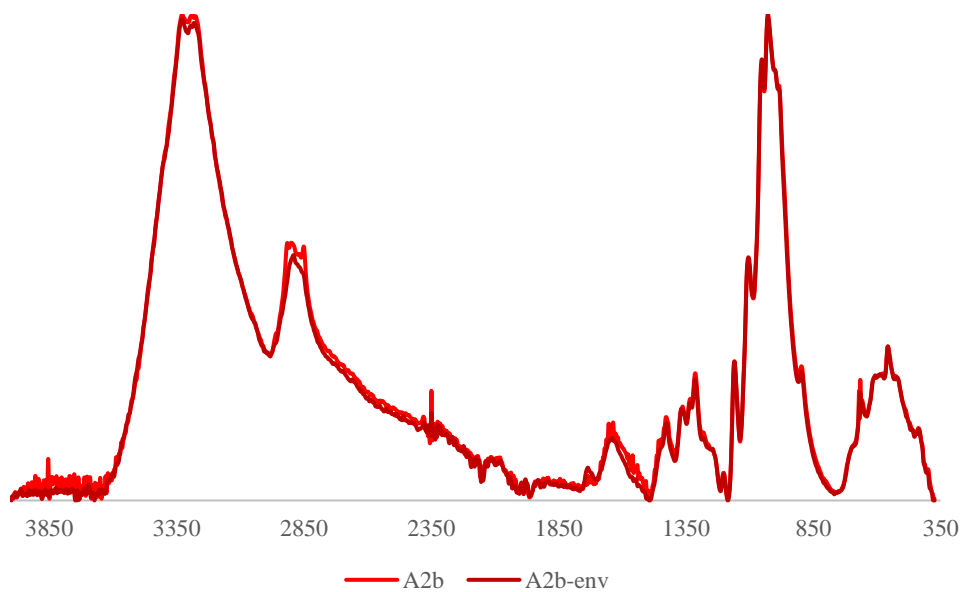


Figura 106 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de H₂O₂ a 3% (A2b) e da amostra com a aplicação de H₂O₂ a 3% envelhecida (A2b-env).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

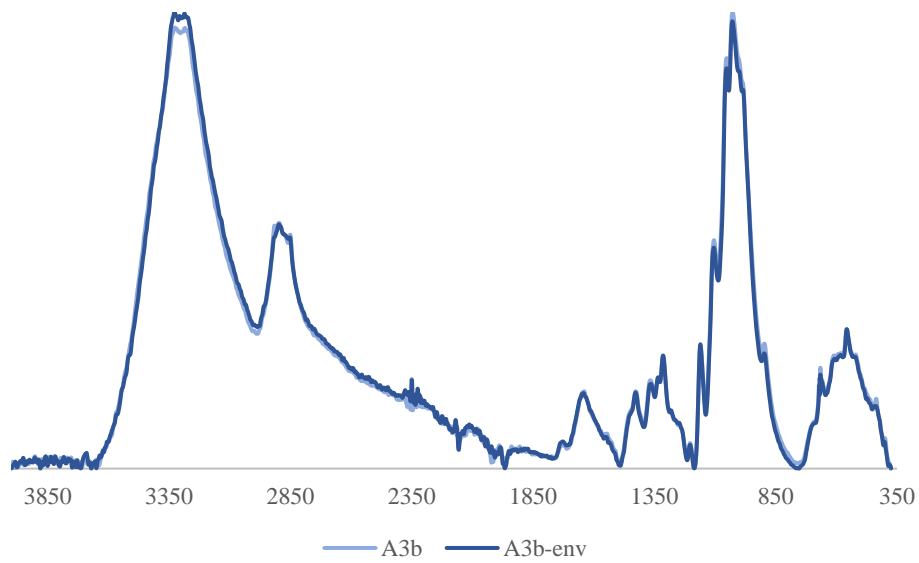


Figura 107 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de KMnO_4 por imersão (A3b) e da amostra com a aplicação de KMnO_4 por imersão envelhecida (A3b-env).

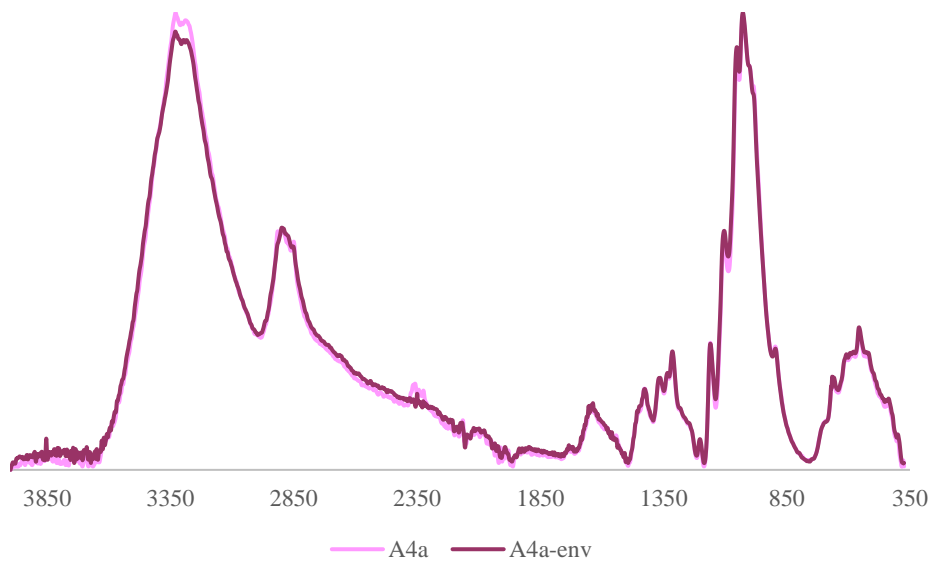


Figura 108 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de NaBH_4 a 1% (A4a) e da amostra com a aplicação de NaBH_4 a 1% envelhecida (A4a-env).

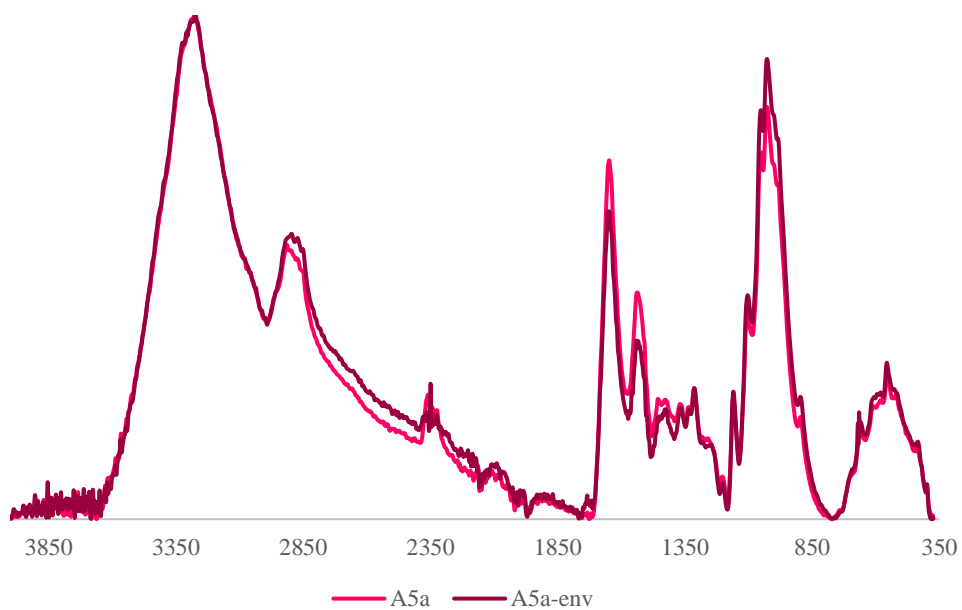


Figura 109 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (A5a) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel envelhecida (A5a-env).

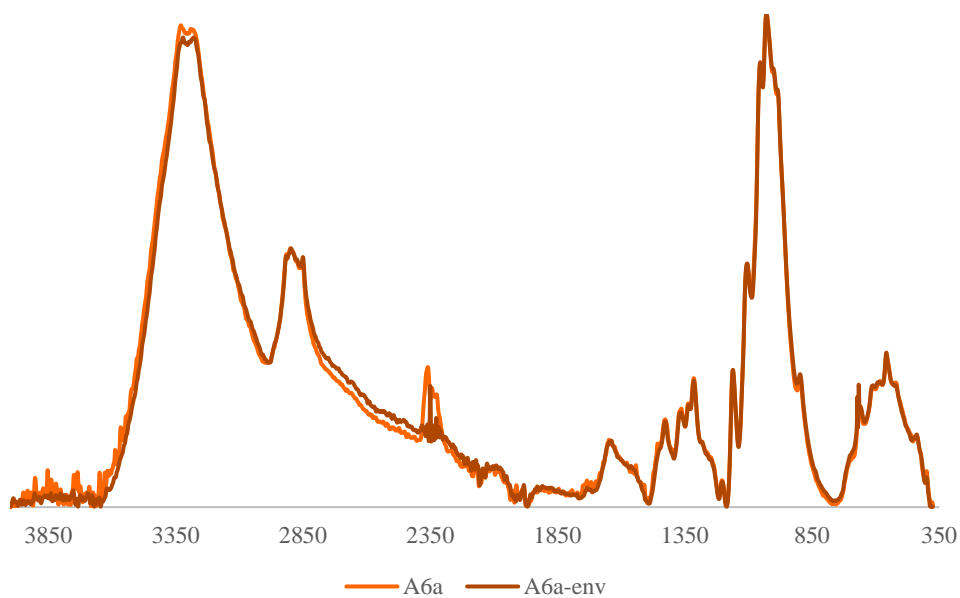


Figura 110 - Espectros de FTIR-ATR da amostra com a aplicação de NaBH₄ a 1% gel (A6a) e da amostra com a aplicação de NaBH₄ a 1% gel envelhecida (A6a-env).

Amostras C

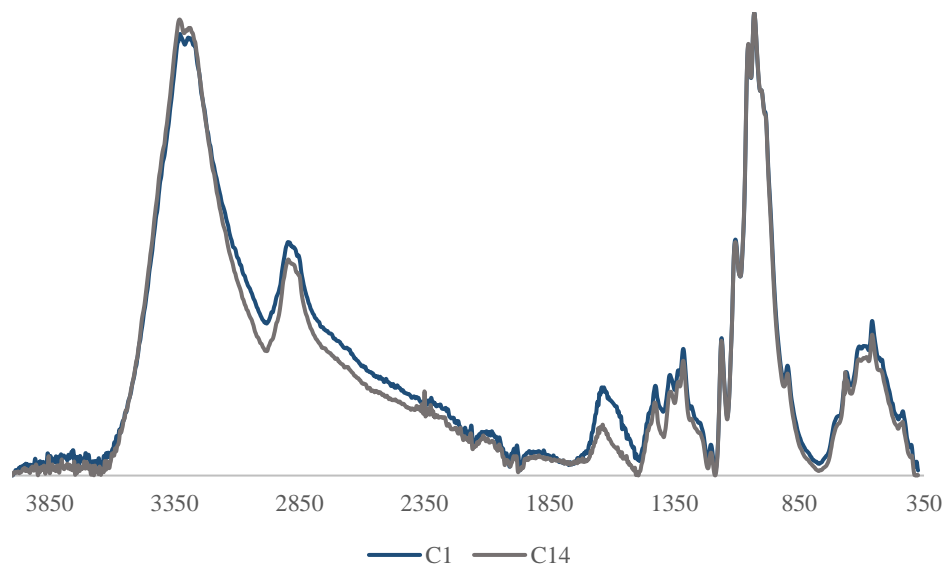


Figura 111 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a limpeza por via húmida (C14).

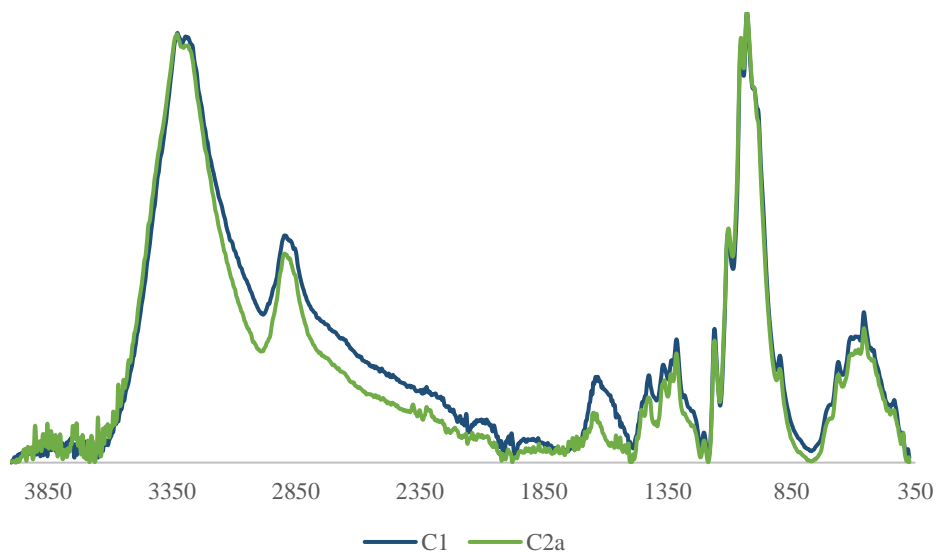


Figura 112 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de H2O2 a 5% (C2a).

