



**Estudo de Parâmetros de Conservação Preventiva para a Iluminação Artificial de
Papeis de Madeira e Trapo**

Graduanda: Carina Gonçalves Bessa

Orientador: João Cura D'Ars de Figueiredo Junior

Co-orientador: Luiz Antônio Cruz Souza

Dezembro

2016

Carina Gonçalves Bessa

**Estudo de Parâmetros de Conservação Preventiva para a Iluminação Artificial de
Papeis de Madeira e Trapo**

Trabalho de Conclusão do Curso apresentada na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), com o objetivo de obtenção do título de Bacharel em Conservação-Restauração de Bens Culturas Móveis, sob orientação do professor João Cura D'Ars de Figueiredo Junior, e co-orientação do professor Luiz Antônio Cruz Souza.

Belo Horizonte – MG

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais Maria Vani e José Geraldo que sempre tiveram ao meu lado e dedicaram a sua vida a me dar a melhor educação que puderam.

A minha querida irmã Carolina Bessa que durante toda a vida me apoiou e ficou do meu lado nos piores e melhores momentos. Enfim a toda minha família pelo carinho.

As minhas amadas madrinhas Marisa Barbosa e Maura Guimarães as quais sempre estiveram com a nossa família e me deram bons conselhos.

As minhas amigas de longa data Mariana Barbosa, Simara Guimarães e Ana Luiza as quais sempre me incentivaram a correr atrás dos meus sonhos.

Ao meu orientador de TCC João Cura D'Ars de Figueiredo Junior, por todas as oportunidades como orientador de Iniciação Científica e Monitoria. Além de sua dedicação, carinho e incentivo.

Aos meus professores, Rita Larges, Alexandre Leão, Rodrigo Vivas, Tatiana Penna, Willi Barros, Luiz Souza, Eleonara Assis, e novamente ao João Cura, por repartir suas experiências e conhecimentos. Com amor à profissão me inspiraram e incentivaram me ajudando no meu aprendizado, questionamentos e reflexões.

Aos meus amigos do percurso de papel: Naiara Gonçalves, Rafaelle Marques, Samara Azevedo Aline Rabelo, Aline Ramos, e Marcelino Lopes, pelo companheirismo e compartilhamento de conhecimento. A Marcia Georgina, Viviane Xavier e Carolina Moura, enfim a todos os meus amigos na faculdade que conquistei.

A todos os meus amigos e professores da Funec-Centec que sempre acreditaram em mim.

Ao Go Ahead English Course e minhas amigas de curso Alice Anselmo e Graça Portes pelo carinho, incentivo e compreensão.

A Meissane Leão que acreditou em mim me dando uma oportunidade de estágio e a todos os meus amigos e amigas do Coren-mg.

Ao professor Alexandre Leão pela paciência e realização de exames do ILAB. A toda equipe do LACICOR, pela dedicação e ajuda durante a realização deste TCC.

Podemos definir a conservação preventiva, em traços gerais, como o conjunto de ações que, agindo direta ou indiretamente sobre os bens culturais, visa prevenir ou retardar o inevitável processo de degradação e de envelhecimento desses mesmos bens. Estas ações centram-se sobretudo na premissa de que a conservação preventiva deve ser uma das prioridades das atividades de um museu. A prática continuada e correta de um plano de conservação preventiva assegura a estabilidade dos acervos tornando assim possível o seu estudo, divulgação e exposição (CAMACHO, 2007).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REFERENCIAL TEÓRICO – METODOLOGICO	16
2. 1. Celulose e agentes de deterioração.....	16
2.2 Radiação - Natureza ondulatória da Luz	19
2.3 Fotodeterioração.....	22
2.3.1 Deterioração fotoquímica do papel	23
3. METODOLOGIA DE TRABALHO	27
3.1. Envelhecimento.....	27
3.1.1. Lâmpadas	29
3.1.2. Amostras	35
3.2. Exames e equipamentos a serem realizados.....	37
3.2.1 Teste de pH.....	37
3.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de infravermelho	38
3.2.3. Iluminância.....	38
3.2.4 UltraVioleta.....	38
3.2.5. Colorimetria – parâmetro de cor l*a*b.....	39
3.2.6. Datalogger	39
4. RESULTADOS	40
4.1. Teste de pH	40
4.2. Espectroscopia de Fluorescência de infravermelho	42
4.3. Iluminância.....	44
4.4 Ultra violeta.....	44
4.5. Colorimetria – parâmetro de cor l*a*b.....	45
4.6. Datalogger	46
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	51
6. CONCLUSÃO	54
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Características da lâmpada LED, utilizada possui as seguintes características.	p32
TABELA 2 – Características da lâmpada fluorescente, utilizada possui as seguintes características.	p33
TABELA 3 – Características da lâmpada Halógena, utilizada possui as seguintes características.	p 35
TABELA 4 – Ensaios e número de amostras necessárias.	p.36
TABELA 5 – Valores médios de pH de papel de trapo, em função do tempo, para cada lâmpada exposta.	p.40
TABELA 6 – Valores médios de pH de papel madeira, em função do tempo, para cada lâmpada exposta.	p.41
TABELA 7 – Emissão de UV-400 entre 290nm-390nm.	p.44
TABELA 8 – Parâmetros de cor L*A*B papel de trapo.	p.45
TABELA 9 – Parâmetros de cor L*A*B papel de madeira.	p.45

RESUMO

Este presente trabalho visa analisar o comportamento de algumas tipologias de papel, fibra de madeira e papel de trapo, com lâmpadas artificiais. Sendo a radiação artificial provinda de lâmpadas, constitui-se este trabalho no estudo dos efeitos dessa radiação sobre obras em papel haja visto que a deterioração fotoquímica, reações químicas estimuladas pela luz, é um dos mecanismos de deterioração mais presentes em espaços de guarda e exposição. A radiação emitida pelas lâmpadas utilizadas em nosso dia a dia e em museus, galerias, reservas técnicas etc, são radiações eletromagnéticas. As lâmpadas halógenas emitem radiação na faixa do visível ao infravermelho e quando nas mesmas, há filamento de tungstênio podem ser emitidos raios ultravioletas. As lâmpadas fluorescentes emitem radiação na faixa do visível ao ultravioleta, e as de LED emitem radiações visível, podendo conter traços de emissão na faixa do ultravioleta. O tipo de lâmpada a ser usada em um espaço de guarda ou exposição de obras em papel pode ser, então, um fator de deterioração. As características químicas estruturais da celulose dos papéis, durante as deteriorações, foram observadas através de exames de espectroscopia na faixa do infravermelho. As variações de pH foram avaliadas pela medição com fitas de papel Universal. Já as alterações cromáticas foram avaliadas por parâmetros de espaço de cor $l^*a^*b^*$. Com a realização deste trabalho, todos as amostras demonstraram alguma alteração. Entre as amostras, a lâmpada halógena demonstrou maior deterioração devido ao seu calor e o UV emitido pelas mesmas. A LED, também demonstrou índices significativos de degradação. Interrupções, do processo de deterioração dos papeis mostraram que este processo pode não ser estável.

Palavras-chave: Mecanismo de deterioração; bens culturais; Conservação Preventiva

ABSTRACT

This present study aims to analyze the behavior of some paper types: wood fiber; with lignin and rag paper, with artificial lights. Being artificial radiation stemmed by lamps one of the mechanisms of deterioration more present in areas of storage and display, constitutes this work in the study of the effects of radiation on works on paper. The lamps used in our day to day and in museums, galleries, technical reserves, etc, are artificial sources of electromagnetic radiation. Halogen lamps emit radiation in the visible to infrared range, and when the same, there are tungsten filament can be emitted ultraviolet rays. Fluorescent lamps emit radiation in the visible to ultraviolet, and when the LED emit visible and may contain emission lines in the ultraviolet range. The type of lamp to be used in a guard space or exhibition works on paper can then be a factor of deterioration. The structural characteristics of the cellulose of the papers to be studied during the deterioration will be observed through spectroscopic surveys in the infrared range. Variations of variations will be assessed by measuring with Universal paper tape. As for the color changes, will be evaluated by 1 color space parameters $l^* a^* b^*$. Changes in mechanical properties are obtained by stretching action by the applied voltage. With the accomplishment of this work, all the samples showed some alteration. Among the samples the halogen lamp showed greater deterioration due to its heat and the UV emitted by them. LED also showed significant rates of degradation. Interruptions from the paper deterioration process have shown that this process may not be stable.

Keywords: Mechanism of deterioration; Cultural goods; Preventive Conservation

1. INTRODUÇÃO

Compreende-se como conservação quaisquer medidas ou ações que visam a salvaguarda do patrimônio cultural material, garantindo a sua acessibilidade (ICOM-CC, 2008). Tais medidas devem ser aplicadas indiretamente ou diretamente sobre um bem ou grupo de bens culturais que visa parar processos maliciosos presentes ou reforçar a sua estrutura. Estas ações são realizadas em aspectos macro e micro nas instituições, preservando o acervo. Possui como objetivo: propor e efetuar mecanismos de ações de preservação do acervo aumentando o seu tempo de vida. Cada material, devido às suas características físico-químicas, possui vulnerabilidades diferenciadas. Estas devem ser distinguidas e caracterizadas, o que nos permite, então, elaborar procedimentos em que a sua vulnerabilidade não se torne dominante (MICHALSKI, 2007). Este trabalho visa observar a deterioração da celulose, presente no papel, sob efeito da radiação.

O papel é um material de grande uso em arte e no registro de informações o que torna sua conservação e restauração fundamental devido ao grande acervo artístico e documental existente nesse suporte. Entre os diversos fatores de deterioração do papel, temos a deterioração fotoquímica que consiste em um conjunto de reações químicas de componentes do papel, em especial a celulose, com oxigênio atmosférico e ativadas em parte pela energia obtida pela exposição à radiação eletromagnética (STRLIC; KOLAR, 2005). A radiação eletromagnética compreende um grande espectro de radiações e cada uma delas possui um diferente valor energético e, por isso, uma capacidade diferenciada de ativar reações fotoquímicas.

