

A EFICÁCIA DOS TRATAMENTOS AQUOSOS PARA A DESACIDIFICAÇÃO DA CELULOSE

ELIAS, Isis Baldini

Conservadora restauradora de obras de arte em suporte de papel, especialista em papel pela Faculdade Oswaldo Cruz, mestre na área de ação cultural pela ECA/USP, Doutoranda na área de Ciência da Informação pela ECA/USP. CPP- Rua Jacira, 22, Moema – São Paulo, fax: (11)5533-822 e-mail: isisbaldini@cpp-ib.com

D^oALMEIDA, Maria Luiza Otero

Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, mestre na área de Química Analítica, pelo mesmo Instituto. Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. IPT- Av. Prof. Almeida Prado, 532, C. Universitária – São Paulo, fax (11) 3767-4098 – e-mail: malu@ipt.br

MEIRA, Adriana

Conservadora e restauradora de papel, licenciada em artes plásticas pela Fundação Armando Álvares Penteado, técnica em química, com curso de conservação de materiais gráficos pelo SENAI-ABER e de Organização de Arquivos no IEB/USP. Rua Baluarte, 461, conj 101, São Paulo – SP, tel (11) 9608-2241 – e-mail: drimeira@terra.com.br

Resumo

A acidez do papel é um dos fatores que mais contribui para sua degradação, porque acelera reações de clivagem das ligações da molécula de celulose, resultando em fibras mais fracas e, conseqüentemente, em papéis com resistência mecânica baixa. Além disto, este tipo de degradação pode favorecer o amarelecimento do papel e o aparecimento de manchas. Para prevenir esses efeitos é comum o uso de tratamentos para diminuir ou eliminar a acidez do papel. Este estudo apresenta a eficácia de três tipos de tratamento, largamente empregado por restauradores brasileiros, quando se considera o efeito de envelhecimento.

Abstract

Acidity in paper is one of the facts that most contributes for its degradation, because accelerates the reactions that cause bond breaking in the cellulose molecule, turning out in weaker fibers and, consequently, in a paper with poor physical strength. Besides, this type of degradation can favour paper yellowing or staining. To prevent those effects, the applying of treatments that diminish or eliminate paper acidity is usual. This report, shows the efficiency of three desacidification treatments most used by brasilian's restorators, when considering aging affects.

Palavras Chaves: Desacidificação, Papel, Celulose, Conservação

1 INTRODUÇÃO

Esta pesquisa foi pensada a partir de um problema específico. Em 2001 foi realizado um levantamento do estado de conservação das obras do acervo do Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo - MAC/USP - para quantificar as obras que necessitavam de tratamento e mapear os problemas encontrados. Embora o laboratório já tivesse, até então, tratado cerca de 25% da coleção, o levantamento mostrou que, dos 75% não tratado, cerca de 23% necessitavam de tratamento por apresentarem acentuado índice de acidez.

Como algumas obras, tratadas de forma criteriosa e em laboratório adequadamente equipado, retornaram para nova intervenção, isto levou a questionar a eficácia destes tratamentos. Constatou-se que embora a preservação do bem cultural fosse uma preocupação global, com inúmeras pesquisas realizadas em outros países, tínhamos uma escassez assustadora de pesquisas científicas realizadas dentro de um contexto nacional. Foi esta quase inexistência que fez com que esta pesquisa fosse apresentada em 2001 Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq .

Embora a pesquisa tenha sido pensada a partir de um problema observado no MAC/USP não se pensou, em nenhum momento, em limitá-la aos tratamentos realizados no Museu mas sim ampliá-la de forma que os resultados obtidos fossem úteis a um número maior de profissionais. Para tanto, foi feita uma pesquisa de campo e os tratamentos foram realizados nas amostras de acordo com o resultado desta pesquisa, com materiais e procedimentos às vezes muito diferentes daqueles utilizados no Museu.

O objetivo deste estudo foi verificar a eficácia dos tratamentos aquosos de desacidificação através da análise das alterações estéticas e estruturais ocorridas no papel após ser submetido ao meio aquoso. O comportamento dos papéis tratados foi estudado em comparação com os papéis não tratados, antes e após envelhecimento. O parâmetro para controle da eficiência dos tratamentos resumiu-se em parâmetros de dimensão, de resistência física e de aparência do papel.