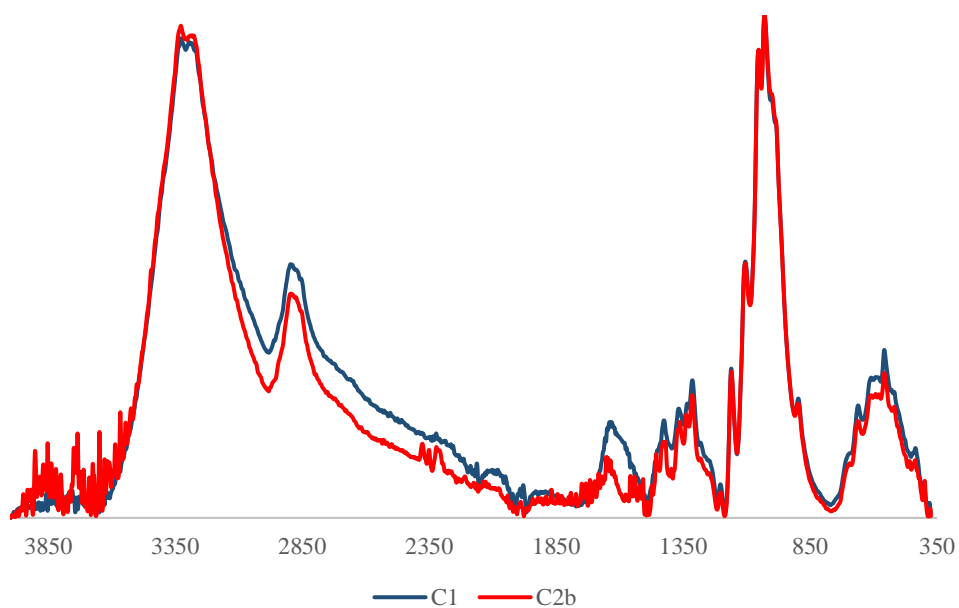


Figura 113 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de H₂O₂ a 3% (C2b).

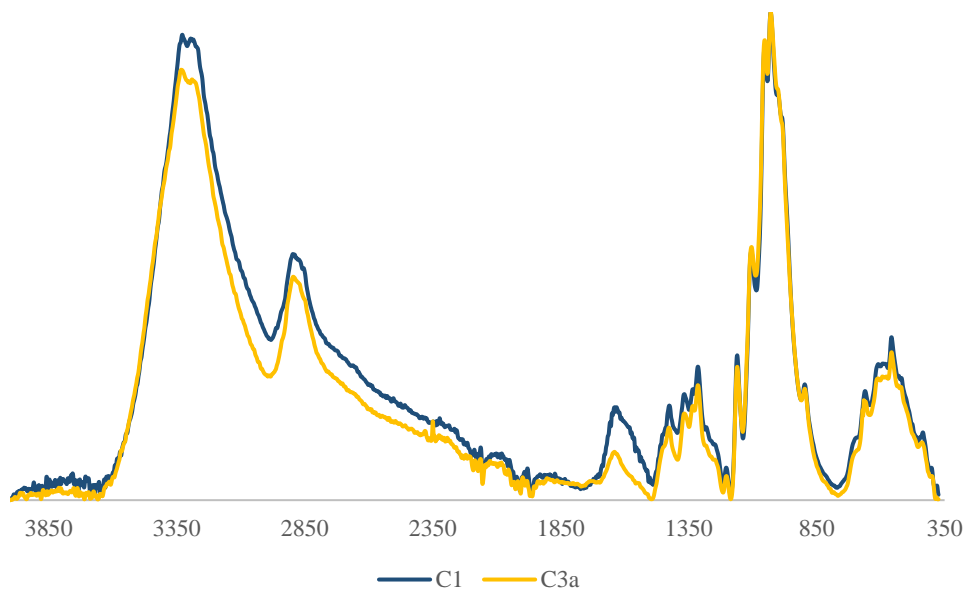


Figura 114 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de KMnO₄ aplicação pontual (C3a).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

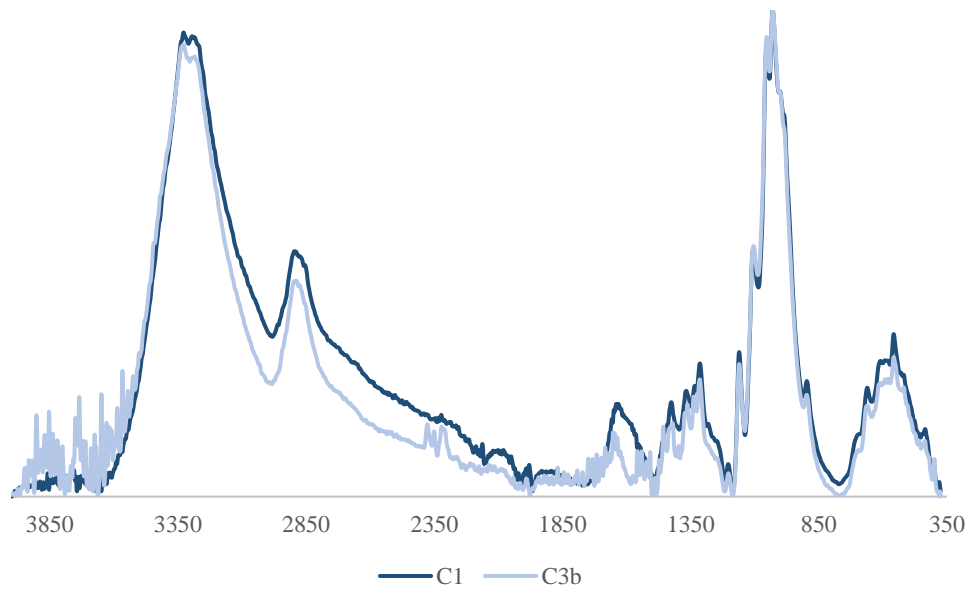


Figura 115 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de KMnO_4 por imersão (C3b).

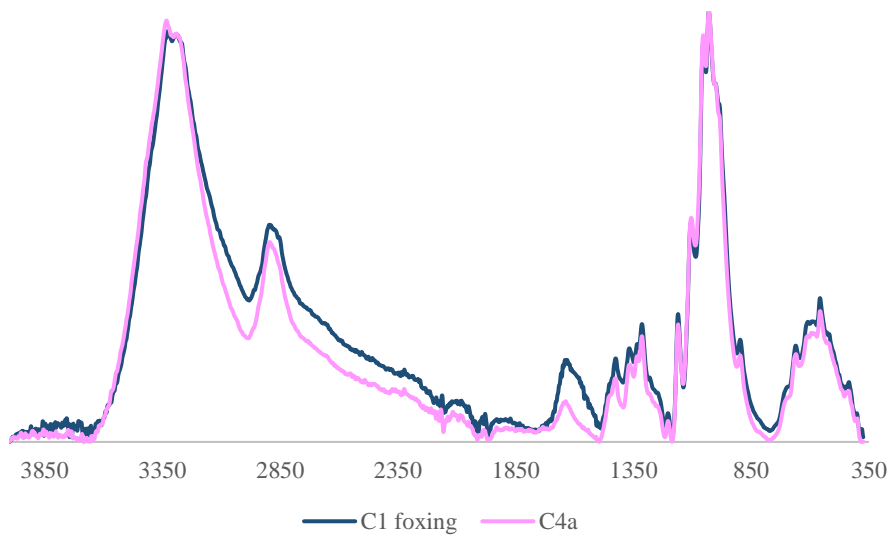


Figura 116 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de NaBH_4 a 1% (C4a).

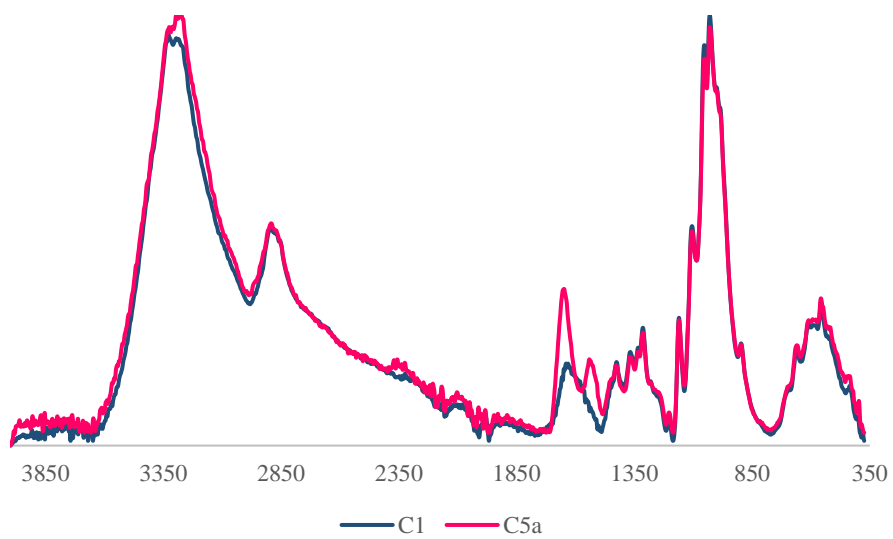


Figura 117 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (C5a).

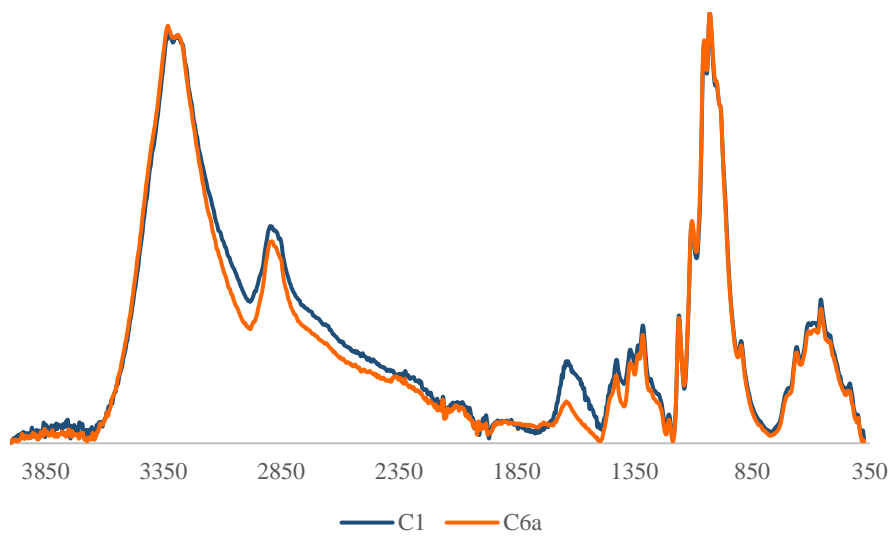


Figura 118 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (C1) e da amostra com a aplicação de NaBH₄ a 1% gel (C6a).

Amostras F

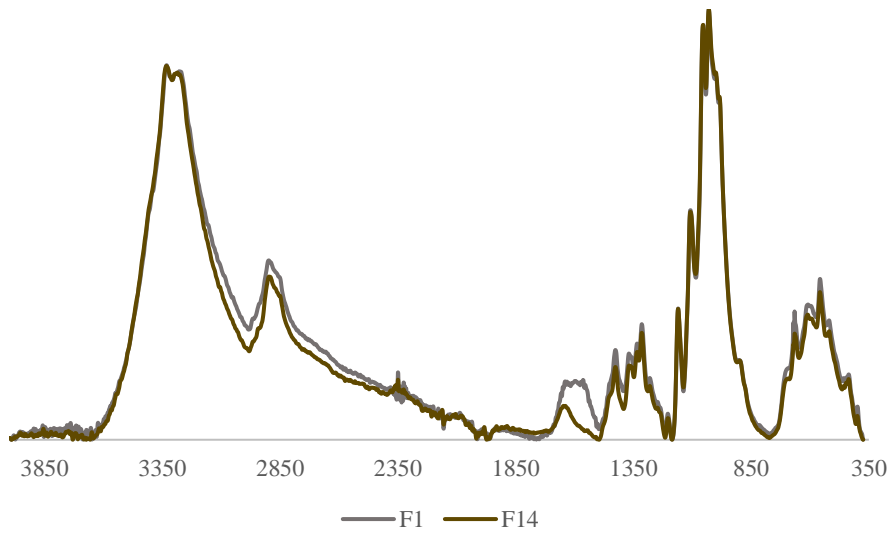


Figura 119 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a limpeza por via húmida (F14).