Uma vez que isto acontece, as moléculas podem se comportar de uma variedade de maneiras. No âmbito da conservação/restauração uma das principais reações fotoquímicas é a oxidação na qual a molécula que se encontra em seu estado excitado de energia perde elétrons. No caso de materiais de obras de arte, geralmente os elétrons são perdidos para moléculas de oxigênio que então reagem com outras moléculas para iniciar as reações químicas prejudiciais ao material. Embora a sequência de eventos possa ser extremamente complexo, o resultado final é sempre a deterioração.

No desenvolvimento de métodos de conservação, a simulação de um tipo específico de dano em condições laboratoriais oferece uma alternativa adequada para o uso de materiais de coleção

originais. A aceleração das reações de deterioração é um mecanismo utilizado para simular tipos de danos, a fim de estudar o mecanismo fundamental de degradação. Esta abordagem permite investigar a relação entre a aparência visual do dano e as reações de deterioração subjacentes (PORCK; 2000). A utilização de metodologias para acelerar a degradação dos materiais são diversas: aumento de poluentes na atmosfera que circunda as amostras ou por irradiação com luz. Pode-se realizar a degradação em oxigênio, azoto, húmido ou seco, estático ou dinâmico, ou utilizando qualquer variação do parâmetros como a temperatura e umidade relativa (STRLIC; KOLAR; 2005). As formas pelas quais as experiências de degradação podem ser realizadas são tão variáveis, que depende dos seus objetivos para serem executados. Entre as metas dos estudos podem ser encontrados: previsão de taxas de degradação à temperatura ambiente (ou similar); comparação da estabilidade de uma variedade de amostras em determinadas condições de envelhecimento e estudos de mecanismos de degradação (STRLIC; KOLAR; 2005).

Sendo a radiação artificial provinda de lâmpadas, a deterioração fotoquímica tornou-se um dos mecanismos de deterioração mais presentes em espaços de guarda e exposição. Para se estudar estes efeitos em laboratório, é comum o uso de testes de envelhecimento acelerado que colocam o objeto de estudo em condições muito extremas dos agentes de deterioração. No caso deste estudo, a luz é o agente de deterioração e a exposição do papel em envelhecimento acelerado provoca danos irreversíveis a celulose e, como a fonte de deterioração é contínua, o material não consegue desacelerar o processo, não havendo tempo do material se estabilizar.

Este procedimento permite estudar em curto prazo e em fac-símile fenômenos que só ocorreriam em longos períodos de tempo e em obras de grande valor. Porém ainda não reproduz fielmente um envelhecimento natural já que este é mais complexo do que qualquer condição laboratorial. Por isso é necessário um número maior de estudos comparativos entre a deterioração através do envelhecimento acelerado e o natural (Area, Cheradam, 2011). Em uma pesquisa realizada em 1994 por Whitmore e Bogaard mostra (gráfico 1) a degradação da celulose de papel de algodão (Whatman nº 42) onde levam em consideração três variáveis: cisão de cadeia, formação de carbonilas e grau de polimerização (SCHAEFFER, 2001). Nesta mesma pesquisa eles caracterizam a oxidação da celulose do mesmo papel causado pela radiação ultravioleta e pela luz fluorescente (gráfico 2). Este estudo se estabelece pela adição de

carbonilas adicionados a celulose; a diminuição do grau de polimerização das cadeias de celulose em função da exposição de duas fontes de luz diferentes: UV-A e luz Fluorescente diurna (SCHAEFFER, 2001). Analizando ambos os graficos, a fonte a qual causou uma deterioração mais rápida sobre o papel ao longo do tempo foi a Ultravioleta-A. Entretanto, quando estes mesmos dados são replotados em um gráfico em função da dose total de ultravioleta é perceptível que as luzes fluorescentes causaram uma deterioração significativa sobre o papel. O diferencial poderia ser a existência de luz visivel existente durante a emissão. Contudo outras experiências seriam necessarios (SCHAEFFER, 2001).

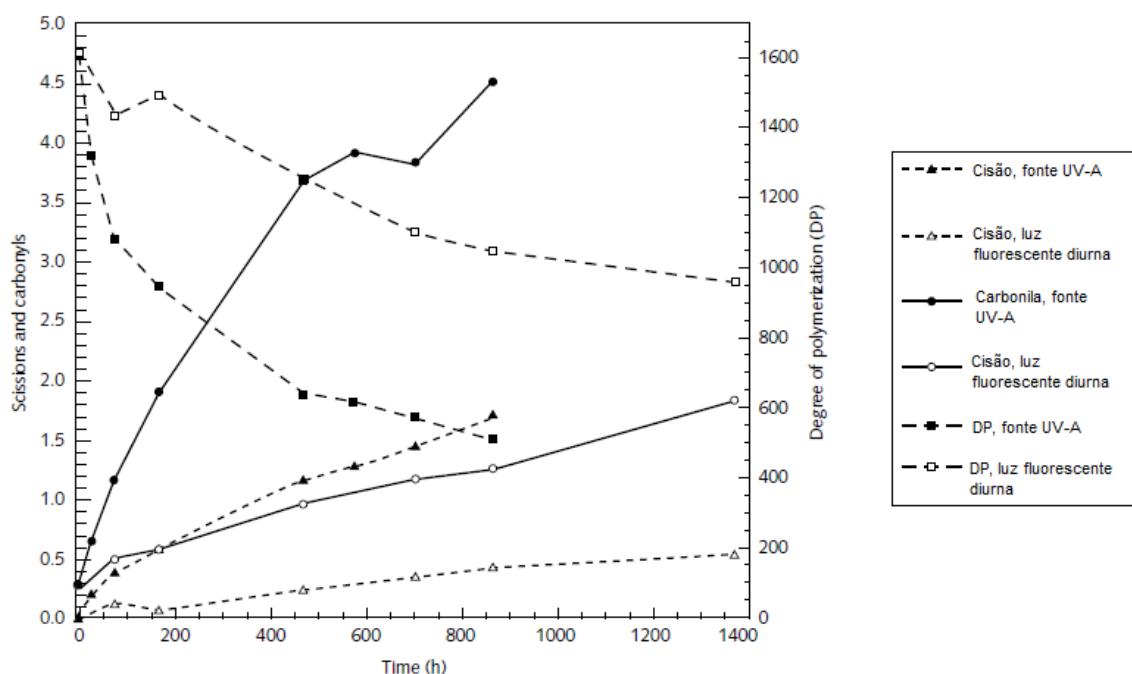


Figura 1: Dados de Whitmore e Bogaard (1994). Degradação de celulose de algodão não Papel (Whatman nº 42)
FONTE:SCHAEFFER, 2001, p 56.

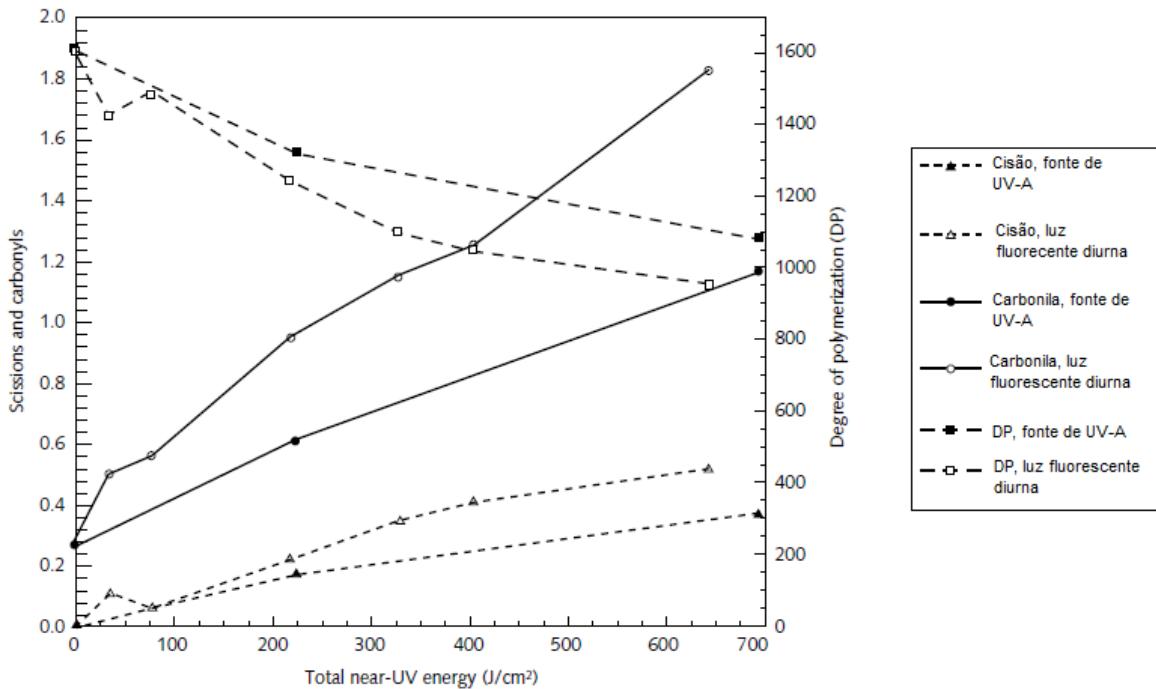


Figura 2: Dados de Whitmore e Bogaard (1994). Degradação da celulose em função da dose total de ultravioletas recebidos.
FONTE:SCHAEFFER, 2001, p 57.

Tendo em vista as questões acima apresentadas, será estudado nesse trabalho o comportamento sobre algumas tipologias de papel (fibra de madeira; com lignina; fibra de trapo), com lâmpadas artificiais – as quais emitem diferentes radiações na área do espectro eletromagnético. Inicialmente serão produzidos 3 caixas, todas elas de madeira MDF para o envelhecimento dos papéis.