2 METODOLOGIA

A metodologia aplicada se resumiu na verificação da eficácia de dois desacidificantes apontados pela pesquisa de campo, hidróxido de cálcio e bicarbonato de magnésio, em três tipos de papéis: de trapo (PT), de polpa química (PQ) e de polpa mecânica (PM).

A eficácia dos tratamentos foi determinada por meio da análise das alterações estéticas e estruturais ocorridas nesses, após envelhecimento acelerado. Para a medida da eficácia considerou-se parâmetros que pudessem medir variações dimensionais, de resistência e de aparência.

As condições de tratamento empregadas para cada tipo de desacidificante estão apresentadas na Tabelas 1. A simbologia a seguir é relativa aos tratamentos empregados:

- THC-1x tratamento com hidróxido de cálcio aplicado uma vez
- THC-2x tratamento com hidróxido de cálcio aplicado duas vezes
- TBM tratamento com bicarbonato de magnésio

O processo de envelhecimento resumiu-se na submissão das amostras a calor e umidade, empregando as condições ditadas na norma ISO 5630/3, ou seja, 65% de

umidade relativa do ar e 80°C de temperatura, por um período de 12 e 24 dias. Escolheu-se para o envelhecimento os parâmetros calor e umidade por serem mais significativos em países tropicais.

Tabela 1 – Forma de aplicação dos produtos

Denominação do tratamento	Condições dos Tratamentos
THC-1x	1º banho – imersão em H ₂ O deionizada durante (10 ± 1) minuto a (38 ± 1)°C 2º banho – imersão em H ₂ O deionizada durante (10 ± 1) minuto a (23± 2)°C 3º banho – imersão em solução aquosa de hidróxido de cálcio pH (8 ± 0,5) durante (10 ± 1) minuto a (23± 2)°C
THC-2x	1º banho – imersão em H ₂ O deionizada durante (10 ± 1) minuto a (41 ± 1)°C 2º banho – imersão em H ₂ O deionizada durante (10 ± 1) minuto a (25± 2)°C 3º banho – imersão em solução aquosa de hidróxido de cálcio pH (7,5 ± 1) durante (10 ± 1) minuto a (25± 2)°C 4º banho – imersão em solução aquosa de hidróxido de cálcio pH (9 ± 0,5) durante (10 ± 1) minuto a (24± 2)°C
TBM	1º banho – imersão em H ₂ O deionizada durante (10 ± 1) minuto a (40 ± 1)°C 2º banho – imersão em H ₂ O deionizada durante (10 ± 1) minuto a (21± 2)°C 3º banho – imersão em solução aquosa de bicarbonato de magnésio pH (7 ± 0,5) durante (10 ± 1) minuto a (20± 2)°C

Os papéis tratados foram analisados antes e após o envelhecimento empregando os parâmetros analíticos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetro de análise

Parâmetro	Norma técnica seguida para determinação
Espessura	NBR NM ISO 534:2000-Errata/2003
Resistência à tração	NBR NM ISO 3781:2001
Alvura	NBR NM ISO 2470:2001-Errata 2002
Opacidade	NBR NM ISO 2471:2001
Aspereza	NBR NM ISO 8791-2:2001
pH	NBR NM ISO 6588:2001- Errata 2002

Como parâmetro de resistência física foi selecionado o ensaio de resistência à tração, por ser este o usualmente empregado para tais fins e por ser dependente não apenas do estado das fibras, mas também do arranjo fibroso da folha de papel. A tração foi determinada apenas no sentido longitudinal à fabricação do papel, pois neste sentido é possível uma avaliação melhor das degradações ocorridas nestas.

Nos papéis de trapo, por procederem de um livro de 1778, que seria posteriormente remontado, não foi efetuado o ensaio de resistência à tração por ser este destrutivo.