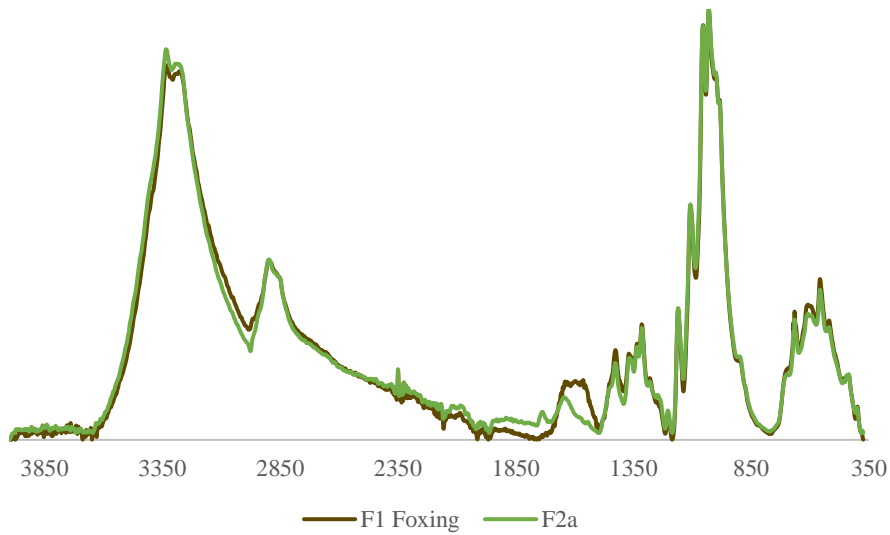


Figura 120 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de H2O2 a 5% (F2a).

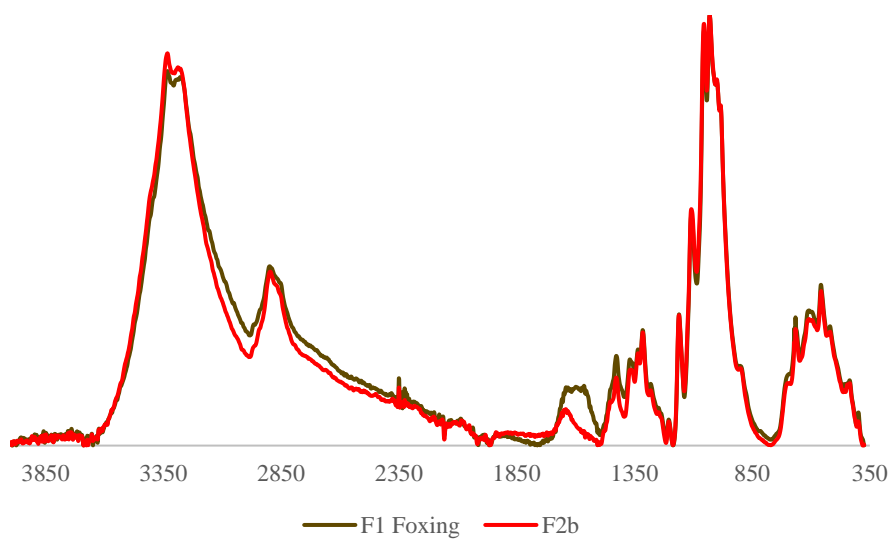


Figura 121 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de H₂O₂ a 3% (F2b).

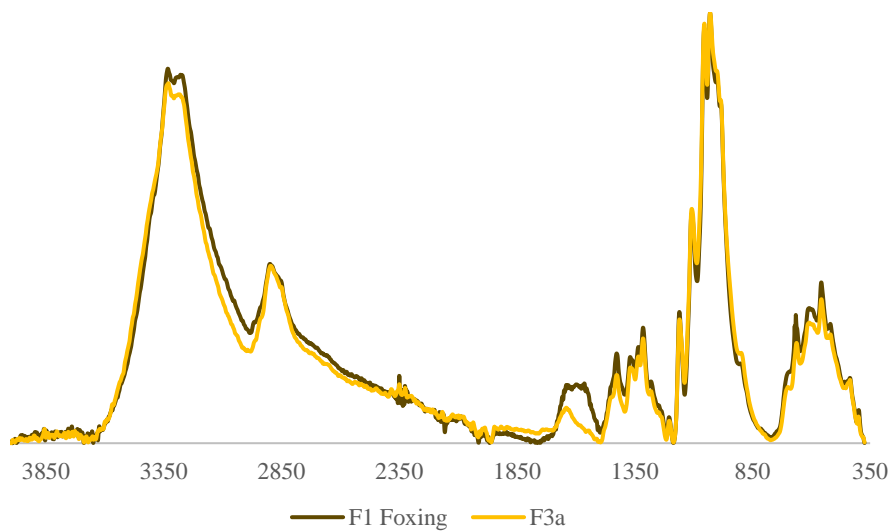


Figura 122 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de KMnO₄ aplicação pontual (F3a).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

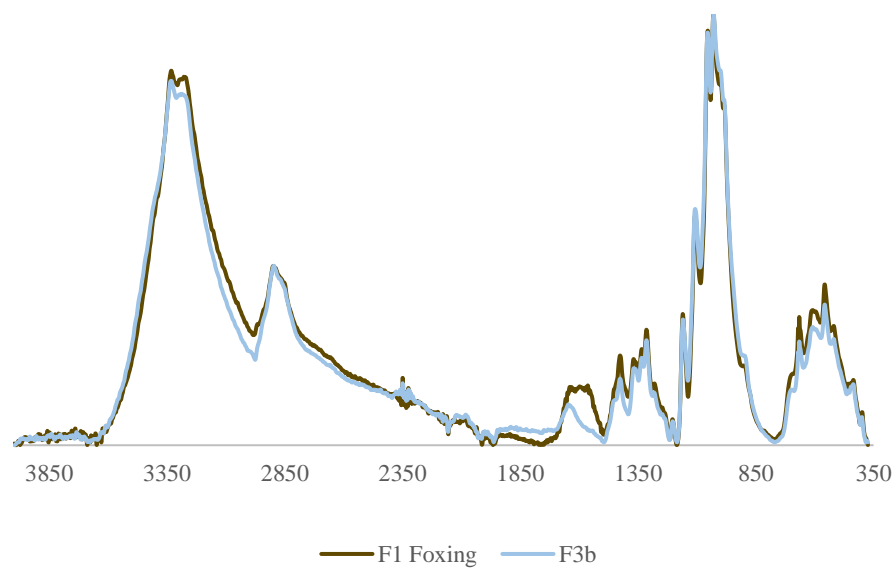


Figura 123 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de KMnO_4 por imersão (F3b).

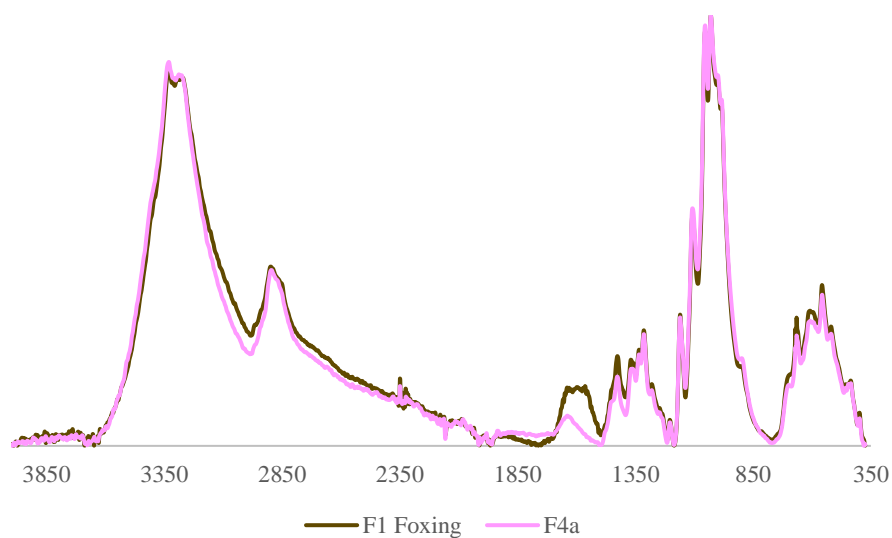


Figura 124 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de NaBH_4 a 1% (F4a).

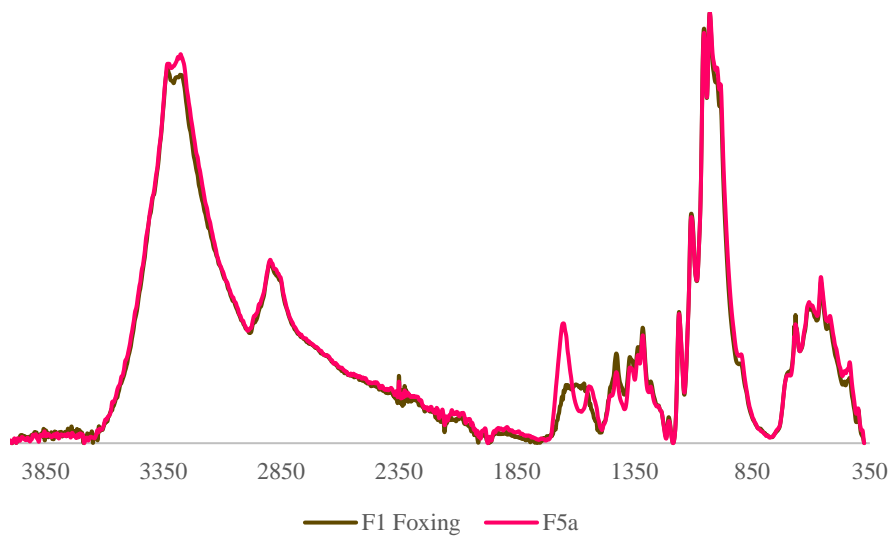


Figura 125 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de enzima-quelante gel (F5a).

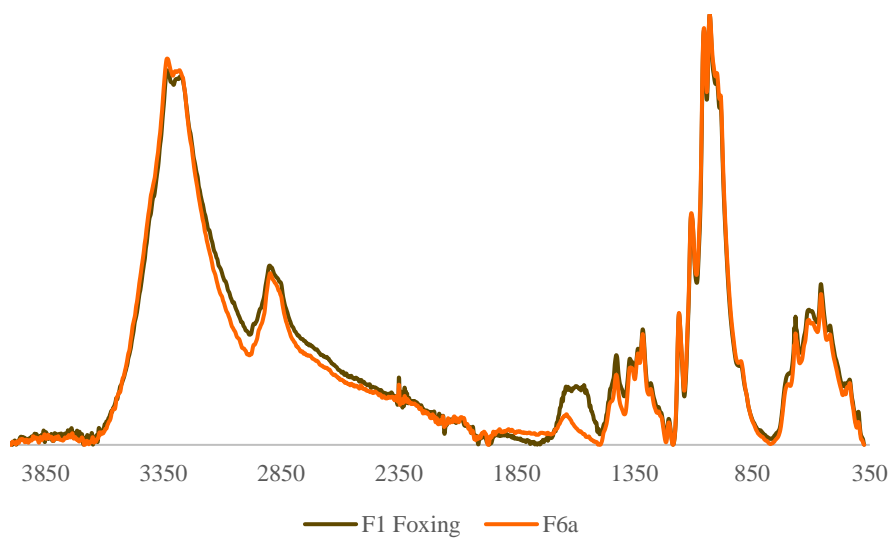
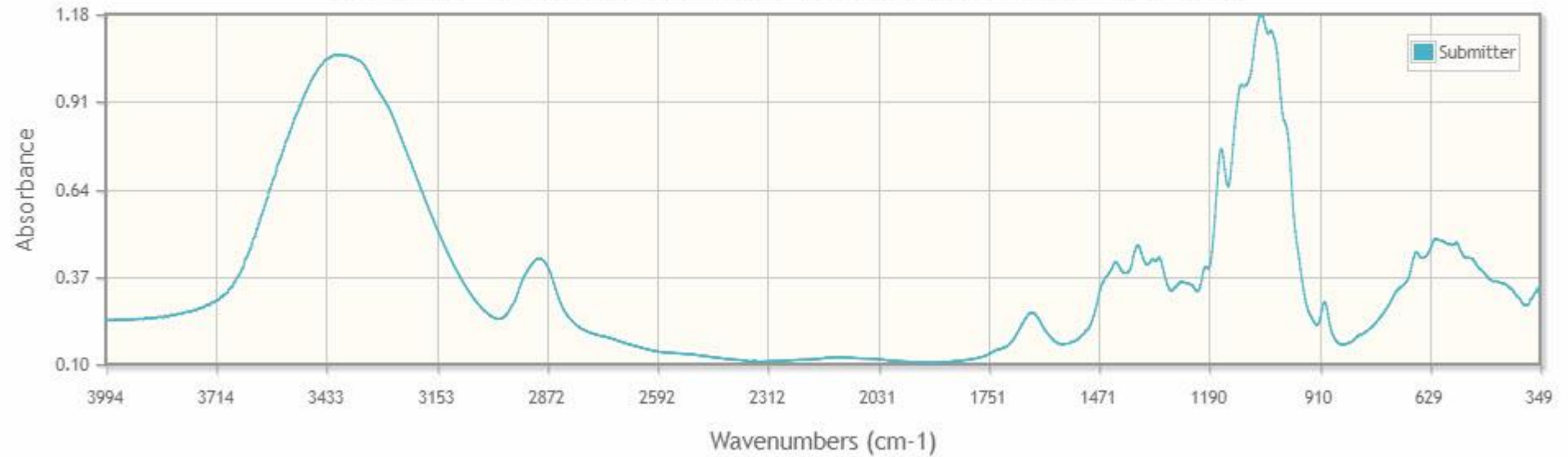


Figura 126 - Espectros de FTIR-ATR da amostra sem tratamento (F1) e da amostra com a aplicação de NaBH₄ a 1% gel (F6a).