Deve ser avaliado o nível de iluminação ou iluminância em uma superfície é tradicionalmente o primeiro parâmetro a considerar em um projeto de iluminação. Como forma de entender o comportamento das lâmpadas utilizadas e o seu nível de iluminação nos objetos deteriorados deve ser mensurados frequentemente. Conceitua-se pelo nível de luz medidos em um ponto específico ou sobre uma área delimitada (Víctor M. Palacios P). Por ser a quantidade superfície de recepção da luz, a sua unidade é o lux (lx), que é o fluxo luminoso recebido por unidade superfície ($\text{Lux} = \text{lúmen} / \text{m}^2$) (Monroy, 2006). O nome do equipamento, o qual realiza este tipo de medida, é chamado de luxímetro.

O pH é uma escala de valores de alcalinidade ou acidez de um material. A medida é dada através do negativo do logaritmo na base 10 da concentração mol por litro de íons de hidrogênio (H^+) ($-\log_{10}[H^+]$). Os valores atribuídos são de 0 a 14, sendo que os valores de 0 a 7 são considerados ácidos e de 7 a 14 são considerados básicos.

As extrações destes valores podem ser obtidas em meio aquoso. Entretanto estes procedimentos podem ser questionados. Em nível microscópico a água altera o ambiente interno do material a ser analisado, solubilizando os compostos que podem estar presentes. Por isso, quando as medições estiverem concluídas, os resultados podem não ser realmente o pH "verdadeiro" mas, na verdade, a junção de todos os elementos constituintes do material. (Tse, 2007). Como forma de resolver esta problemática, o CCI (Canadian Conservation Institute) realizou pesquisas que culminou na descoberta sobre a utilização de solução salinas durante os testes de pH. Este tipo de solução serviria como ajustador de força iônica o qual dissolveria os íons presentes no papel, o que melhoraria a fiabilidade da medição. (Tse, 2007)

A Espectroscopia de infravermelho consiste na capacidade dos materiais de absorver, transmitir ou refletir a radiação infravermelha. Para reagir com radiação infravermelho, as moléculas devem possuir um momento de dipolo que varia com a vibração de uma ligação química na qual muda o comprimento ou o ângulo da ligação, ou rotacional sobre um eixo perpendicular à ligação. (Damiani e Tatsch, 2000). Por fim, é um método de análise qualitativas e determinações quantitativas de elementos. (Damiani e Tatsch, 2000).

O *espectro de absorção no infravermelho* é o nome do gráfico gerado através da frequência e energia de absorção (Figueiredo Junior, 2012). Os registros dos gráficos gerados são chamados espectrogramas (Damiani e Tatsch, 2000). Neste projeto foi realizado, semanalmente, esta análise, com o objetivo principal de acompanhar detalhadamente a deterioração gerada pela radiação das amostras, onde as comparações destes espectrogramas mostrarão como as bandas podem mudar durante o experimento.

A definição da cor, assim como suas características se propõe em uma atividade subjetiva a qual leva em consideração a percepção. Algumas pessoas, observando o mesmo objeto, oferecem compreensões diferenciadas sobre o mesmo, podendo levar a confusão e falhas de comunicação. Além disso, algumas variações cromáticas são tão pequenas que não são perceptíveis ao olho humano. Por isso são necessários produzir padrões matemáticos para que não ocorra estes erros.

O espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como espaço de cor CIELAB é um dos mecanismos utilizados para solucionar este problema. Esse espaço de cor, caracteriza-se por ordenar as cores levando em consideração tonalidade, luminosidade e saturação (MINOLTA, 2006). Devido a criação destas escalas é possível expressas as cores de forma precisa. “*O espaço de cor $L^*a^*b^*$ foi criado após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo*” (MINOLTA, 2006), sendo:

- L^* = Luminosidade
- a^* = coordenada vermelho/verde (+a indica vermelho e - indica verde)
- b^* = coordenada amarelo / azul (+b indica amarelo e -b indica azul)

Espectrofotômetro e/ou colorímetros são instrumentos que fazem este tipo de medição. Ambos medem a luz refletida dos objetos, em cada comprimento de onda ou em faixas específicas, posteriormente estes dados são quantificados em espectros determinando as coordenadas de cor do objeto no espaço de cor $L^*a^*b^*$ e apresenta a informação em termos numéricos. (MINOLTA, 2006)

Mostrando as diferenças nas coordenadas de cor entre a amostra e o padrão são conhecidas como Deltas (Δ). Os Deltas para L^* (ΔL), a^* (Δa) e b^* (Δb) podem ser negativas (-) ou positivas (+). A diferença entre as amostras é indicada pela ΔE (LEÃO, 2011). A equação utilizada está expressa a baixo:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

Sendo:

ΔL^* = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro)

Δa^* = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde)

Δb^* = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul)

ΔE^* = diferença total de cor

Os valores incorretos de umidade e temperatura para cada tipo de material são agentes expressivos de deterioração dos materiais orgânicos como o papel. Em um ambiente no qual serão utilizadas fontes de energia como mecanismo de deterioração não pode ser negada a influência que os espectros de radiação fazem sob o meio e suas implicâncias de deterioração do papel.

Este trabalho será desenvolvido em 4 capítulos principais. No primeiro capítulo intitulado *Referencial Teórico – Metodológico* será abordado a química da celulose presente no papel assim como sua respectiva relação com o agente de deterioração: radiação. Em *Metodologia de Trabalho* será apresentado a forma que este trabalho será elaborado, sendo explicado, detalhadamente, cada passo da elaboração deste projeto assim como os testes e exames a serem realizados. No capítulo subsequente, será apresentado os *Resultados* obtidos através dos ensaios realizados anteriormente ilustrados. Apenas, no capítulo final – *Discussão dos Resultados* haverá uma análise detalhada dos resultados sendo relacionados entre si e comparando, os mesmos, com a bibliografia estudada.

2. REFERENCIAL TEÓRICO – METODOLOGICO

Faz parte da natureza de todos os materiais mudarem com o tempo. A própria natureza fornece mecanismos para desmantelar as substâncias produzidas pelo crescimento orgânico a fim de assegurar a reciclagem das moléculas. Embora as mudanças possam ocorrer mais lentamente, as substâncias inorgânicas também passam por este processo. O objetivo principal das políticas de conservação nos museus é retardar esses processos. Estas políticas devem abordar todas as causas de mudança que possam afetar objetos das coleções. (CAMACHO, 2007)

2. 1. Celulose e agentes de deterioração

O papel é um material composto por diversos componentes cujo principal é a *celulose* ($C_6H_{10}O_5)_n$, o qual se caracteriza por ser um polímero, composto de cadeia longa formado a partir de unidades estruturais menores (monômero - unidade repetitiva) de glicose. A reação de polimerização é constituída a partir de *ligações glicosídicas* (ligações provindas através de uma ligação de condensação gerando perda de moléculas de água). Estas cadeias de polímeros são as formadoras das fibras deste material. Deve ser ressaltado que parte das propriedades mecânicas do papel são formadas pelo tamanho da cadeia polimérica. Quanto maior a cadeia, melhor e sua resistência mecânica. (Figueiredo Junior, 2012)

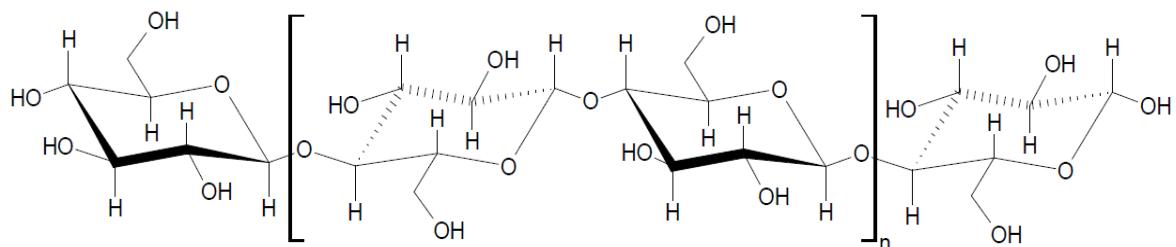


Figura 3- Macromolécula da celulose. FONTE: STRLIC; KOLAR, 2005, p.7

As cadeias de celulose podem formar áreas cristalinas (áreas organizadas) e amorfas (áreas desorganizadas). A região cristalina contribui para a rigidez do material, enquanto as áreas amorfas contribuem para sua maleabilidade. A estas últimas também é atribuído a área de maior deterioração do papel por nela as cadeias poliméricas serem mais espaçadas entre si e, por isso, permitirem a entrada de reagentes químicos. (Figueiredo Junior, 2012)

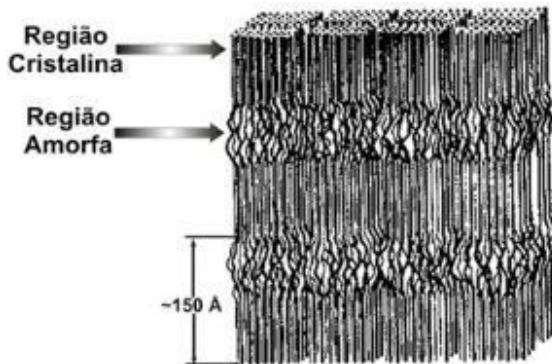


Figura 4- Regiões amorfas e cristalinas da celulose. FONTE:
<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABNukAL/isolamento-visualizacao-por-afm-microfibras-bagaco-lnls>.

Ao longo dos séculos, o processo de produção do papel vem se alterando em relação à necessidade do mercado, mudando assim a qualidade deste material (Hunter 1987 apud Strlic and Kolar 2005). Inicialmente; nos tempos medievais; a produção nas fábricas dependia quase inteiramente do linho, cânhamo e algodão; estes trapos são constituídos de material celulósico bruto, os quais eram de elevada qualidade. Com a invenção da imprensa no século 16 por J. Gutenberg, a demanda por papel aumentou gradativamente. (Febre and Martin 1992).