Os parâmetros alvura, opacidade e aspereza estão relacionados com a aparência do papel e afetam diretamente a qualidade de impressos. A aspereza da superfície do papel, além de afetar sua aparência, pode, no caso do papel se tornar mais áspero após o tratamento, favorecer o depósito de poeira que freqüentemente carregam consigo esporos de fungos.

Foi também avaliado o pH das amostras, pois é conhecido o fato deste parâmetro estar diretamente ligado com a maior ou menor degradação das fibras celulósicas ao longo do tempo.

As amostras não tratadas e as tratadas, ambas envelhecidas, foram condicionadas e ensaiadas em atmosfera de (23 ± 1)°C de temperatura e (50 ± 2)% de umidade relativa do ar. Estas são condições normalizadas para ensaios em papéis, norma NBR NM ISO 187, uma vez que os valores das propriedades destes variam em função da umidade e temperatura ambiente.

3 RESULTADOS

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos nas análises dos papéis após tratamento e após envelhecimento acelerado de 12 e de 24 dias. Estes resultados são a média de 3 a 6 determinações, sendo o número entre parênteses referentes ao desvio padrão. Os papéis foram analisados de forma individual e os resultados foram comparados em relação à amostra não tratada (Nenhum) e também envelhecida.

Como pode ser observado na Tabela 3, os tratamentos não tiveram aumento significativo no parâmetro opacidade e esta tendência permaneceu mesmo após o envelhecimento. No parâmetro alvura os tratamentos não afetaram de forma significativa os papéis de pasta química e mecânica, já no caso do papel de trapo ocorreu um aumento significativo de alvura nos tratamentos THC-1x e THC-2, tendência que se manteve com o envelhecimento.

Em todos os tratamentos realizados neste estudo ocorreram aumentos dos parâmetros espessura e aspereza para os papéis de pasta química e mecânica, o papel de trapo apresentou um comportamento bastante variável em relação a estes parâmetros.

A menor ou maior durabilidade do papel está diretamente ligada ao seu índice de acidez (pH). A acidez, segundo BORROW (1955), é um dos principais fatores que contribuem para a degradação dos papéis, pois acelera a velocidade das reações que provocam a ruptura das ligações que unem as moléculas que formam a celulose.

No parâmetro pH nenhum dos tratamentos realizados desacidificou os papéis como se esperava, entretanto, o que apresentou melhor resultado foi o TBM, com bicarbonato de magnésio, mesmo assim o valor deste parâmetro permaneceu abaixo de 7,0 após a intervenção. Deve-se ressaltar que embora o tratamento com bicarbonato de magnésio tenha sido o que mais elevou o pH das amostras não aumentou a tração destas. Infelizmente não é possível fazer um paralelo dos resultados obtidos com o bicarbonato de magnésio com outros estudos nacionais porque não se encontrou publicação científica sobre a utilização deste produto.

A resistência à tração deveria estar diretamente relacionada com os valores de pH mas não foi o que este estudo apontou, nem sempre um aumento de pH significou um aumento de tração.

É importante observar que no tratamento de desacidificação THC-1x o hidróxido de cálcio foi aplicado uma vez e no tratamento THC-2x foi aplicado duas vezes mas, ao contrário do que se esperava, esta exposição maior ao produto não aumentou a sua eficácia. O pH das amostras submetidas a estes tratamentos não sofreu alterações, mas isto já era esperado uma vez que nenhuma das pesquisas nacionais realizadas apresentou resultados estimulantes deste parâmetro com a aplicação de hidróxido de cálcio.

Em 1998, por exemplo, foi realizado um estudo por D'ALMEIDA & AUADA (1998) objetivando determinar a influência dos banhos nas propriedades do papel. Nele, papéis novos, de natureza ácida e alcalina, foram submetidos a quatro banhos, havendo correção gradativa do pH, com hidróxido de cálcio, até chegar no último banho a pH 9,0. Mesmo as amostras tendo sido submetidas ao produto por um tempo muito superior ao adotado neste estudo, o pH final das amostras ficou em $(6 \pm 0,5)$, um aumento pouco significativo uma vez que antes do tratamento o papel apresentava pH 5,6.