Espectro retirado da base dados online IRUG: <<http://www.irug.org/jcamp-details?id=351>>

Interactive IRUG Spectrum

ICB00082 Cellulose, Macherey-Nagel, 816250, SCT-UB, tran



Numero de onda (cm ⁻¹)						
-3391	-1633	-1366	-1156	-1052	-892	-607
-2881	-1418	-1316	-1092	-1027	-655	-557

Espectro retirado da base dados do programa OPUS

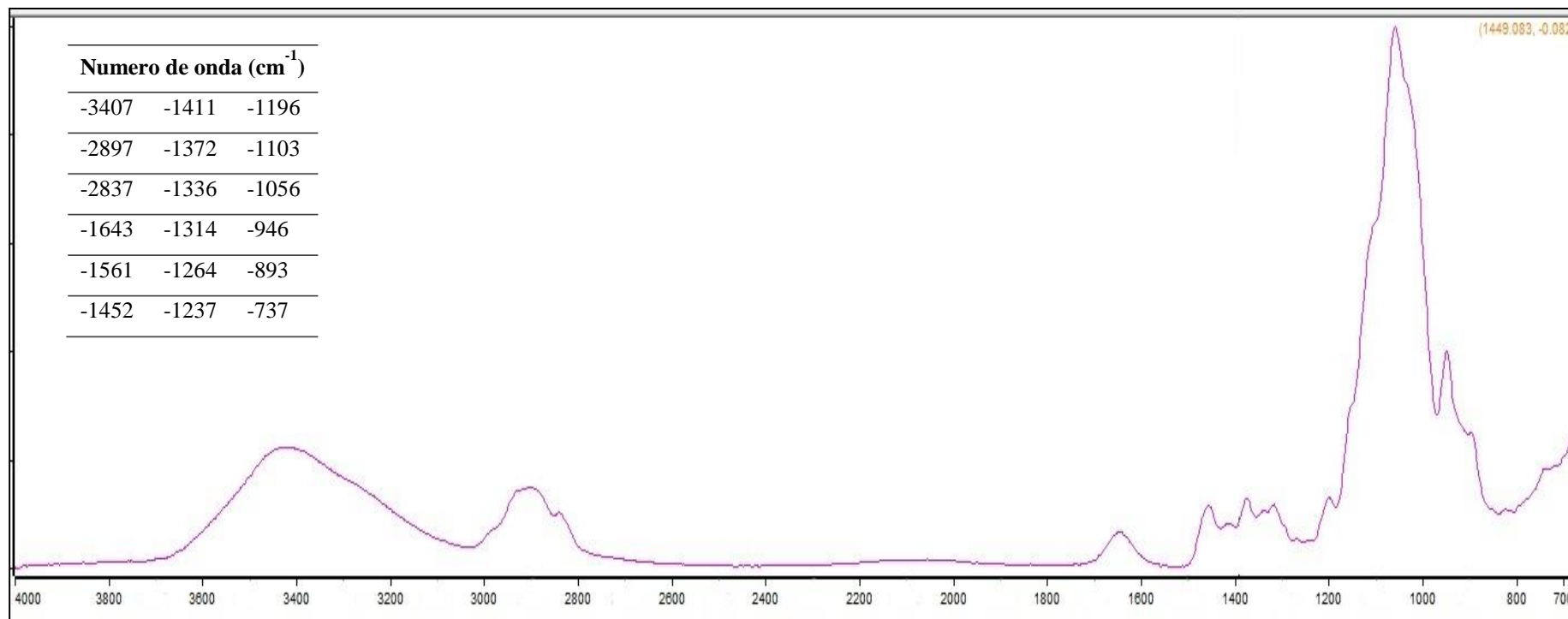


Figura 127 - Espectro de referência de metil hidroxietil celulose – Tylose MH300®. (OPUS spectrum database)

Espectros retirados da base de dados do programa OMNIC

Calcite

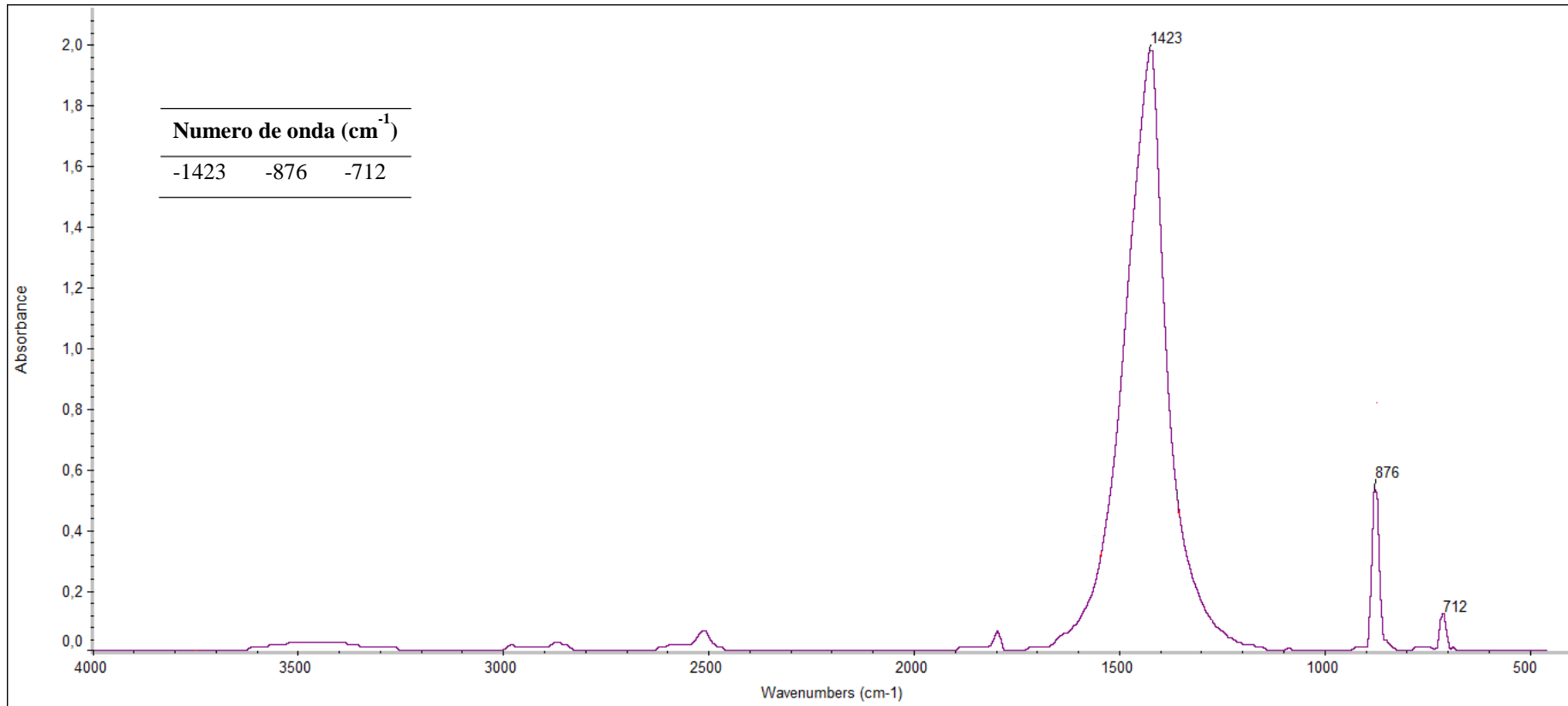


Figura 128 - Espectro de referência da calcite (OMNIC).

Carbonato de cálcio

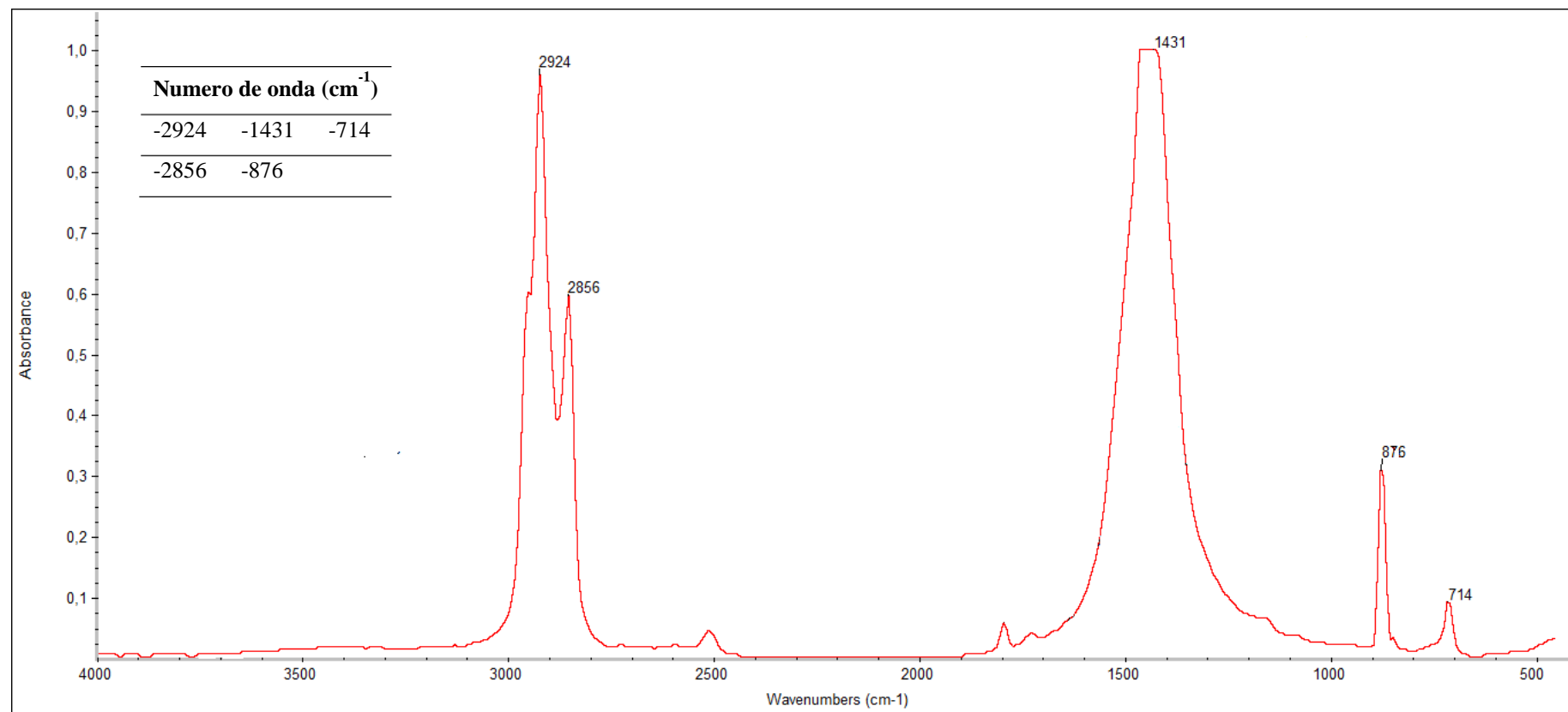


Figura 129 - Espectro de referência do carbonato de cálcio (OMNIC).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