A partir da segunda metade do século 19 houve a necessidade de utilizar a fibra de madeira na produção do papel. As fibras são produzidas sobre polpa de madeira. Nesta época o processo de produção de papel era totalmente mecanizado. O papel neste tipo de produção é geralmente de muita má qualidade (Strlic and Kolar, 2005).

Os papeis que são produzidos a partir da polpa de madeira possuem, inicialmente: celulose, lignina e hemicelulose. Estes dois últimos componentes são os maiores responsáveis pela deterioração do papel. A lignina é um componente insolúvel em água, e em sua conformação possui como característica: material heterogêneo, formação amorfã e uma pequena cristalinidade devido a algumas conformações de anéis aromáticos. A lignina também possui a formação de *copolímeros* (Os copolímeros são polímeros resultantes da “soma” de monômeros diferentes). Já a hemicelulose é um grupo misto com polímeros lineares e ramificados compreendendo principalmente cinco monômeros de açúcares (Area, Cheradam, 2011).

O papel, como portador de informação escrita, foi introduzido na Europa no século XII (LEVARIE 1968, apud AREA and CHERADAME 2011). Sendo um material de múltiplos componentes, o seu comportamento depende da sua forma de produção, caracterizando-se pelas suas fibras, partículas minerais (utilizados em vários processos na produção do papel como o preparo da polpa, neutralização, alvejamento e refinação) (Figueiredo Junior, 2012) encolagem com matérias naturais ou sintéticas, corantes entre outros. (AREA and CHERADAME 2011).

Os papeis sofrem alterações por contribuintes endógenos: pH, íons metálicos, lignina, produtos de deterioração e exógenos: calor, umidade, luz e gases poluentes (STRLIC and KOLAR 2002). A deterioração das macromoléculas da celulose pode ser devido a diferentes tipos de mecanismos de entrada: química (hidrólise ácida, hidrólise enzimática, deterioração alcalina, e deterioração por oxidação), térmicas (diferentes níveis de temperatura) e de radiação (exposição à radiação UV / visível, exposição à radiação de alta energia), (AREA; CHERADAME, 2011).

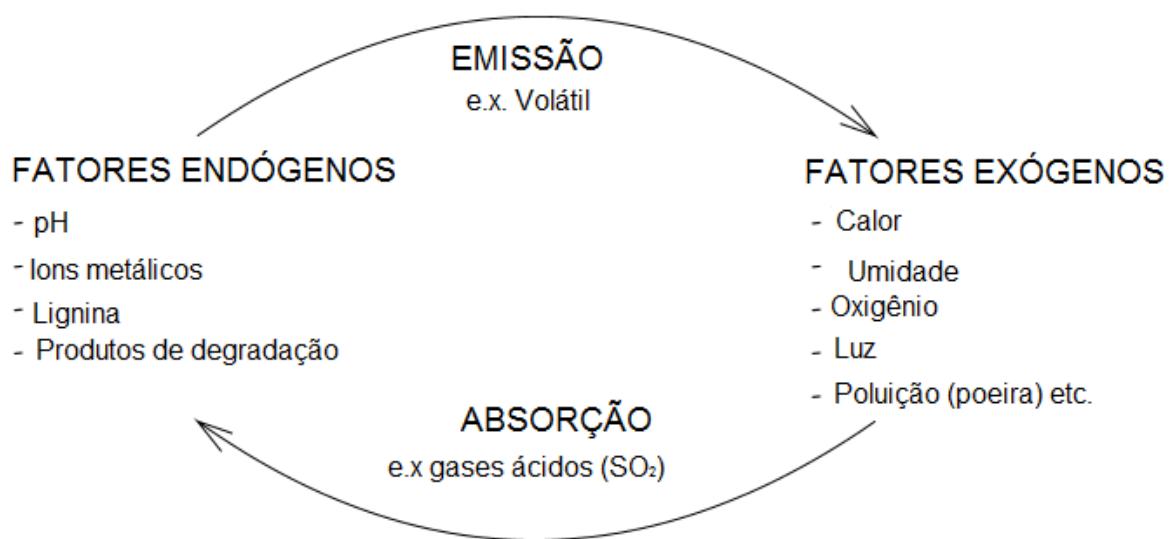


Figura 5- Esquema simplificado dos fatores que influenciam na estabilidade do papel. FONTE: STRLIC; KOLAR, 2005, p.7

As deteriorações física e química do papel são, provavelmente, as mais difíceis de serem controladas. O tipo e a qualidade da matéria-prima são fatores cruciais para a longevidade do produto: papeis com fibras recicladas já degradadas proporcionarão uma menor durabilidade do papel comparando com as fibras de algodão de alta qualidade. A qualidade das fibras de

madeira dependerá do tipo do processo da produção da polpa. Os papéis de alta qualidade produzidos no século XV irão durar facilmente para os próximos séculos se bem cuidados. Um caso é o papel neutro ou moderadamente alcalino, a sua vida útil aumenta consideravelmente (Kolar 1997 apud Strlic and Kolar 2005). O cuidado apropriado implica diretamente nas condições adequadas de armazenamento. Já é conhecido que a temperatura alta acelera o processo de deterioração, entretanto não há um valor certo a respeito da umidade relativa ideal para longo prazo armazenamento. O efeito da luz sobre materiais celulósicos é também um assunto controverso (Strlic and Kolar 2005).

2.2 Radiação - Natureza ondulatória da Luz

A luz que podemos ver com nossos olhos - luz visível - é um tipo de *radiação eletromagnética*. Radiação é a energia gerada por ondas eletromagnéticas podendo provocar uma sensação luminosa (Patkus, 2007). Existem outros tipos de radiação eletromagnética além da luz visível. Essas diferentes radiações – como as ondas de rádio, a radiação infravermelha, os raios X e o ultravioleta – podem parecer muito diferentes umas das outras, porém elas compartilham os mesmos princípios. Todas estas radiações compõem o espectro eletromagnético da luz (Figura 6).

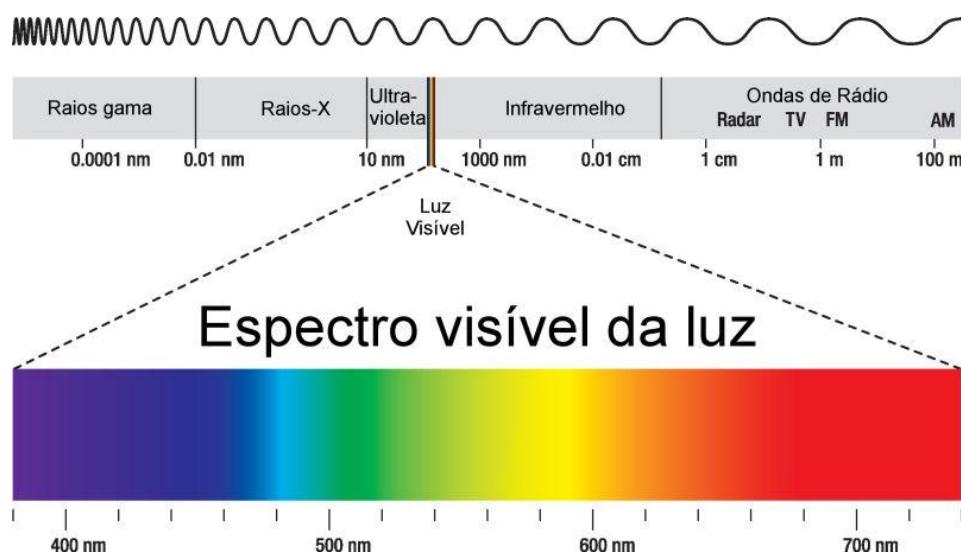


Figure 6- Espectro Eletromagnético. FONTE: <http://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>

Todos os tipos de radiações eletromagnéticas movem-se no vácuo a uma velocidade de $3,00 \times 10^8$ m/s (velocidade da luz). A radiação é a energia sendo propagada a partir de um ponto luminoso. Um raio de luz é a trajetória da luz em determinado espaço e sua representação indica de onde a luz é criada (fonte) e para onde ela se dirige. Elas podem ser emitidas tanto artificialmente quanto naturalmente. Em ambos os casos a luz interage com os materiais. A forma que eles se interagem depende do meio e a natureza do material. A luz é uma onda eletromagnética onde as suas grandezas físicas básicas são herdadas de toda e qualquer onda eletromagnética: (amplitude), e (fase). No caso específico da luz, a intensidade se identifica com o brilho e a frequência. Deve ser ressaltado também que, dependendo do que será observado a luz pode ser estudada (seu comportamento) como onda ou partícula (Brown, LeMay e Bursten 2005).