Ainda sobre o tema, em 2000 o IPT-ABER (D'ALMEIDA et al.,2000) realizaram outro estudo, em que procuravam determinar a influência dos tratamentos na durabilidade dos papéis ácidos, submetendo estes a três tratamentos distintos. Somente os papéis submetidos ao tratamento B (um banho de alcalização, consistindo de imersão da amostra durante (16 ± 1) minutos, em solução aquosa de hidróxido de cálcio, pH 11- 200 mL de solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em 5 L de água - na qual foi adicionada 1 L de álcool etílico, a $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$) conseguiram pH acima de 7,0 (7,15). É necessário ressaltar que o

tratamento em questão foi realizado em condições extremas: a amostra foi mergulhada durante (16 ± 1) minutos em uma solução aquosa de hidróxido de cálcio, de pH 11, na qual foi adicionada 20% de álcool etílico para facilitar a penetração do produto.

Tabela 3 – Resultado dos testes

ALVURA									
tratamento	PQ			PM			PT		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Nenhum	71,72 (0,98)	58,16 (0,68)	54,20 (0,13)	41,19 (1,53)	32,43 (1,00)	28,59 (1,39)	41,53 (10,03)	35,17 (1,47)	31,31 (0,63)
THC-1x	75,07 (0,56)	63,24 (0,55)	57,61 (1,63)	42,54 (1,27)	37,64 (1,51)	34,64 (1,07)	51,52 (0,07)	43,27 (1,09)	41,71 (0,40)
THC -2X	71,36 (1,36)	60,28 (0,40)	54,35 (2,10)	43,31 (1,32)	38,31 (1,03)	35,91 (1,20)	49,50 (4,10)	43,18 (0,57)	41,61 (2,87)
TBM	75,70 (1,26)	60,60 (1,73)	56,86 (2,53)	42,39 (1,49)	36,70 (1,46)	33,63 (1,18)	43,60 (7,38)	43,91 (2,26)	40,68 (5,58)
OPACIDADE									
tratamento	PQ			PM			PT		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Nenhum	95,42 (0,01)	96,02 (1,00)	97,37 (0,46)	98,56 (0,06)	98,23 (1,26)	97,83 (0,82)	96,30 (2,11)	97,99 (0,75)	95,82 (2,53)
THC-1x	94,71 (1,18)	96,47 (0,54)	96,71 (0,60)	97,24 (1,09)	97,14 (0,70)	98,53 (0,83)	95,73 (0,49)	95,84 (1,37)	95,87 (3,17)
THC -2X	94,81 (0,97)	94,77 (0,82)	96,50 (1,33)	96,25 (0,90)	95,14 (1,50)	97,20 (1,63)	95,45 (1,33)	96,85 (1,30)	94,27 (0,51)
TBM	95,99 (0,84)	96,91 (0,70)	96,33 (0,21)	96,24 (1,45)	97,47 (1,55)	97,27 (0,73)	96,29 (1,20)	98,40 (0,01)	93,07 (0,39)
ESPESSURA									
tratamento	PQ			PM			PT		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Nenhum	0,1025 (0,0035)	0,0975 (0,0000)	0,0981 (0,0014)	1,1201 (0,0018)	0,1288 (0,0045)	0,1288 (0,0014)	0,1313 (0,0071)	0,1313 (0,0013)	0,1450 (0,0070)
THC-1x	0,1090 (0,0009)	0,1096 (0,0007)	0,1075 (0,0013)	0,1254 (0,0013)	0,1267 (0,0024)	0,1225 (0,0000)	0,1482 (0,0080)	0,1463 (0,0013)	0,1500 (0,0000)
THC -2X	0,1081 (0,0011)	0,1083 (0,0014)	0,1071 (0,0029)	0,1392 (0,0019)	0,1392 (0,0006)	0,1404 (0,0026)	0,1480 (0,0035)	0,1438 (0,0038)	0,1363 (0,0018)
TBM	0,1134 (0,0032)	0,1146 (0,0019)	0,1109 (0,0036)	0,1369 (0,0060)	0,1421 (0,0051)	0,1317 (0,0014)	0,1357 (0,0151)	0,1475 (0,0025)	0,1288 (0,0018)
ASPEREZA									
tratamento	PQ			PM			PT		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Nenhum	330 (106)	323 (97)	288 (56)	838 (159)	1025 (103)	975 (87)	18,13 (53)	1725 (25)	1725 (106)
THC-1x	438 (128)	488 (168)	478 (165)	954 (118)	1016 (83)	1100 (90)	2213 (88)	2050 (50)	2300 (141)
THC -2X	472 (137)	527 (173)	582 (104)	1308 (113)	1483 (185)	1342 (126)	1925 (177)	2100 (0)	1900 (141)
TBM	446 (158)	658 (146)	525 (90)	1138 (119)	1308 (31)	1233 (38)	1925 (318)	2375 (75)	1800 (0)
pH									
tratamento	PQ			PM			PT		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Nenhum	4,49 (0,02)	3,50 (0,00)	3,30 (0,00)	4,57 (0,09)	3,53 (0,05)	3,93 (0,06)	4,92 (0,21)	4,00 (0,22)	4,33 (0,06)
THC-1x	4,43 (0,48)	3,76 (0,25)	3,41 (0,11)	4,44 (0,22)	3,99 (0,34)	3,70 (0,27)	4,99 (0,54)	4,23 (0,09)	4,03 (0,06)
THC -2X	4,45 (0,31)	4,02 (0,07)	3,27 (0,12)	4,48 (0,29)	3,53 (0,11)	3,67 (0,15)	4,90 (0,52)	4,17 (0,12)	4,17 (0,06)
TBM	5,66 (0,69)	4,72 (0,18)	4,41 (0,02)	6,23 (0,56)	4,83 (0,16)	4,20 (0,12)	6,60 (0,10)	5,13 (0,05)	5,10 (0,06)
TRAÇÃO									
tratamento	PQ			PM			PT		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Nenhum	2,88 (0,13)	2,83 (0,06)	2,47 (0,23)	1,68 (0,11)	1,67 (0,14)	0,97 (0,21)			
THC-1x	3,63 (0,11)	3,21 (0,14)	2,83 (0,01)	1,52 (0,18)	1,28 (0,14)	1,23 (0,04)			
THC -2X	2,97 (0,29)	2,59 (0,36)	2,19 (0,25)	1,71 (0,09)	1,51 (0,08)	1,19 (0,02)			
TBM	3,00 (0,55)	2,38 (0,33)	2,54 (0,46)	1,62 (0,18)	1,46 (0,07)	1,53 (0,13)			