Dolomite

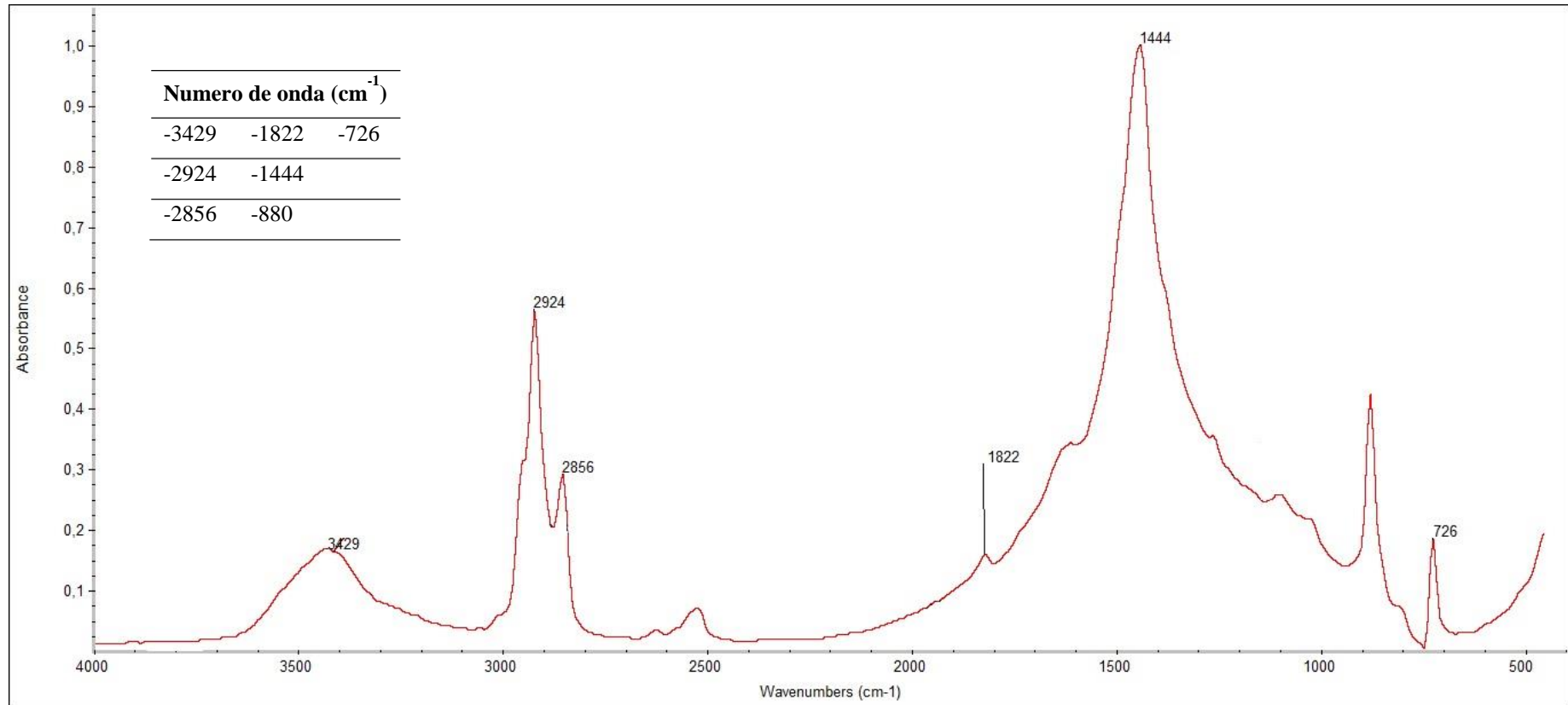


Figura 130 - Espectro de referência da dolomite (OMNIC).

Muscovite

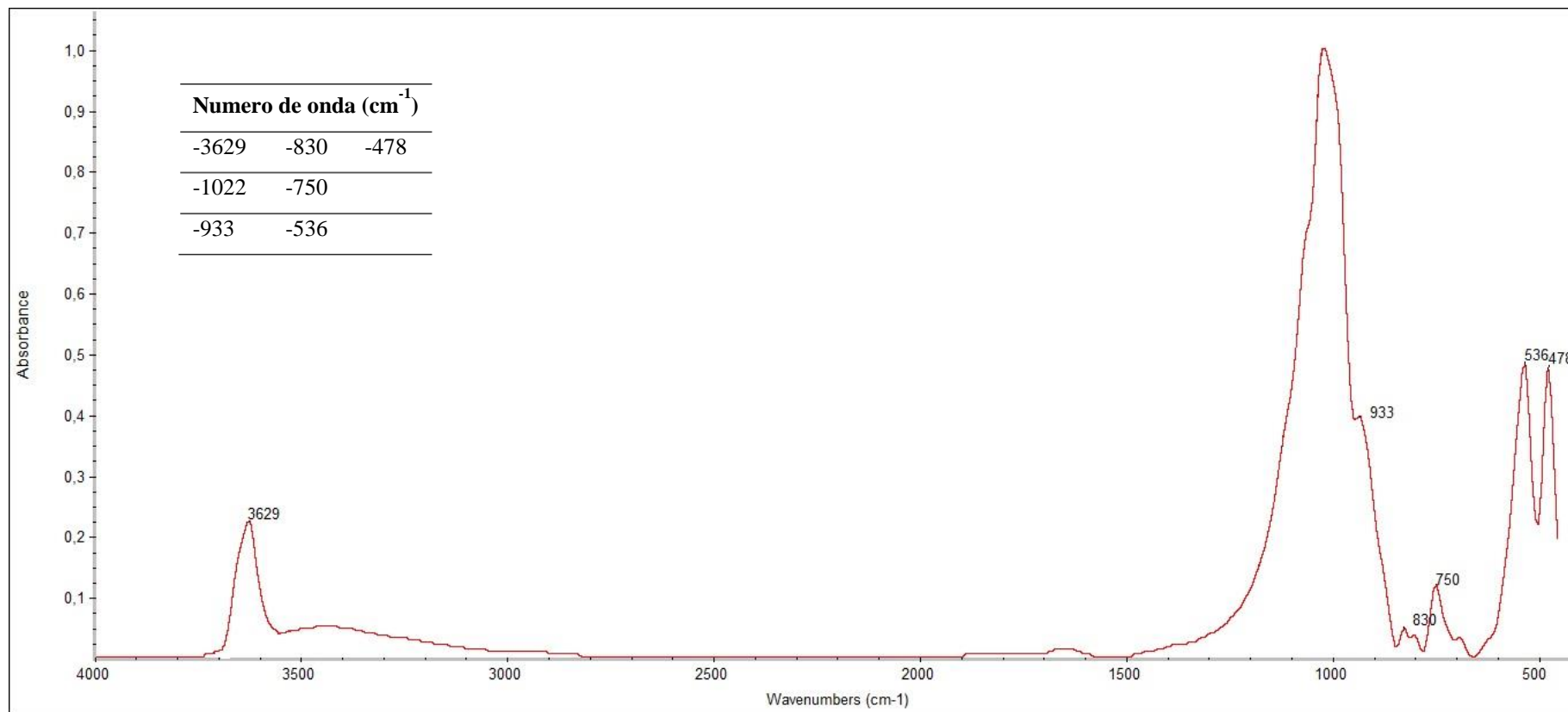


Figura 131 - Espectro de referência da muscovite (OMNIC).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.

Talco

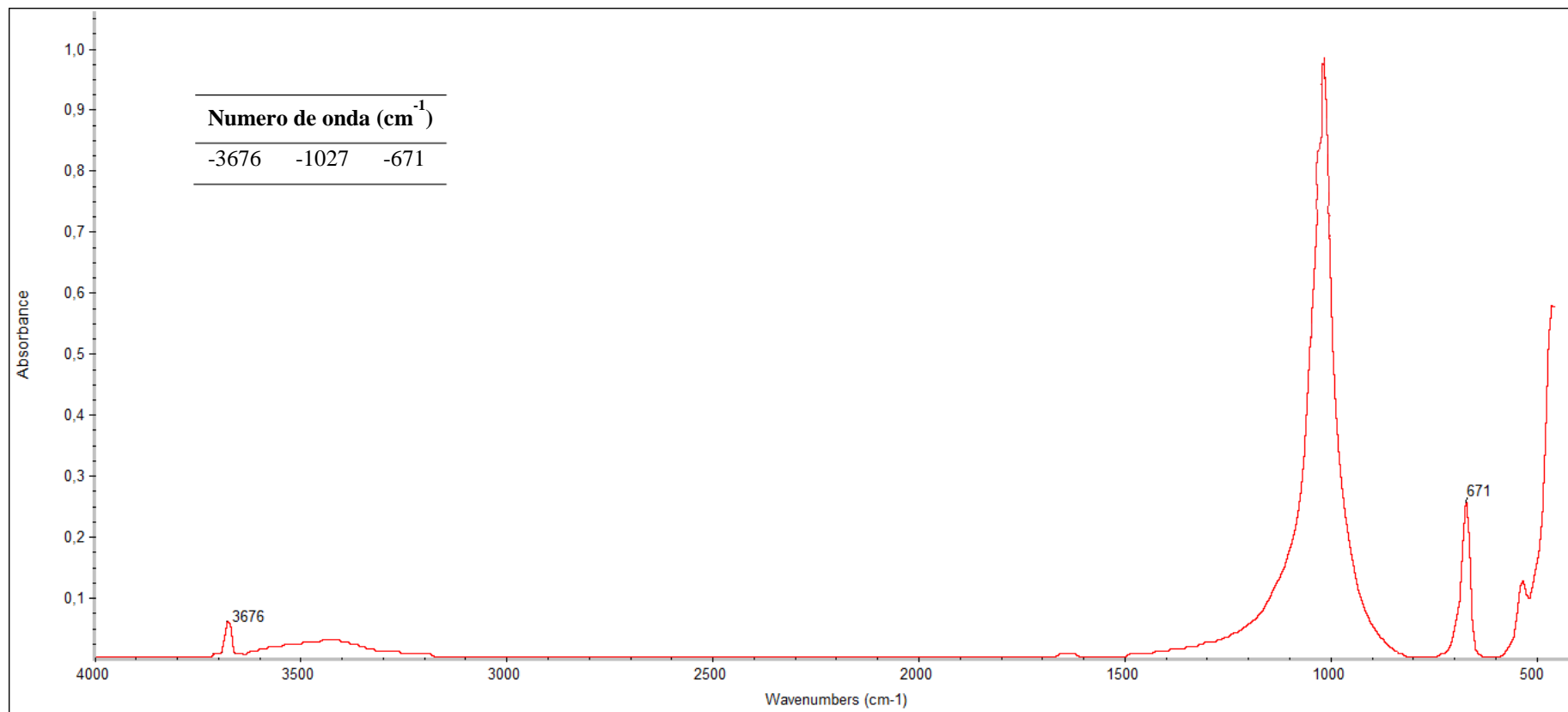


Figura 132 - Espectro de referência do talco (OMNIC).

Anexo V

Trabalho desenvolvido durante o estágio no LJJF

Coleção de documentos manuscritos a tinta ferrogálica

Durante o decorrer do estágio no Instituto José Figueiredo foi permitida a colaboração no diagnóstico duma coleção de documentos manuscritos a tinta ferrogálica. O diagnóstico consistiu na análise detalhada com recurso a observação microscópica (lupa binocular) e o seu devido registo esquematizado em forma de tabela (tabela 14 e tabela 15), com o objetivo de verificar quais os documentos que necessitavam de um tratamento estabilizador da tinta ferrogálica. Nas tabelas encontram-se referidos alguns aspetos característicos dos documentos, como a cor da tinta, a espessura do papel, a existência de pigmentos/corantes (figura 133). Assim como são referidos alguns aspetos referentes ao diagnóstico dos documentos, tais como, migração da tinta, presença de auréolas, fissuras, lacunas, existência de depósitos superficiais e o resultado do teste de deteção de Fe II.

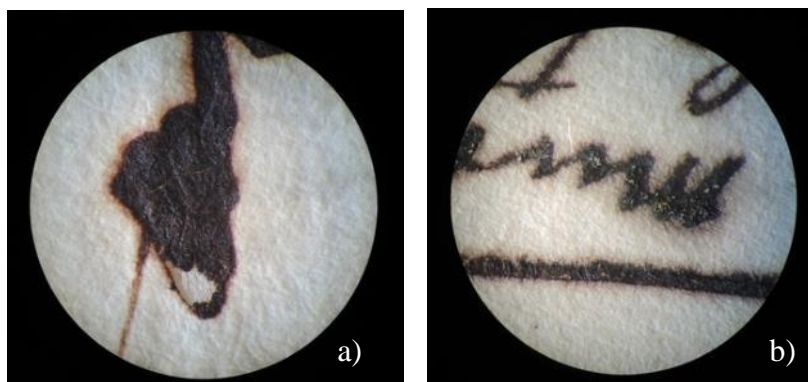


Figura 133 - Observada com microscópico ótico, ampliação de 25x: a) corrosão na tinta; b) depósitos da tinta ferrogálica.

Para simplificar o processo de registo dos dados referentes ao diagnóstico, foi utilizada uma escala de 0 a 3, para classificar a migração da tinta, presença de auréolas, fissuras e lacunas. Sendo que 0 corresponde a nenhuma, 1 a pouca, 2 a alguma e 3 a muita. A espessura do papel e da tinta foram classificadas como muito fina, fina, média e espessa.

No teste de deteção de iões de Fe II foram usadas tiras de papel de *Bathophenanthroline*. Com estas tiras é possível confirmar a presença de iões de Fe II, se a tira de papel em contato com a tinta ferrogálica reagir ficando magenta significa que existem iões ferrosos, ou seja, a tinta ferrogálica ainda se encontra ativa (Neevel e Reissland, 2005).

Para este teste eram necessárias as tiras de papel de *Bathophenanthroline*, água destilada ou desionizada, tesoura de aço inoxidável, pinça de plástico ou aço inoxidável, *mylar* ou *melinex*, mata-borrão ou papel de filtro, pipeta e cronometro. O teste começa por colocar a peça numa superfície inerte como vidro ou plástico, em seguida a tira de papel é mergulhada em água desionizada ou destilada com auxílio de uma pinça (figura 134) e com papel de filtro remover o excesso de água (figura 134), pois o papel de teste deve estar húmido e não molhado, para evitar linhas de maré. Com a tira húmida, colocar a mesma na área a testar (figura 135), cobrir com *melinex* ou *mylar* e fazer alguma pressão com o dedo durante 30 segundos (figura 135). Neste período os produtos solúveis vão migrar para a tira de papel. Depois de 30 segundos retirar a tira de papel e colocar num suporte branco assim como papel de filtro, esperar 2 a 5 minutos e observar se a tira reagiu. Se a tira ficar magenta indica que existem iões de Fe II.