As propriedades ondulatórias de uma radiação eletromagnética se devem a oscilações recorrentes de intensidades das forças eletromagnéticas. Como a radiação eletromagnética se move à velocidade da luz, o comprimento de onda (distância entre picos; ou depressões) é usualmente representado pela letra grega *lambda* (λ). A *frequência* (f) caracteriza-se por ser o número de comprimentos de onda completo, ou ciclos, que passam por determinado ponto a cada segundo, uma unidade também chamada de hertz (Hz). Como se entende que ciclos estão envolvidos, as unidades de frequência são geralmente dadas como “por segundo”, indicado por s^{-1} ou /s (Brown, LeMay and Bursten 2005). A relação entre o comprimento de onda com a frequência na faixa da luz visível é absorvida pelo olho humano e retratado pelas cores que conhecemos. O comprimento de onda é inversamente proporcional a frequência. Considerando um comprimento de onda longo, existirão menos ciclos da onda passando em um ponto por segundo; logo, a frequência será baixa. Quando a frequência é alta, a distância entre os picos da onda deverá ser menor (Brown, LeMay and Bursten 2005). Essa relação inversa; entre a frequência e o comprimento de onda; pode ser representada pela equação matemática a seguir:

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

Onde:

λ = comprimento de onda de uma onda eletromagnética;

$$c = \text{velocidade da luz no vácuo} = 299.792,458 \text{ km/s} \sim 300.000 \text{ km/s} = 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$f = \text{frequência da onda 1/s} = \text{Hz}$$

O comprimento de onda da luz visível é uma indicação da cor de luz que o olho humano percebe, bem como a quantidade de eletromagnética energia por fóton (partículas em que a luz é constituída). A luz visível no comprimento de onda varia de aproximadamente 400 nm (azul) a 700 nm (vermelho). Se o comprimento de onda é ligeiramente mais curto do que a de luz visível, é chamado de ultravioleta. Se o comprimento de onda é um pouco mais longo do que 700 nm, a luz é chamada de infravermelhos; ele é menos energético; por fóton; do que na faixa do visível (Schaeffer, 2001). Todas as cores do visível são distribuídas continuamente no espectro de luz, e quando a distribuição de energia em cada comprimento de onda é semelhante à luz solar o conjunto é percebida como luz branca. As luzes monocromáticas são radiações com um único comprimento de onda, enquanto as fontes de luz térmicas emitem radiação em todos os comprimentos de onda na gama do visível, então se diz que tem um espectro contínuo. Certas fontes luminosas de descarga emitem radiação em apenas alguns comprimentos de onda; variam visível; portanto, descontínuo. A semelhança do espectro de uma fonte de luz descontínua com a luz solar chamado de Índice de Desempenho de Cor (Rg). (Monroy, 2006). Como já explicado, anteriormente, o tipo de lâmpada usada em um espaço de guarda ou exposição de obras em papel pode ser, então, um fator de deterioração. Por exemplo, há vários estudos na área que relatam que a maior deterioração é provocada pelos raios ultravioleta (Schaeffer 2001, Patkus 2007). Os mesmos provocam a formação de substâncias que alteram o pH, deixam o papel amarelecido e quebradiço. Tendo em vista esta questão, deverá ser mensurado a quantidade de ultravioleta emitido pelas lâmpadas utilizadas neste trabalho. Pode ser observado na figura 6 que a faixa do infravermelho, por exemplo, possui o comprimento de onda alto e, por isso, sua frequência é baixa (este último, determina o valor energético), ao ser comparado com o espectro do ultravioleta que se caracteriza pelo oposto.

2.3 Fotodeterioração

A energia produzida pela radiação é absorvida pelas espécies químicas dos objetos. Esta absorção de energia luminosa pode começar uma sequência de reações químicas em cadeia. As espécies químicas de um objeto possuem uma quantidade mínima de energia para iniciar uma reação química com outras espécies, a qual é chamada de *energia de ativação*. Diferentes reações químicas têm diferentes energias de ativação. Considerando que a energia da luz natural ou artificial é igual ou superior a energia de ativação de uma reação, a mesma fornece energia suficiente de ativação o que viabiliza as reações químicas. (Schaeffer, 2001)

Uma vez que isto acontece, as moléculas podem se comportar de uma variedade de maneiras. Uma das principais reações fotoquímicas no âmbito da conservação/restauração é a oxidação na qual a molécula que se encontra em seu estado excitado de energia perde elétrons. No caso de materiais de obras de arte, geralmente os elétrons são perdidos para moléculas de oxigênio que então reagem com outras moléculas para iniciar as reações químicas prejudiciais ao material. Embora a sequência de eventos pode ser extremamente complexo, o resultado final é sempre a deterioração. (Schaeffer, 2001). Considerando os fatores acima mencionados, podem ser mencionados quatro fatores os quais determinam o nível da ação fotoquímica:

- Irradiância;
- Duração da exposição;
- Distribuição de energia espectral da radiação incidente;
- Espectro de ação da recepção material.

2.3.1 Deterioração fotoquímica do papel

A deterioração das macromoléculas da celulose denota todos os processos que levam a um declínio das propriedades de um polímero. Este processo envolve aspectos: físicos (recristalização) e químicos (redução da massa molar devido à quebra de ligações). O termo envelhecimento de polímeros é normalmente associada com as alterações a longo prazo das propriedades do polímero sob as condições de desgaste e pode incluir qualquer um dos processos acima (Strlic and Kolar, 2005).

Entre os diversos fatores de deterioração do papel, temos a deterioração fotoquímica que consiste em um conjunto de reações químicas de componentes do papel, em especial a celulose, com oxigênio atmosférico e ativadas em parte pela energia obtida pela exposição à radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética compreende um grande espectro de radiações e cada uma delas possui um diferente valor energético e, por isso, uma capacidade diferenciada de ativar reações químicas. No papel provoca deteriorações muito específicas como: amarelecimento e o aumento da acidez (que consequentemente deixa o papel quebradiço).

2.3.1.1 Amarelecimento:

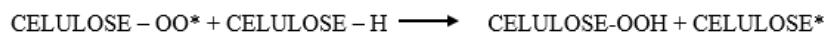
As reações que levam ao amarelecimento do papel são reações radicalares. Abaixo o mecanismo de foto oxidação:

- Iniciação:



A luz emite em várias áreas do espectro, algumas destas faixas são absorvidas pelo próprio papel. Fótoms da luz quebram a ligação entre carbono e hidrogênio, culminando em radicais, que são espécies com um elétron não ligante desemparelhado.

- Propagação:



Na propagação, a molécula de celulose radical interage com moléculas de gás oxigênio quebrando suas ligações e formando um peróxido de celulose radical. A molécula do peróxido é instável e interage com outra molécula de celulose estável e assim “rouba” o seu átomo de

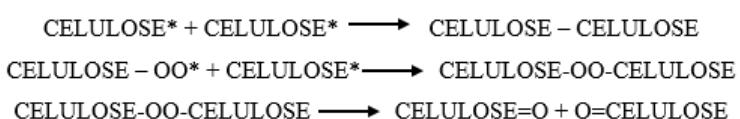
hidrogênio, tornando-se estável, hidroperóxido de celulose, mas gerando uma molécula de celulose radical.

- Ramificação:



Na ramificação, o hidroperóxido de celulose se decompõe formando um peróxido de celulose radical e hidrogênio radical.

- Finalização:



Na finalização as moléculas de radicais reagem formando espécies não radicais, entre elas, a oxicelulose.

Com a incidência da luz visível, o papel consegue absorver algumas faixas do seu espectro. Esta absorção é feita por grupos cromóforos como a carbonila, C=O (Figueiredo Junior, 2012). Os grupos cromóforos se caracterizam por um átomo ou conjunto de átomos de uma substância responsável por sua cor que são capazes de absorver energia provinda pela radiação. Os elétrons dessas espécies são excitados da camada que se encontram para uma camada mais energética ao absorver um determinado comprimento de onda da luz visível. Como o ganho de energia gera instabilidade, os elétrons excitados se estabilizam movendo da camada mais energética para a menos energética. Como nesta movimentação houve a absorção de uma parte da luz visível, a cor final do material é formada pela luz não absorvida. No caso da celulose, é absorvido ondas próximas ao ultravioleta (cores perto da faixa do azul) e, por isso, irradiam cores próximas dos 700nm (que se caracterizam por serem cores avermelhadas) como o amarelo (AREA and CHERADAME 2011).

O efeito dos cromóforos depende da quantidade de energia absorvida, que é determinada pela concentração de cromóforos, por seu espectro de absorção e pelo rendimento e da reatividade

de radicais que são subsequentemente formados. À medida que a concentração e a natureza dos cromóforos podem mudar com o tempo, a foto reatividade do polímero, no caso a celulose, é determinada pelo número de reações químicas provocadas por um fóton absorvido (Strlic and Kolar, 2005)

2.3.1.2 Acidez

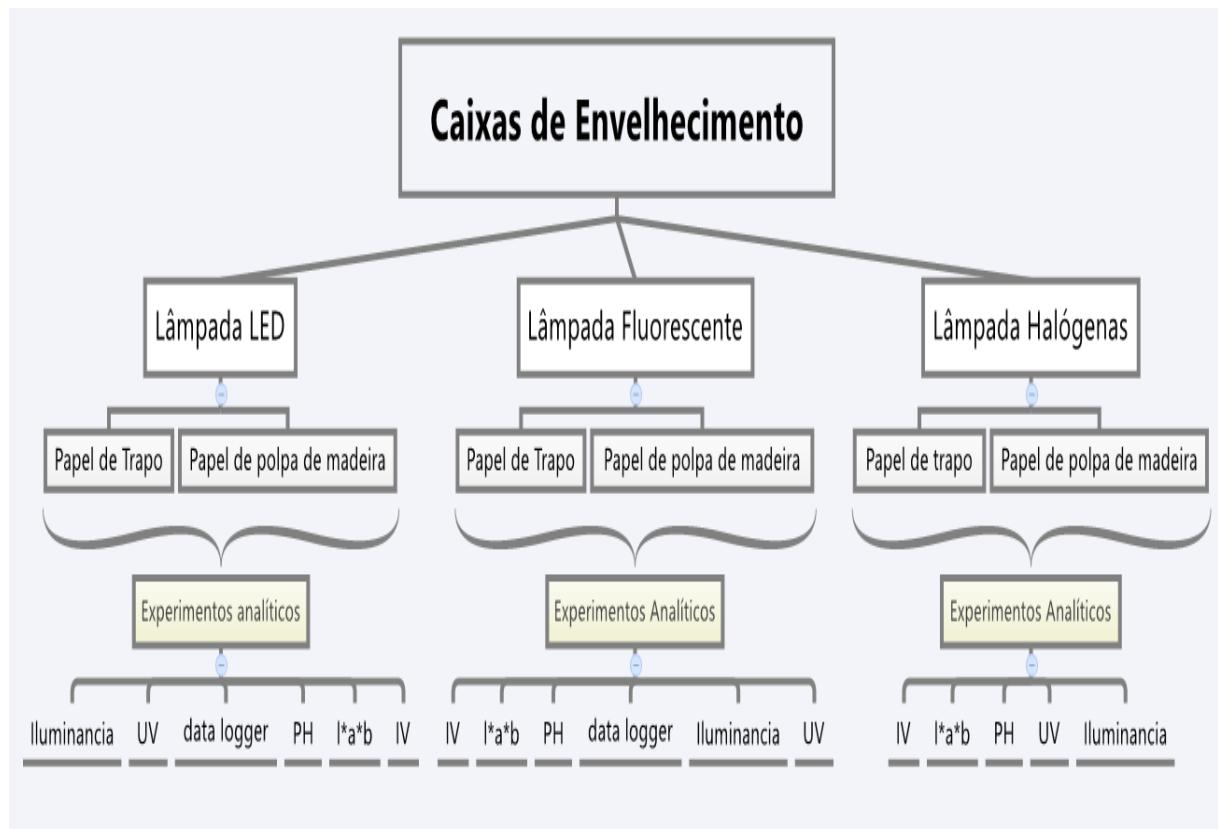
O papel é um material vulnerável tanto em meio básico quanto em meio ácido. Por isso, ao ser mensurado o pH e realizar o processo de desacidificação, isso deve ser levado em consideração. Em meio básico, o papel passa por um processo que é chamado de hidrolise básica, possuindo o grupo hidroxila “OH⁻” como agente de deterioração. Já em meio ácido, o catalizador da reação é o hidrogênio “H⁺”. Em ambos mecanismos há a quebra da ligação glicosídica, ligação covalente resultante da reação de polimerização de condensação entre uma molécula de um carboidrato com outro carboidrato. O produto da quebra é a hidrocelulose que faz ligações de hidrogênio e, por isso, permite um rearranjo organizado das suas cadeias, tornando regiões amorfas em cristalinas (Figura 7). O aumento da cristalinidade torna o papel mais rígido e, por isso, quebradiço. A hidrocelulose é mais reativa e mais sujeita à oxidação que produz grupos oxigenados como aldeídos e cetonas. Os radicais livres também podem cortar a cadeia da polimerização da celulose. Estes mecanismos provocam maior acidez do papel (AREA and CHERADAME 2011).