Nota 1. A- Antes de envelhecer B- após envelhecimento 12 dias C- após envelhecimento 24 dias
2. Os números entre parênteses referem-se ao desvio padrão

A desacidificação dos papéis de pasta mecânica foi estudada pela equipe do arquivo nacional (SILVA et al., 2000), mas a forma de aplicação do hidróxido de cálcio difere muito da efetuada neste estudo, não sendo possível utilizá-lo como comparativo.

Os tratamentos de desacidificação não tiveram o mesmo comportamento nos três tipos de papéis em que foram testados:

- Papel de pasta química: o tratamento **THC-1x** se mostrou eficiente antes e após o envelhecimento, o **TBM** se mostrou eficiente antes mas não após o envelhecimento.
- Papel de pasta mecânica: nenhum tratamento se mostrou eficiente para este tipo de papel, mas após o envelhecimento todas as amostras tratadas apresentaram resultados positivos em relação às amostras não tratadas e envelhecidas.
- Papel de trapo: o tratamento que mais se mostrou eficiente antes e após o envelhecimento foi o **TBM**.

É importante ressaltar que, embora os resultados não tenham sido os esperados, os tratamentos apresentaram-se eficientes diante do fator tempo. Com o envelhecimento as amostras tratadas tiveram resultados positivos em relação às amostras não tratadas e envelhecidas. Isto provavelmente ocorreu devido à alta polaridade da água que, com os banhos, retirou do papel muitas das impurezas e substâncias químicas polares derivadas da degradação natural do material pelo tempo. O pesquisador BORROW (1955) descobriu experimentalmente que somente a imersão do papel em água, sem adição de nenhum produto, já melhora consideravelmente a sua resistência e flexibilidade.