Figura 134 – a) Aplicação da tira na tinta ferrogálica; b) Colocação do melinex sobre a tira e exercer pressão durante 30 minutos.

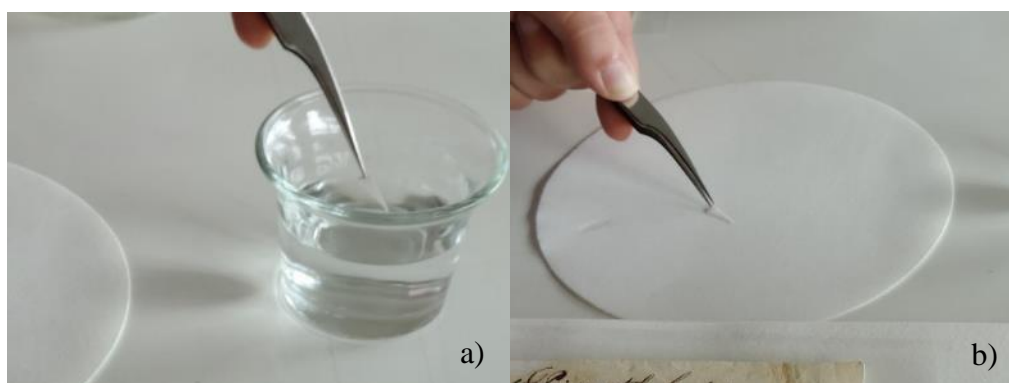


Figura 135 – a) Imersão da tira em água desionizada com auxílio de uma pinça; b) Remoção do excesso de água em papel filtro.

Tabela 14 – Diagnóstico da coleção de manuscritos a tinta ferrogálica.

Obra/Doc.	Cor da tinta	Migração (0-3)	Presença de auréolas (0-3)	Fissuras (0-3)	Lacunas (0-3)	Espessura da camada de tinta (0-3)	Espessura do papel	Existência de depósitos superficiais	Existência de pigmentos/corantes	Deteção de Fe II (Positiva/Negativa)	Observações
P5-23	Castanha	2	1	0	2	Fina	Fina	Sais brancos		Positivo	
P5-20	Castanha	2	1	1	1	Média	Muito fina	Sais brancos		Positivo Intenso	
P5-7b	Castanha	2	2	0	0	Média	Média	Sais brancos		Positivo Intenso	Lacre vermelho
P5-7	Castanha	3 (zona superior)	2	1	0	Média	Fina	Sais brancos		Positivo Intenso	Selo branco
P5-24c	Castanha	3	2	0	0	Média	Fina	Sais brancos, areias		Positivo	
P5-19	Castanha	0	0	0	0	Fina	Muito fina				Lacre verde
P5-21	Castanha	0	2	0	0	Fina	Fina	Sais brancos, areias		Negativo	
P5-25	Castanha	1	2	1	2	Média	Fina	Sais brancos, areias		Positivo Intenso	
P5-22	Castanha	1	0	0	1	Fina	Muito fina	Sais brancos		Positivo	Selo branco
P5-28	Castanha	1	1	0	0	Média	Média	Areias	Graffite	Positivo Intenso	
P5-30	Castanha	1	0	0	0	Espessa	Média	Sais brancos	Graffite		
A1-6	Castanha	1	0	0	0	Média	Média	Sais brancos		Negativo	
A1-9							Média		Graffite/ Tinta da china	Negativo	
A1-4	Castanha	1	0	0	0	Fina	Muito fina		Graffite/ Tinta azul		
A1-5	Castanha	3	2	1	0	Espessa	Muito fina			Positivo	
P8-12	Castanha	3	3	0	0	Média	Fina	Areias		Positivo	
P8-13	Castanha	1	1	0	0	Fina	Fina		Graffite	Positivo	
P8-14	Castanha	3	3	0	0	Fina	Fina	Sais brancos, areias	Graffite	Positivo	
P8-15	Castanha	3	0	0	0	Média	Fina	Sais brancos	Graffite	Positivo	
P8-17	Castanha	2	1	1	1	Média	Fina	Sais brancos		Positivo	
P8-16	Castanha	1	1	0	0	Fina	Fina			Positivo	
P8-20	Castanha	1	0	0	0	Fina	Fina	Sais brancos, areias			
P8-18	Castanha	1	1	0	0	Fina	Média	Sais brancos	Graffite	Positivo	
P8-26	Castanha	2	1	1	0	Fina	Fina	Sais brancos		Negativo	
P8-55	Castanha	1	0	0	1	Fina	Muito fina	Sais brancos		Positivo Intenso	
P8-60	Castanha	2	1	0	0	Média	Muito fina			Positivo Intenso	
P8-59	Castanha	3	0	2	2	Fina	Muito fina			Positivo	papel vegetal
P8-28	Castanha	1	1	0	0	Fina	Fina	Sais brancos	Graffite	Positivo Intenso	
P8-46	Castanha	1	0	0	0	Fina	Muito fina	Sais brancos		Positivo	
P2-51	Castanha	1	1	0	0	Fina	Fina		Graffite		
P8-39	Castanha	1	1	1	0	Fina	Fina			Positivo Intenso	
P8-42	Castanha	1	0	0	0	Média	Fina			Negativo	Meada roxa com alfinete
P8-44	Castanha	2	2	0	0	Média	Fina	Sais brancos		Positivo Intenso	

Tabela 15 - Diagnóstico da coleção de manuscritos a tinta ferrogálica.

Obra/Doc.	Cor da tinta	Migração (0-3)	Presença de auréolas (0-3)	Fissuras (0-3)	Lacunas (0-3)	Espessura da camada de tinta (0-3)	Espessura do papel	Existência de depósitos superficiais	Existência de pigmentos/corantes	Deteção de Fe II (Positiva/Negativa)	Observações
P8-40	Castanha	1	0	0	0	Média	Média	Sais brancos			Meada rosa com alfinete
P8-38	Castanha	2	2	0	0	Fina	Fina	Sais brancos		Negativo	
P8-27	Castanha	3	2	2	2	Média	Fina	Sais brancos		Positivo Intenso	
P8-37	Castanha	2	2	0	0	Média	Fina	Sais brancos		Negativo	
A1-8	Castanha	3	1	2	2	Média	Muito fina	Sais brancos	Graffite	Positivo	
P5-31Q	Castanha	1	1	0	0	Média	Fina	Sais brancos		Positivo	
P7-2	Castanha	0	0	0	0	Fina	Espesso				Dois carimbos/pergaminho
P5-24b	Castanha	3	3	2	0	Média	Fina	Sais brancos		Positivo	
P8-71	Castanha	3	3	3	3	Média	Fina	Sais brancos		Positivo	
P8-70	Castanha	3	3	3	3	Fina	Fina	Sais brancos e areias		Positivo Intenso	
P5-24											Não tem tinta ferrogálica
P8-66	Castanha	3	2	2	2	Média	Fina	Sais brancos		Positivo Intenso	
P5-31N	Castanha	2	0	0	0	Fina	Fina	Sais brancos		Positivo Intenso	
P5-31M	Castanha	2	1	0	0	Fina	Fina	Sais brancos		Positivo	
P5-31L	Castanha	3	3	0	0	Média	Muito Fina			Positivo	Selo branco e lacre vermelho
P5-31E	Castanha	2	0	0	0	Média	Média			Negativo	
P5-31H	Castanha	3	3	0	0	Espessa	Fina			Positivo Intenso	Selo branco
P5-31D	Castanha	2	0	0	0	Fina	Fina				Selo branco
P5-31C	Castanha	3	3	0	0	Espessa	Fina			Positivo	Lacre vermelho
P5-31B	Castanha	1	0	0	0	Fina	Fina				Lacre verde
P4-11	Castanha	2	1	0	0	Espessa	Fina	Sais brancos		Positivo	Vestígios de lacre vermelho
P5-26	Castanha	3	2	2	0	Média	Muito Fina		Tinta-da-china	Positivo Intenso	
P6-13	Castanha	3	3	2	2	Média	Fina			Positivo	
P6-12A	Castanha	1	0	0	0	Média	Fina	Sais brancos			
P6-12B	Castanha	2	0	0	0	Média	Fina	Sais brancos		Negativo	
P6-14B	Castanha	1	1	0	0	Fina	Fina	Sais brancos e areias		Positivo	
P7-8	Castanha	3	2	1	0	Média	Fina	Sais brancos		Positivo	
P8-1	Castanha	2	3	1	0	Fina	Muito Fina	Sais brancos e areias		Positivo	
P8-11	Castanha	2	1	0	0	Espessa	Fina	Sais brancos		Positivo	
P5-31F	Castanha	3	2	0	0	Fina	Fina	Sais brancos		Negativo	
P5-31J	Castanha	2	2	1	1	Fina	Fina			Positivo	
P7-1	Castanha	0	0	0	0	Fina	Média	Sais brancos	Tinta da china		

Tratamento de Conservação e Restauro

A colaboração no tratamento de conservação e restauro de algumas peças em suporte de papel foi outra atividade desenvolvida no Laboratório José Figueiredo. Consistiu no tratamento de uma peça particular e duas peças do Museu Nacional Machado de Castro.

Identificação da peça

Título Rótulo de uma garrafa de licor de leite

Tipo de Obra Gravura

Autoria/Atribuição Desconhecido

Proveniência/Origem Marinha Grande, Leiria, Portugal

Instituição/Proprietário Particular

Data/Época 1950 (?)

Dimensões 105 x 155 mm

Estado de Conservação Mau



Figura 136 - Fotografia com luz refletida da frente da peça "Licor de leite".



Figura 137 - Fotografia com luz refletida do verso da peça "Licor de leite".

Descrição da peça

A peça anteriormente tinha a função de rótulo de uma garrafa de licor de leite produzido na cidade de Marinha Grande, distrito de Leiria. O rótulo trata-se de uma peça impressa, folha de papel ocidental velino, sem vergaturas nem pontusais. Com espessura de 0,10 mm, coloração marfim, com ourelas cortadas a gume de forma regular.

Descrição do estado de conservação da peça

A peça apresentava mau estado de conservação. O papel apresenta muita sujidade superficial tanto na frente como no verso, com várias manchas de tonalidade castanha um pouco por toda a peça, mas mais evidente na zona superior da mesma e linhas de maré. Apresenta lacunas ao nível do suporte de pequena dimensão nas margens inferior e direita (figura 139), na margem superior esquerda apresenta rasgões (3) com vários vincos em sua volta (figura 139), também acumulação de sujidade e um vinco no canto superior direito da peça. Ao nível da camada pictórica é visível várias pequenas lacunas nas zonas de tonalidade preta. No verso da peça observar várias manchas de tonalidade escura (figura 140), possivelmente devido a presença de fungos e como a função original da peça era rotulo, o verso continha adesivo um ambiente ideal para o desenvolvimento de fungos.

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.



Figura 138 – a) Pormenor da frente da peça, sujidade superficial e vinco no canto da peça; b) Pormenor da frente da peça, sujidade superficial e pequena lacuna na zona inferior; c) pormenor da frente da peça, rasgão com vários vincos.



Figura 139 - Pormenor do verso da peça, manchas de tonalidade escura. Pormenor do verso da peça, rasgões com vários vincos. Pormenor do verso da peça, rasgões com vários vincos.

Proposta de Tratamento

- Limpeza por via seca,
- Limpeza por via húmida,
- Alcalinização,
- Branqueamento,
- Neutralização,
- Planificação,
- Consolidação,
- Preenchimento,
- Reintegração cromática,
- Acondicionamento.

Tratamento da peça

A limpeza por via seca foi realizada com recurso a trincha, Smoke Sponge e borracha em barra (figura 140). A borracha em barra apenas foi utilizada na frente da peça por que o verso se encontrava frágil e a borracha poderia causar abrasão no papel.



Figura 140 – a) limpeza por via seca por trincha; b) limpeza por via seca por borracha em barra; c) limpeza por via seca por Smoke Sponge.

Em seguida foi realizada a limpeza por via húmida, começando primeiro por pulverizar a peça com álcool e água (1:1), depois passou-se a imersão da peça em água destilada durante 2 horas, mudando a água durante 30 minutos. Concluída a limpeza realizou-se a alcalinização, com hidróxido de cálcio durante 30 minutos. Seguidamente realizou-se o branqueamento com permanganato de potássio, começando por aplicar a solução de permanganato de potássio a 0,5% pH 8 com uma trincha. Imediatamente a seguir, no máximo de 30 segundos foi aplicado metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) a 1% pH 5 para parar a ação do branqueamento. A peça foi ainda imersa numa solução de permanganato de potássio a 0,1% pH 8, durante 30 segundos. Em seguida, a peça foi colocada entre mata-borrões de um dia para o outro e no dia seguinte foram imersas numa solução de metabissulfito de potássio a 1% durante 30 minutos. Terminado o branqueamento efetuou-se a neutralização com hidróxido de cálcio durante 30 minutos.