Figure 7- Quebra da região amorfa. FONTE: Figueiredo Junior, 2012

3. METODOLOGIA DE TRABALHO

Para viabilizar os objetivos propostos, será necessária a realização de basicamente duas etapas as quais ocorreram simultaneamente: envelhecimento acelerado e experimentos analíticos.



3.1. Envelhecimento

O método de acelerar a deterioração natural dos materiais; como os papeis utilizados em arquivos e bibliotecas; são amplamente utilizadas na área da conservação. Deste modo, os cientistas desta área tentam obter detalhes sobre a permanência de certos materiais, a efeitos a longo prazo de tratamentos de conservação e os mecanismos de específicos processos de deterioração. Do mesmo modo como todos que outros materiais orgânicos, o *papel* é submetido para um número de processos fundamentais de deterioração. Sob condições normais de armazenamento, estes processos são muito lentos, mas, eventualmente, e, inevitavelmente, eles ainda levam a efeitos de envelhecimento bem conhecidos, tais como amarelecimento e perda de resistência mecânica. Este procedimento auxilia na determinação da taxa de deterioração do papel (Porck, 2000). Aplicação significativa dos testes é limitado, declarações relativas sobre

os efeitos esperados de conservação tratamentos e sobre o papel das várias reações que contribuem para a deterioração de papel.

O envelhecimento acelerado caracteriza-se por ser um procedimento o qual coloca o material em algum processo de deterioração constante. Entretanto, durante os experimentos, foi necessário seguir normas institucionais as quais pediram que as caixas fossem desligadas durante a noite e finais de semana. Foi adquirido, com tudo, um timer de tomada, o qual estava programado para ligar todos os dias as 8:00h e desliga-lo as 18:00.

Para este trabalho o envelhecimento dos papéis foram necessários montar 3 caixas, sendo produzidas por um marceneiro. As caixas possuem 30cm de altura; 32,5cm de largura e 30cm de comprimento, cuja a placa de madeira mdf possui a espessura de aproximadamente 1cm.



Figura 8: Caixas para o envelhecimento acelerado

A aproximadamente 26cm de altura foram realizados pequenos orifícios com o auxílio de uma furadeira para adaptação de lâmpadas conectadas a uma tomada (Oliveira, 2013). No orifício da passagem do fio ficou uma pequena fresta, a qual foi preenchida com algodão.



Figura 9: Imagens das caixas de envelhecimento acelerado. Detalhe dos fios para as lâmpadas.

Como forma de evitar a perda de calor do meio interno para o externo – formando uma pequena estufa – as caixas foram revestidas com papel alumínio, este material também funciona como uma barreira auxiliando na inibição de gases que podem ser emitidos pela própria madeira prejudicando os resultados, além disso funciona como refletor da iluminação provinda das lâmpadas. Durante o desenvolvimento do trabalho devem ser estudados os compostos químicos constituintes dos papéis utilizados, assim como obter suas informações espectrais na Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho. Também deve ser mensurado o pH dos papeis sendo utilizando a fita de pH. Para avaliar a mudança de coloração gerada pela deterioração serão realizados exames das coordenadas de espaço cor $l^*a^*b^*$. As emissões de UV, índice iluminância, calor e temperatura produzidos pela lâmpadas também devem ser avaliados.

3.1.1. Lâmpadas

A radiação solar é causada por reações nucleares que ocorrem na superfície da estrela. A luz que chega à nossa atmosfera, contém radiação em todas as faixas do espectro visível, há também emissão de raios UV e infravermelho. As lâmpadas tentam reproduzir este mesmo efeito de iluminação por meio artificial. Existem tipologias de lâmpadas variadas, que emitem radiação em diferentes faixas do espectro. Por isso podem provocar em mecanismos diferenciados a deterioração de matérias. Os fabricantes de lâmpadas buscam, cada vez mais, aperfeiçoar as tecnologias envolventes devido a necessidade de conservação de energia e melhor fornecimento de luz (PATKUS, 2007).

Tanto a luz do dia quanto a luz não filtrada artificial contem a radiação ultravioleta. A elevada energia deste tipo de radiação torna este componente o mais prejudicial no espectro ótico. A radiação UV é responsável por reações que levam a alterações de moléculas, tais como a ruptura da cadeia carbónica e a articulação. Muitas vezes, isto é acompanhado por reação com oxigénio, assim chamada foto-oxidação. Os danos causados por radiação UV geralmente são percebidos, primeiramente, pelo amarelecimento dos materiais e desbotamento das cores. Posteriormente os materiais perdem sua força, tornam-se frágeis e desfazem-se em pedaços. BROKERHOF, 2011 p.3, tradução nossa.

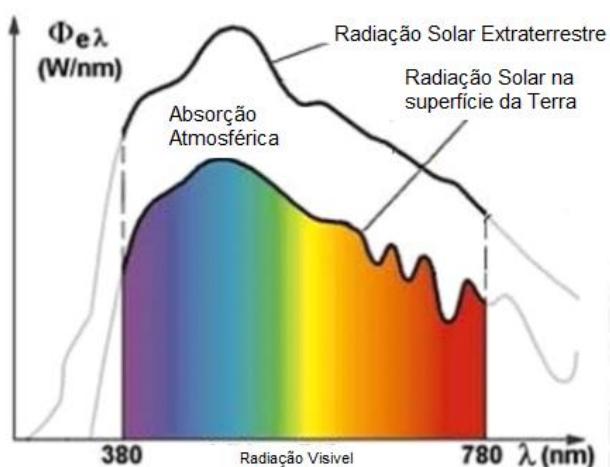


Figura 10: Esquema dos espectros de luz devido a absorção atmosférica. **FONTE:** MONROY, 2006, p.17

Por emitirem radiações em comprimento de ondas variados, e serem lâmpadas encontradas facilmente no mercado foram escolhidas tipologias de lâmpadas: LED, fluorescente e halógena.

3.1.2.1 Lâmpadas LED

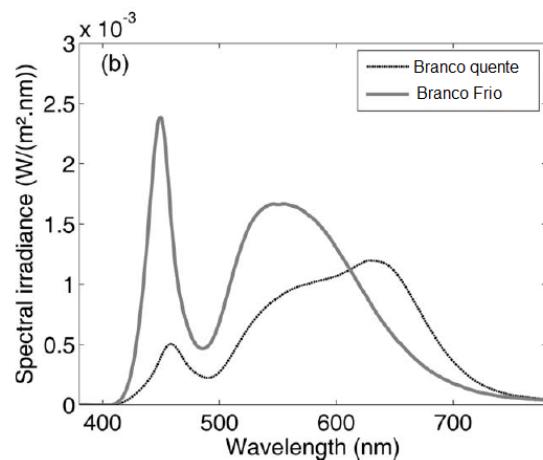


Figura 11: Distribuição de potência espectral da luz emitida pelos LEDs brancos. **FONTE:** VIÉNOT, 2011, p 432.

As lâmpadas LED (Diodo emissor de luz) são fontes de luz com uma variedade de espectros. A baixa emissão de radiação na faixa do ultravioleta e na faixa do infravermelho as tornam atraentes para iluminar artefatos de museus, também como forma de poupar energia. (VIÉNOT, 2011). O LED possui um terminal bipolar com um lado chamado de anodo (gerando a carga positiva) e outro catodo (carga negativa) este mecanismo é responsável pela passagem da corrente elétrica e, consequentemente, a geração de luz. (Unicamp, 2013)

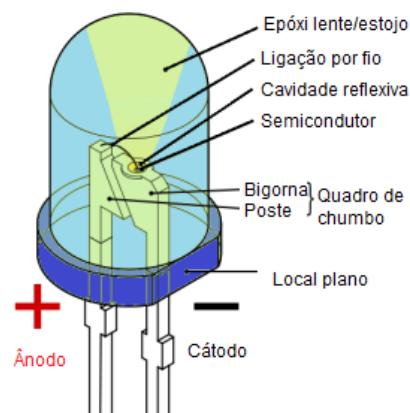


Figure 12: Esquema Lâmpada de LED. **FONTE:** <https://theislandpond.com/2016/06/12/how-bright-is-your-light-part-iii-led-conversion/>

Tabela 1 – Características da lâmpada LED, utilizada possui as seguintes características:

Lâmpada LED	
Marca	LLUM
Voltagem	Bivolt.
Cor:	Branco
Potência:	10w.
Temperatura Da Cor	6500k.