Os produtos estudados nesta pesquisa são comumente utilizados por restauradores em todo o mundo e têm sua eficácia comprovada a partir de diversos estudos. O artigo HEY (1979), por exemplo, cita exatamente os mesmos produtos mas as respostas obtidas foram diferentes, ao que se deduz que o problema não está na escolha dos produtos mas na forma de aplicação destes. HEY preparou 2 gramas de hidróxido de cálcio por litro e diluiu posteriormente esta solução em 1:1, não especificou o pH da solução final mas mencionou que o pH da água deionizada antes da adição do produto estava entre 7,0-8,0. O pH da água deionizada verificado em alguns laboratórios de restauro (MAC/USP, SENAI e CPP) fica na faixa de 6,0-6,5. Outro diferencial é o tempo de exposição do papel ao produto, HEY utilizou um banho de imersão de meia hora na solução desacidificante. A pesquisa de campo apontou que muitos restauradores têm receio de utilizar pH muito alto e de dar banhos prolongados.

4 CONCLUSÃO

Os tratamentos aplicados não obtiveram resultados esperados, necessitando de maiores estudos sobre a forma de aplicação dos produtos.

As amostras submetidas aos tratamentos, mesmo quando não obtiveram a eficácia esperada, com o envelhecimento apresentaram resultados positivos em relação as amostras não tratadas e envelhecidas.

Com exceção dos parâmetros espessura e aspereza, todos os demais mantiveram no envelhecimento de 24 dias, a tendência observada no envelhecimento de 12 dias.

Os tratamentos não devem ser realizados de forma genérica, pois apresentaram resultados diferentes para cada tipo de papel.

5 ESCLARECIMENTOS

Este estudo é um recorte da pesquisa “A Eficácia dos tratamentos aquosos para a Desacidificação e o Clareamento da Celulose”, 2002-2004, da pesquisadora Isis Baldini Elias realizada sob a coordenação da prof. Dra. Maria Helena Pires Martins, tendo como colaboradora Adriana Meira. Os testes foram realizados no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, sob a coordenação de Maria Luiza Otero D’Almeida.

6 BIBLIOGRAFIA

- ABRACOR – Associação Brasileira de Conservadores e Restauradores. *Anais do XIX Congresso*. 1998.
- ABRACOR – Associação Brasileira de Conservadores e Restauradores. *Anais do X Congresso*. 2000.
- BARROW, W.J. *Manuscripts and Documents Their Deterioration and Restauration*. Charlottesville: University Press of Virginia, 1955.
- COPEDE, Maurizio. *La Carta e il suo Degrado*. Florença: Nardini Editore, 1991.
- D’ALMEIDA, Maria Luiza Otero, AUADA, Fernanda, *A influência dos banhos de limpeza e de Reencolagem nas propriedades do papel*. Anais do IX Congresso da Abracor. 1998.
- D’ALMEIDA, Maria Luiza Otero, TAKAHASHI, Regina Testa, KOGA, Mariza Tsukuda, MOTTA, Gloria Cristina, AUADA, Fernanda, SOUSA E SILVA, Paula. *A Influência de tratamento de alcalinização na permanência do papel ácido*. Anais do X Congresso da ABRACOR. 2000.
- GUERRA, Areal. *Química de la Patologia del Papel*. São Paulo: Senai, 1992.
- HELLER, Jules. *Paper-Making*. New York: Watson-Guption Publications, 1978.
- HEY, Margareth. *The washing and aqueous deacidification on paper*. The Paper Conservator. 1979.
- IPT - Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. São Paulo: Senai, 1988.
- ROBERTS, J.C. *The Chemistry of Paper*. United Kington: The Royal Society of Chemistry, 1996.
- SILVA, Antonio, GONÇALVES, Anivaldo dos Santos e NUNES, Alice Jesús. *Desacidificação de documentos impressos em papéis de pasta mecânica*. Anais do X Congresso da Abracor. 2000.
- ZAPPALA, Antonio. *Introduzione agli Interventi di Restauro Conservativo di Beni Culturali Cartacei*. Udine: Del Bianco Editore, 1990