A planificação foi o passo seguinte no tratamento da peça, continuou-se o tratamento da peça com a consolidação de todos os rasgões, lacunas e algumas áreas fragilizadas como áreas de vincos. A consolidação foi realizada com papel japonês e metil hidroxietil celulose a 4% (Tylose MH300p). Em seguida realizou-se o preenchimento das lacunas, utilizando também com papel de japonês com mesmo adesivo aplicado na consolidação. Depois de preenchidas todas as lacunas realizou-se a reintegração cromática apenas das zonas pretas da peça com aguarela (figura 141). Para concluir o tratamento da peça realizou-se o acondicionamento com passe-partout com cartão de museu, ácido *free* e pH neutro (figura 142).

Foxing – um fenómeno recorrente em papéis de épocas e características morfológicas similares.
Tratamento e estudo.



Figura 141 – Antes e depois da reintegração cromática.



Figura 142 - Acondicionamento da peça.

Antes de depois do tratamento da peça



Figura 143 – Frente da peça antes do tratamento.



Figura 144 – Verso da peça depois do tratamento.

Peças do Museu Nacional Machado de Castro

Identificação da peça

Título Desenho com representação de alçado e uma planta em corte de um retábulo.

Número de inventário MNMC22914; DA69

Tipo de Obra Desenho

Suporte Papel

Técnica Tinta/Aquarela

Autoria/Atribuição Desconhecido

Proveniência/Origem Desconhecido

Instituição/Proprietário Museu Nacional Machado de Castro

Data/Época 14 de Maio de 1787

Justificação Inscrição no Desenho

Dimensões 530 x 291 mm

Estado de Conservação Razoável

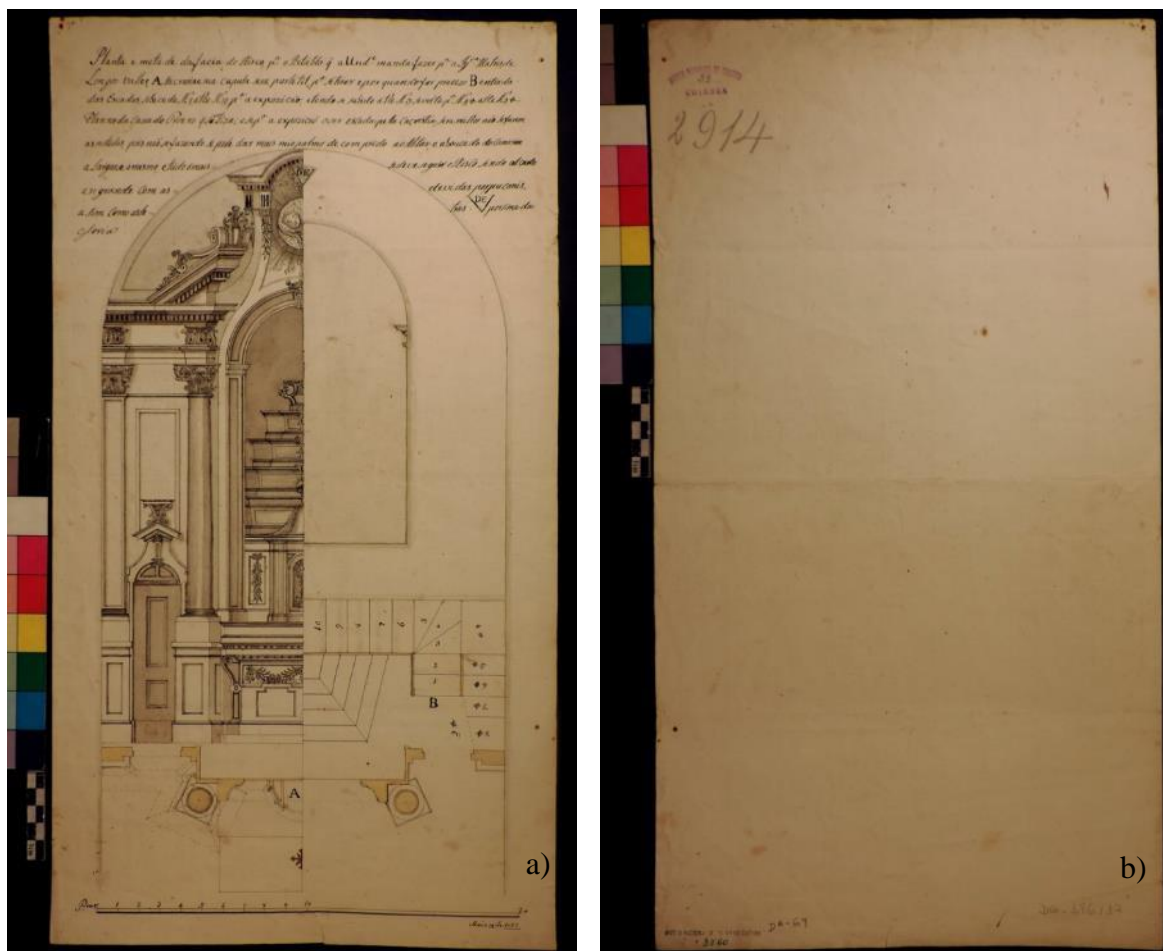


Figura 145 – Frente e verso da peça nº MNMC22914; DA69

Descrição da peça

Desenho a tinta preta (tinta da china ?) com vestígios de traços de grafite. Utilização de compasso, régua e esquadro, com alguns elementos coloridos a aguarela de tonalidade amarela e uma rosácea a rosa na zona da planta. No alçado é possível observar zonas de aguadas cinzentas transmitindo a ideia de volume ao desenho. Folha de papel ocidental avergoado, coloração marfim, com ourelas cortadas a gume de forma regular com ligeira torção em relação aos pontusais. O papel avergoado, com vergaturas ($7/\text{cm}^2$) e pontusais (3 cm) na vertical. Apresenta marca de água ‘Khonig’. Sentido das fibras na vertical, face da teia no lado da frente do desenho. Apresenta pequenos aglomerados de fibras visíveis à superfície.

Descrição do estado de conservação da peça

Obra em razoável estado de conservação, com a camada cromática estável. O papel apresenta sujidade mais pronunciada no verso, algumas manchas (desconhecidas) acastanhadas de contorno irregular e não translúcidas. Apresenta também uma mancha gorda (?) na margem superior esquerda, com um núcleo com forma circular de cor castanho alaranjado que alastra em toda a sua volta criando um segundo círculo (figura 146). Observando à radiação UV apenas é visível a fluorescência amarelo-clara, na área circundante ao núcleo da mancha (figura 146). Na zona superior ao centro e na zona onde se encontra representada a planta, são visíveis manchas castanhas de contorno irregular e não delimitado, tendo algumas uma ligeira auréola que floresce na mesma tonalidade amarelada. À radiação UV é possível observar fluorescência em áreas sem mancha, como é o caso da área junto a representação da pilastra na margem esquerda. Papel resistente com algumas rugas verticais, vincos horizontais de dobragens anteriores, alguns rasgões (3) e pequenas perfurações com mancha de ferrugem em volta resultantes de uma fixação anterior com elementos metálicos oxidados. Tem também outras perfurações resultantes da utilização de compasso, sem mancha de ferrugem. No verso apresenta pequenas manchas de sangue (?) adesivo (?) e sujidade generalizada. As manchas descritas são menos visíveis pela frente.

Acondicionamento atual em capa de cartão de qualidade museu. Anteriormente estavam soltos em gavetas metálicas.

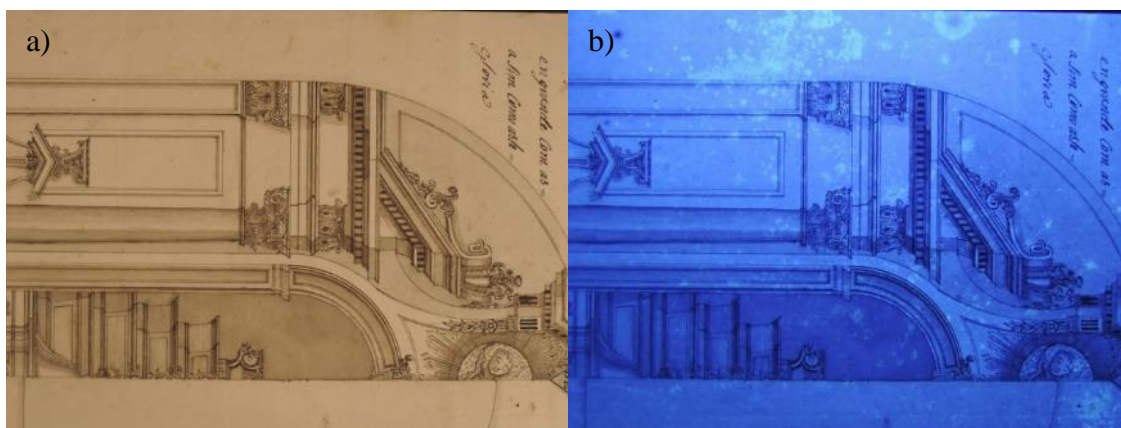


Figura 146 – a) pormenor da peça com luz visível; b) pormenor da peça com radiação UV.

Proposta de Tratamento

- Limpeza por via seca do suporte,
- Remoção de manchas de oxidação no suporte,
- Limpeza por via húmida do suporte,
- Planificação do suporte,
- Consolidação de rasgões e áreas fragilizadas,
- Preenchimento do suporte.

Tratamento da peça

O tratamento da peça começou com a realização da limpeza por via seca, com auxílio de trincha de cerdas macias, Smoke Sponge e borracha. A borracha apenas foi utilizada no verso pois a peça na frente apresentava vestígios de grafite. A peça apresentava pequenas perfurações com mancha de oxidação, para a sua remoção aplicou-se uma solução de EDTA/Ditionite 3% com pincel. Em seguida realizou-se a limpeza por via húmida por imersão em água destilada durante 2 horas mudando a água a cada 30 minutos e depois um banho alcalino com hidróxido de cálcio (pH 8) durante 30 minutos. A consolidação foi o tratamento realizado em seguida com a utilização de papel japonês e metil hidroxietil celulose a 4% (Tylose MH300p). O preenchimento foi realizado com pó de papel e com papel japonês com o mesmo adesivo utilizado na consolidação.

Antes de depois do tratamento da peça

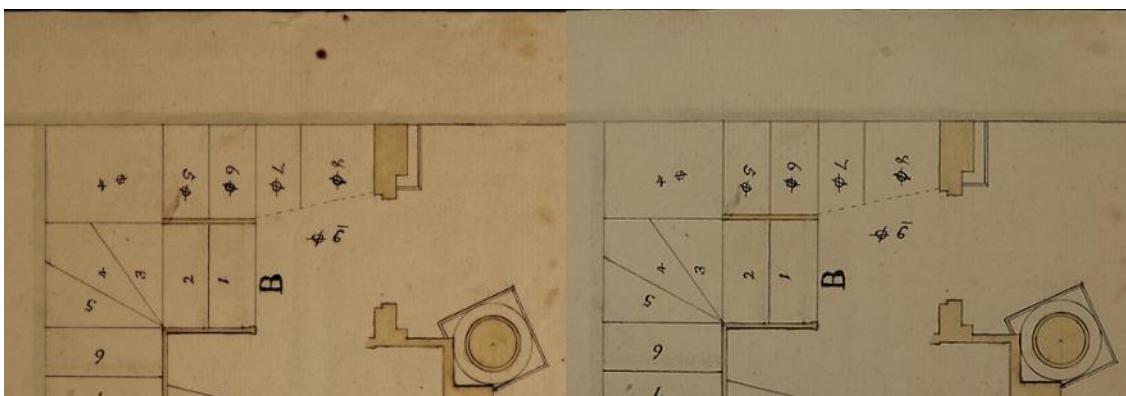


Figura 147 – a) pormenor da peça antes do tratamento; b) pormenor da peça depois do tratamento Pormenor da peça depois do tratamento

Identificação da peça

Título Projeto de retábulo para altar

Número de inventário MNMC2927; DA74

Tipo de Obra Desenho

Suporte Papel

Técnica Tinta preta e castanha com apontamentos a grafite

Autoria/Atribuição Desconhecido

Proveniência/Origem

Instituição/Proprietário Museu Nacional Machado de Castro

Data/Época século XVIII

Justificação Inscrição no Desenho

Dimensões 344 x 241 cm

Estado de Conservação Mau

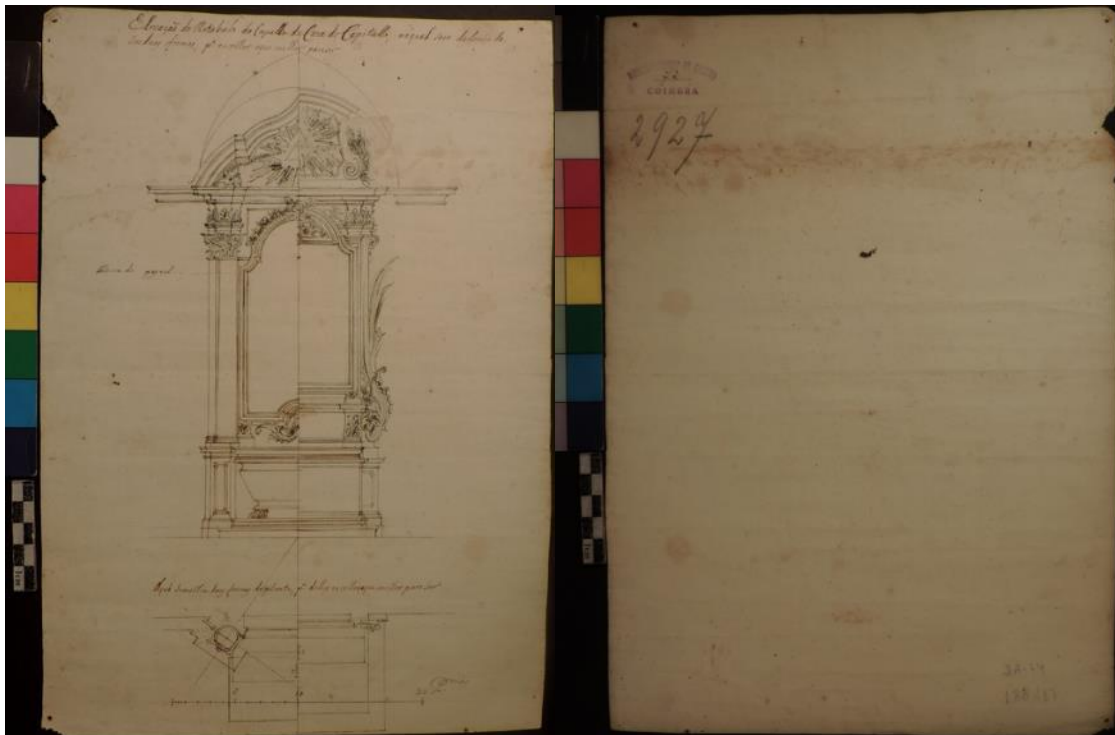


Figura 148 – Frente e verso da peça MNMC2927.