3.1.2.2 Lâmpadas Halógenas luz visível

As lâmpadas de halogenio (também chamadas de lampada de quazto) é uma variação das lâmpadas incandescentes, as quais já sairam de linha. Esta tipologia de lâmpada contém um gás inerte (halógeno) dentro de um cilindro de quartzo o qual possui um filamento de material condutor (tungstênio) (PATKUS, 2007). Quando aquecido através da descarga de corrente elétrica é emitido radiação luminosa e térmica, aumentando a temperatura do ambiente externo. (INAM- Manual de iluminação). Alguns autores alertam que estas tipologias de lâmpada emitem também radiação na faixa do ultravioleta, sendo necessário a utilização de filtros de proteção. (SCHAEFFER 2001; PATKUS, 2007; WEINTRRAUB, 2010)

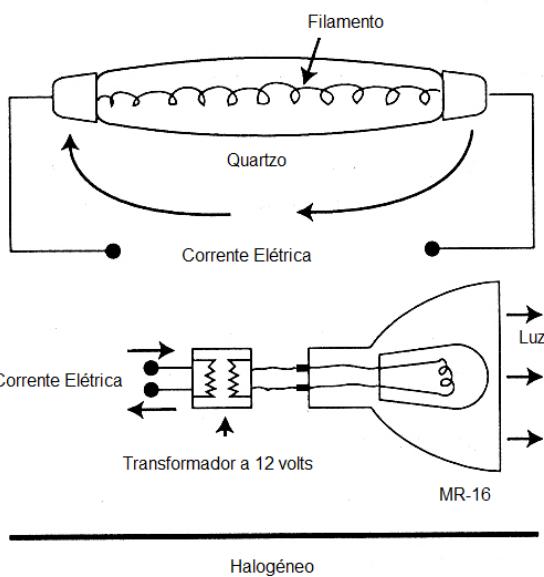


Figura 13: Esquema da lâmpada de Halógena. **FONTE:** INAM- Manual de iluminação

Tabela 2 – Características da lâmpada Halógena, utilizada possui as seguintes características:

Lâmpada Halógena	
Marca	LLUM
Voltagem	Bivolt.
Cor:	Amarela
Potência:	70 W
Temperatura Da Cor	2700 K

3.1.2.3 Lâmpadas Fluorescentes ultravioleta – luz visível

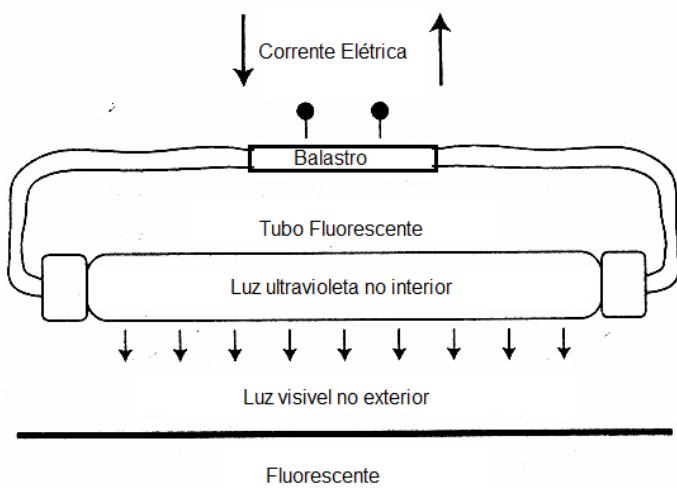


Figura 14: Esquema da lâmpada fluorescente. **FONTE:** INAM- Manual de iluminação

As lâmpadas fluorescentes contêm vapor de mercúrio dentro de um silíndro de vidro. Quando a electricidade é conduzida através da lâmpada (por um filamento), o vapor de mercúrio emite radiação UV que é absorvida pelo pó fluorescente (o qual está contido dentro do silíndro de vidro) e re-emitido como luz visível. Alguns espectros de luz UV não são absorvidos pelo pó, passando direto para o meio externo (PATKUS, 2007). Estas lâmpadas podem emitir estes espectros entre nas regiões de 400 e 430 nm (SCHAEFFER 2001).

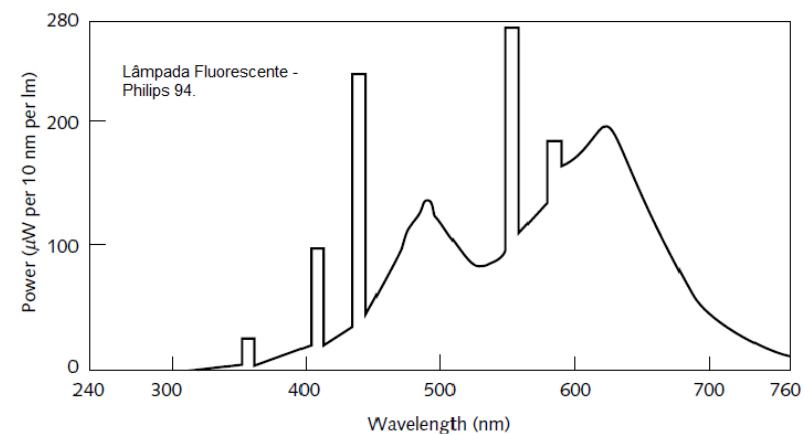


Figura 15: Distribuição de potência espectral da luz emitida lâmpadas Fluorescentes. **FONTE** SCHAEFFER 2001, p24.

Tabela 3 – Características da lâmpada Fluorescente, utilizada possui as seguintes características:

Lâmpada Fluorescente	
Marca	LLUM
Voltagem	Bivolt.
Cor:	Branca
Potência:	25W
Temperatura Da Cor	6400K

3.1.2. Amostras

Para evitar contato direto com o fundo das caixas, as amostras foram colocadas sobre uma pequena placa de vidro. Sobre esta placa, foi realizado uma grade de papel color set preta, sendo fixada sobre a mesma com durex. Este procedimento facilitou a organização das amostras, impedindo que as mesmas se espalhem sobre a caixa e que a amostra de um experimento não seja utilizada em outro.



Figura 16: Imagem demonstrando o posicionamento das amostras sobre a placa de vidro.

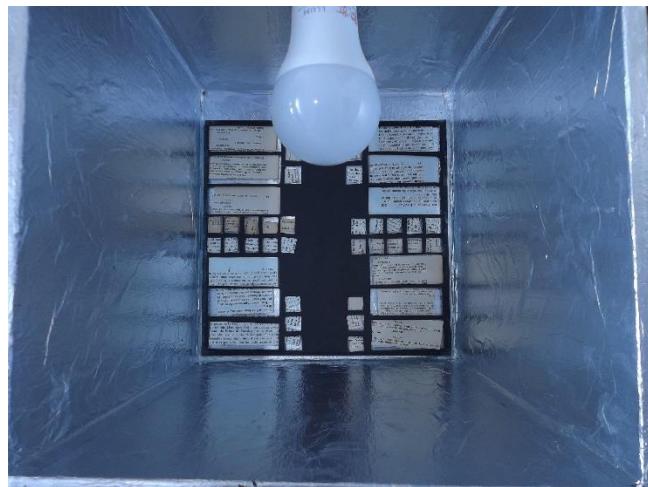


Figura 17: Localização geral das amostras sobre a placa de vidro em relação a lâmpada.

Para a realização deste trabalho, foram necessárias amostras para a realização dos futuros procedimentos analíticos, sendo alguns destrutivos e outros não-destrutivos. Para garantir a acurácia (precisão associada à repetitividade da proximidade entre o valor obtido experimentalmente e o valor verdadeiro próximo da sua meta) dos resultados a serem obtidos, foram idealizadas, em sua maioria, maiores números de amostras do que o necessário para a realização dos experimentos. As amostragens selecionadas foram: papel de madeira - com presença de lignina - e papel de trapo. Ambas amostras foram retiradas a partir de obras literárias. Em cada caixa ficariam ambas as amostras. Sendo que, para cada tipologia de papel, serão necessárias 10 amostras:

Tabela 4 – Ensaios e número de amostras necessárias.

Ensaio	Número de amostras
Espectroscopia de Infravermelho	1
Medidas de pH	5
Medidas l*a*b*	1

3.2. Exames e equipamentos a serem realizados

3.2.1 Teste de pH

Com objetivo de não prejudicar os resultados, todos devem ser realizados com um padrão. As amostras serão posicionadas em cima de uma placa de vidro e cada uma receberá 1 gota da solução salina. São esperados 30 minutos de contato com o papel e posteriormente é colocado a fita de pH sobre as amostras, onde são esperados 5 minutos para assim, comparar as cores da tabela.

Na solução realizada para os testes de pH a concentração de NaCl a ser usada é de 0,1 mol/L. Para calcular a massa adequada para 100 mL de solução, pode-se utilizar a equação 3.

$$\mu = \frac{m}{pm.v} \quad (3)$$

μ = concentração da solução (M/l);

m = massa do soluto (g);

$pmpm$ = peso molecular ($gmol^{-1}$);

vv = volume (L)

Como o peso molecular do NaCl é de 58,44 gramas por mol , obtém-se o seguinte cálculo:

$$m = \mu \cdot pm \cdot v$$

$$m = 0,1 \times 58,44 \times 0,1$$

$$m = 0,58g$$

A solução foi realizada em um balão volumétrico de 100mL inicialmente ambientado com água destilada. Este procedimento é utilizado para remover as impurezas que podem conter dentro do balão, prejudicando os resultados, deixando apenas a água destilada o qual será utilizada durante o preparo. Posteriormente; com auxílio de um funil; foi adicionado 0,58g de NaCl no balão, o qual é completado com água destilada até chegar ao menisco. Após a solução preparada, a mesma foi colocada dentro de pequenas vasilhas de vidros com tampa; também ambientados; para a utilização.