Descrição da peça

Desenho a traço de tinta cinzenta, tinta da china ou bistre, aplicada a aparo e, em alguns elementos decorativos, a pincel, e denominações manuscritas a tinta castanho-clara, possivelmente tinta ferrogálica pouco concentrada. O papel é avergoado, com vergaturas uniformes (9/ cm²) e pouca acumulação de fibras junto aos pontusais (distanciados de 28mm), moderadamente espesso (0,26 mm) e coloração creme ou marfim amarelado. Apresenta marca de água 'VDL' ou 'VQL' ou 'VRL' e a parte inferior de um escudo com flor de lis, possivelmente do fabricante holandês Van der Ley. Manuscrito a tinta castanha, a designação superior '*Elevação do Retabollo em que leve duas forma' e, inferior, 'Planta do Retabollo'*'. Na parte inferior do desenho, a tinta cinzenta, uma escala em palmos e, à direita e em sentido transversal, uma escala de 0 a 10, a lápis. Alguns traços do desenho, têm prolongamento a lápis.

Acondicionamento atual em capa de cartão de qualidade museu. Anteriormente estavam soltos em gavetas metálicas

Descrição do estado de conservação da peça

Obra em mau estado de conservação, embora com a camada cromática estável, à exceção das designações manuscritas a tinta ferrogálica (?) que aparentam ter clareado com o tempo. O papel apresenta grande mancha de líquido com a extensão total na altura da folha, tendo alastrado a partir da orela direita, com linha de maré em faixa larga e com tonalidade castanha, atingindo, em alguns pontos, o meio da folha. O papel tem consistência mole, possivelmente por perda ou degradação da encolagem. Apresenta vários vincos de dobragens anteriores, verticais e horizontais, e vários rasgões, o maior, na parte superior, com reforço de papel avergoado colado no verso. Na margem esquerda, pequena lacuna com periferia irregular, possivelmente provocada por lepisma. Apresenta algumas furações com ferrugem circundante, de fixação anterior com elementos metálicos. O verso, ligeiramente mais amarelado que a face frontal, apresenta manchas de tinta castanha rosada, pequeno depósito de cera, e mais excrementos de inseto que a face frontal.

Proposta de Tratamento

- Limpeza por via seca do suporte,
- Remoção de manchas de oxidação no suporte,
- Limpeza por via húmida do suporte,
- Planificação do suporte,
- Consolidação de rasgões e áreas fragilizadas,
- Preenchimento do suporte.

Tratamento da peça

O tratamento da peça foi idêntico ao da peça descrito anteriormente, começando pela limpeza por via seca com auxílio de trincha de cerdas macias, Smoke Sponge e borracha, apenas no verso pois esta peça também apresenta vestígios de grafite na frente. Aplicou-se uma solução de EDTA/Ditionite 3% com pincel, para remover as pequenas perfurações com mancha de oxidação que a peça apresentava. Em seguida realizou-se a limpeza por via húmida por imersão em água destilada durante 2 horas mudando a água a cada 30 minutos e depois um banho alcalino com hidróxido de cálcio (pH 8) durante 30 minutos. A consolidação foi realizada com a utilização de papel japonês e metil hidroxietil celulose a 4% (Tylose MH300p) e o preenchimento foi realizado com pó de papel e com papel japonês com o mesmo adesivo utilizado na consolidação (figura 149).

Antes de depois do tratamento da peça

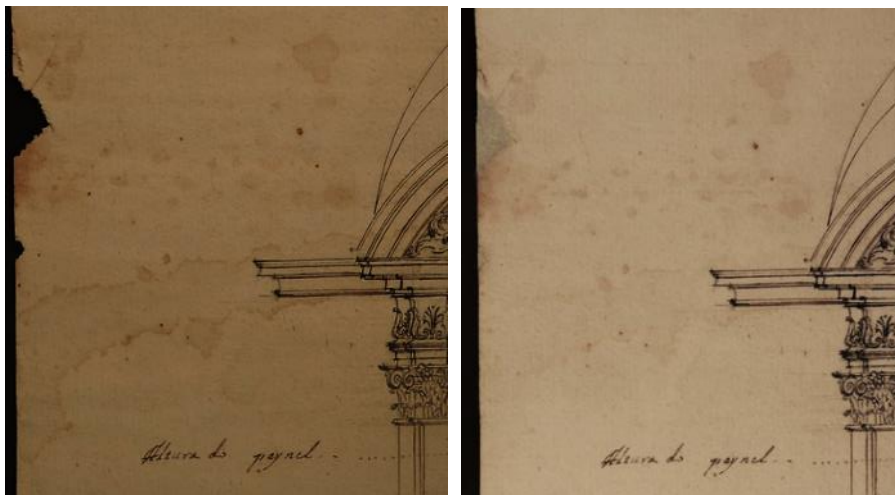
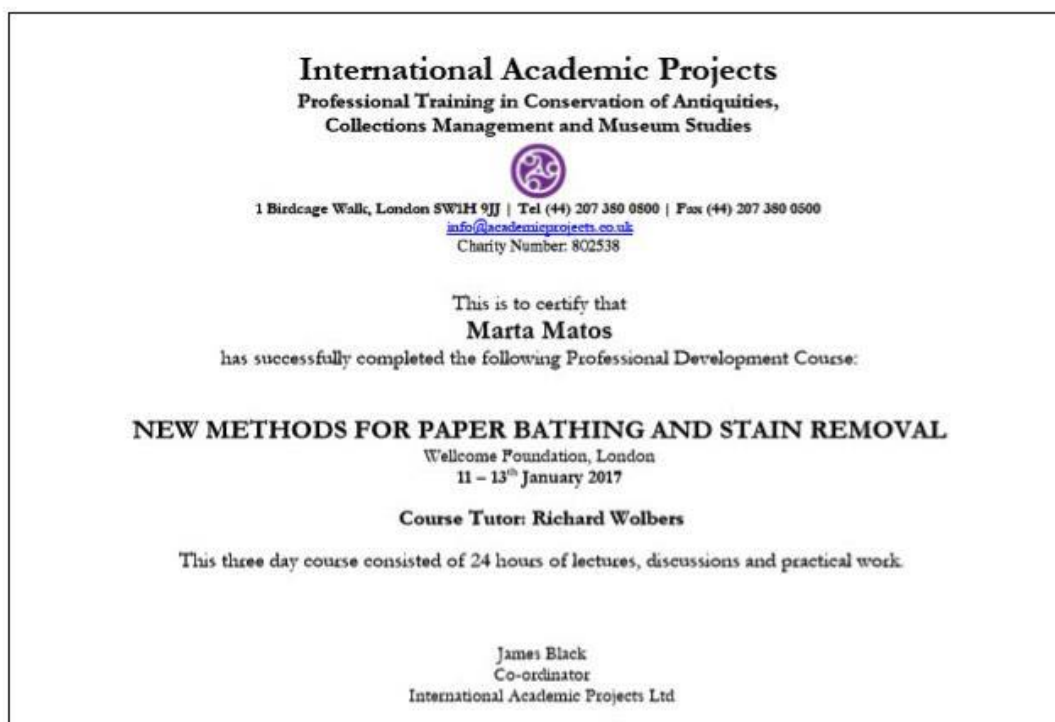


Figura 149 – a) pormenor antes da intervenção; b) pormenor depois do tratamento.

Workshop – New methods for paper bathing and stain removal

Com o intuito de adquirir conhecimentos em relação a aplicação de géis para a limpeza e remoção de manchas no papel, surgiu a oportunidade de participar no *workshop* dado por Richard Wolbers, designado como: *New methods for paper bathing and stain removal*. O curso foi organizado por a International Academic Projects e teve lugar na Wellcome Foundation de 11 a 13 de janeiro de 2017 em Londres.



Anexo VI

Submissão de resumo para congresso internacional (não aceite)

Com o propósito de divulgar o trabalho desenvolvido durante o estágio foi submetido um resumo. O mesmo foi submetido para o 9º colóquio da associação de profissionais de conservação e restauro da Bélgica (APROA-BRK), onde o tema do colóquio é *Choices and dilema in conservation-restoration*, que irá ser realizado de 23 a 24 de Novembro de 2017.

Foxing stains in paper: characterization and evaluation of treatment methodologies.

Marta Matos^{1,2}, Francisca Figueira^{2*}, Cátia Relvas³, Margarida Nunes³ Teresa Ferreira^{3,4}

¹ Polytechnic Institute of Tomar (IPT), Quinta do Contador, Estrada da Serra, 2300-313 Tomar, Portugal.

² Laboratório José de Figueiredo, Direção Geral do Património Cultural, Rua das Janelas Verdes, 1249-018 Lisboa, Portugal

³ HERCULES Laboratory, University of Évora, Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809 Évora, Portugal.

⁴ Chemistry Department at the Science and Technology School, University of Évora, Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora, Portugal

*corresponding author: franciscafigueira@yahoo.com

Abstract

Foxing stains have been a sensitive problem to paper conservators. One of the most complicated decisions in paper conservation is whether and how to remove the *foxing* stains with a least intrusive methodology. This study test the effects of two cleaning gels containing a chemical bleaching agent and a chelating agent in four different paper sample batches. The supporting gel used was agarose and the chemical bleaching agent was sodium borohydride. The chelating agent was 4,5-Dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid (TIRON) coupled with a lysing enzyme. Paper and *foxing* stains were characterized before and after the treatments by optical microscopy, scanning electron microscopy with X-ray microanalysis coupled and Fourier transform infrared spectroscopy. CIE Lab parameters were also evaluated by colorimetry. The samples will also be submitted to artificial ageing according to the norm ASTM 6919.

Colaboração na realização de um artigo, submetido à Conservar Património.

ANOTHER VIEW OVER FOXING STAINS

Figueira, Francisca^{1*}; Matos, Marta^{1,2}; Nunes, Aida³; Ferreira, Teresa^{4,5}

¹Laboratório José de Figueiredo, Direção Geral do Património Cultural, Rua das Janelas Verdes, 1249-018 Lisboa, Portugal

²Polytechnic Institute of Tomar (IPT), Quinta do Contador, Estrada da Serra, 2300-313 Tomar, Portugal

³Museu de Lisboa, Núcleo de Conservação e Restauro, Campo Grande, 382, 1700-097 Lisboa, Portugal

⁴HERCULES Laboratory, University of Évora, Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809 Évora, Portugal.

⁵Chemistry Department at the Science and Technology School, University of Évora, Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671, Évora, Portugal.

*franciscafigueira@yahoo.com

Abstract

Three surveys on the occurrence of *foxing* stains were carried out on papers dating from 1560 to 1975, in three different paper collections. Foxed papers were found to be more intensely stained in certain time periods of each collection: 1776 to 1819 in the Portuguese artists' drawings deposit of the Museu Nacional de Arte Antiga; 1879 to 1885 in the preparatory drawings and lithographed reproductions on printed folios from a humoristic journal of the Museu Bordalo Pinheiro and 1835 to 1867 in a newspaper publication at the Biblioteca Nacional de Portugal. The authors link this increased occurrence to the synergistic effect of a lower quality or less uniform gelatine surface size with new hand papermaking processes and materials, which began to be introduced in the late 18th century. Observing batches of morphologically similar papers by using photographic imaging with different types of light sources and incidences, the authors verified that similar papers have similar *foxing* stains.

Keywords

Foxing, Paper, *Foxing* incidence, Imaging, Conservation survey.