3.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de infravermelho

Através dos dados obtidos será analisado o índice de carbonila, relativo às espécies oxidadas. Está é uma das formas de se medir o aumento de oxidação da celulose, o qual foi obtido pela integração da área da banda centrada na faixa de 1750 – 1700 cm⁻¹ de espectros normalizados (HAJJI, 2015). O índice de cristalinidade foi outro aspecto avaliado, este determina o teor cristalino da celulose e que geralmente diminui com o envelhecimento acelerado sendo obtido pela razão da altura das bandas centradas em 1315 e 1337 cm⁻¹ de espectros normalizados (HAJJI, 2015). Ambos os índices foram obtidos pelo software Win Bomem Easy.

3.2.3. Iluminância

O sensor do luxímetro foi colocado dentro da caixa; bem ao meio; em contato com a base de forma que fique estavel, com o sensor voltado para cima. A caixa deve ser levemente fechada (com cuidado para nao danificar o cordão do equipamento) para produzir o efeito de iluminancia equivalente a normalidade do experimento, sendo que, com a caixa aberta, ha uma “perda” deste valor. Posteriormente o equipamento é ligado e esperado que o valor gerado em seu leitor se estabilize. Este esperimento foi realizado diariamente. A marca do equipamento utilizado é Instrutemp do modelo ITLD-300, o qual possui precisão de +/- 5 digitos, de acordo com o seu manual.

3.2.4 UltraVioleta.

A metodologia utilizada para mensurar os valores de emissão de UV, é a mesma da iluminancia, pois a estrutura do equipamento é parecida. Este procedimento também foi realizado diariamente. No interior e no meio da caixa, o sensor de leitor UV foi colocado. Para não danificar o equimpamento a tampa da caixa foi levemente fechada. Adiante o equipamento é ligado e esperado que o valor gerado em seu leitor se estabilize.O Medidor de Ultra-Violeta é do modelo ICEL UV-400. De acordo com as especificações do produto, o aparelho lê espectros entre 290nm-390nm, possuindo a precisão de 2 digitos.

3.2.5. Colorimetria – parâmetro de cor l*a*b

Para avaliar as diferenças cromáticas produzidas durante o período de envelhecimento e, assim, comparar os efeitos da deterioração gerada de cada fonte luminosa utilizada foram realizados duas vezes: antes do experimento (padrão) e após o experimento.

3.2.6. Medição de Temperatura e Umidade

Sendo levado este aspecto em consideração, foi instalado um aparelho HOBOwere U14-001 LCD Oneset, em cada uma das caixas, programados para computar os dados de meia-em-meia hora. Estes dados obtidos foram analisados e plotados em um gráfico psicrométrico onde relacionam: temperatura de bulbo úmido e seco, umidade específica, umidade relativa, entalpia e volume específico. Além disso será realizado gráficos mostrando a média 0:30h de cada lâmpada. Ou seja será realizado uma média aritmética a cada meia hora dos dados coletados, os quais serão igualmente plotados em um gráfico. Este tipo de gráfico auxilia no entendimento da variação das variáveis (temperatura e umidade relativa) em relação a hora.

4. RESULTADOS

4.1. Teste de pH

Tabela 5 – Valores médios de pH de papel de trapo, em função do tempo, para cada lâmpada exposta e valor de D pH (inicial menos o final).

DIAS	VALORES DE pH POR LÂMPADA		
	LED	FLUORESCENTE	HALOGÊNEA
0	6,0	6,0	6,0
7	6,0	6,0	6,0
14	6,0	6,0	6,0
28	6,0	6,0	6,0
35	6,0	6,0	5,7
42	6,0	6,0	5,7
49	6,0	6,0	5,4
56	6,0	5,6	5,4
63	6,0	5,6	5,4
Δ pH	0,0	0,4	0,6

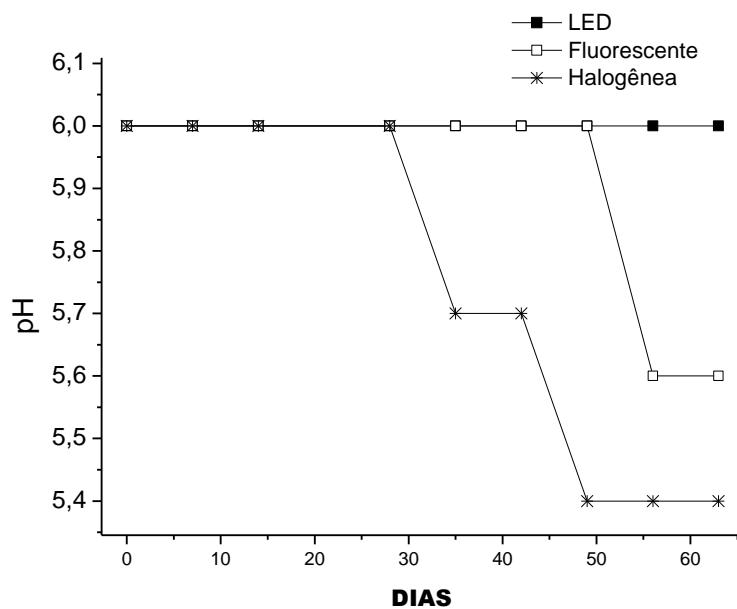


Figura 18 – Diagrama da variação de pH em função dos dias de exposição para cada lâmpada estudada em papel de trapo.

Tabela 6 – Valores médios de pH de papel madeira, em função do tempo, para cada lâmpada exposta.

DIAS	VALORES DE pH POR LÂMPADA		
	LED	FLUORESCENTE	HALOGÊNEA
0	5,0	5,0	5,0
7	5,0	5,0	5,0
14	5,0	5,0	5,0
28	5,0	5,0	5,0
35	5,0	5,0	4,5
42	5,0	5,0	4,5
49	5,0	5,0	4,5
56	5,0	4,8	4,5
63	4,8	4,5	4,5
Δ pH	0,2	0,5	0,5

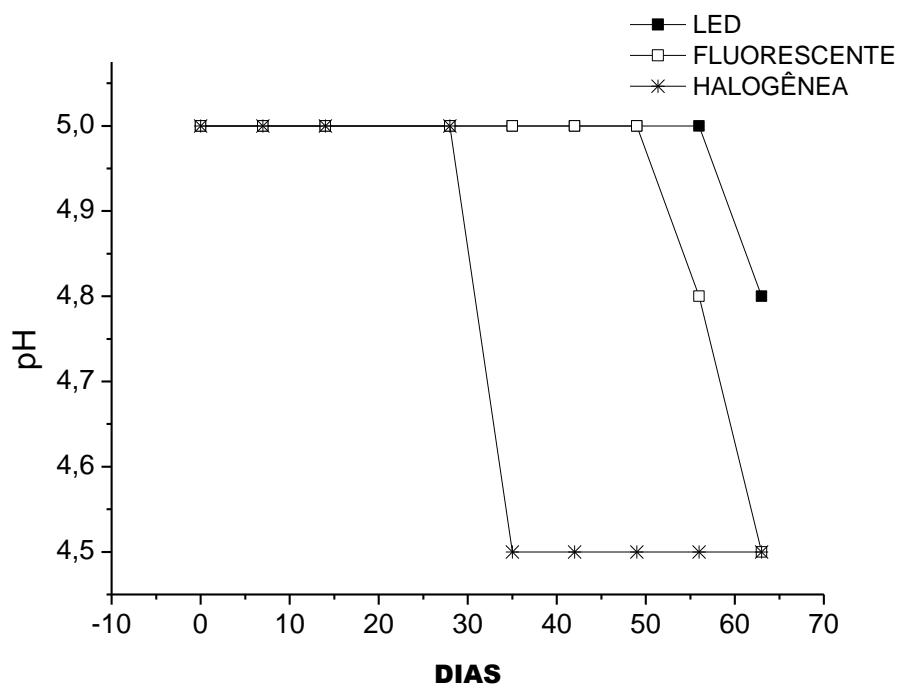


Figura 19 – Diagrama da variação de pH em função dos dias de exposição para cada lâmpada estudada em papel de madeira.

4.2. Espectroscopia de Fluorescência de infravermelho

GRÁFICO 1 – Comparaçāo do índice de Carbonila no papel de trapo.

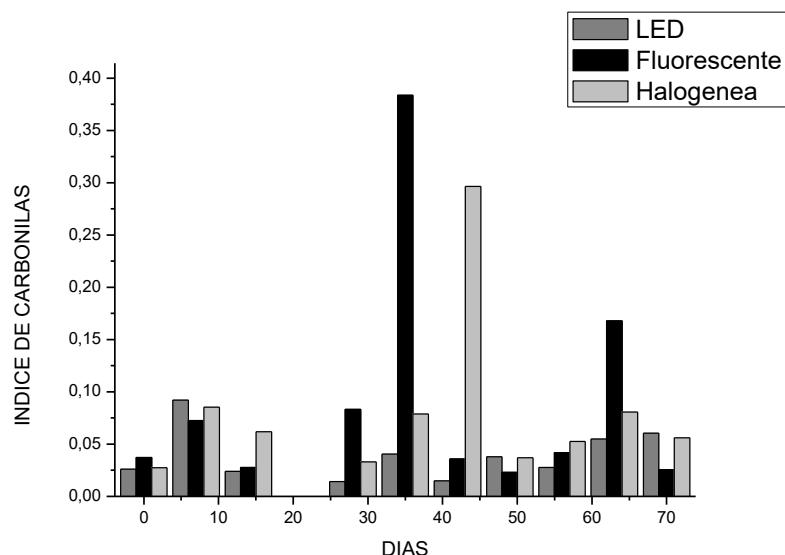


GRÁFICO 2 – Comparaçāo do índice de carbonila no papel de madeira.

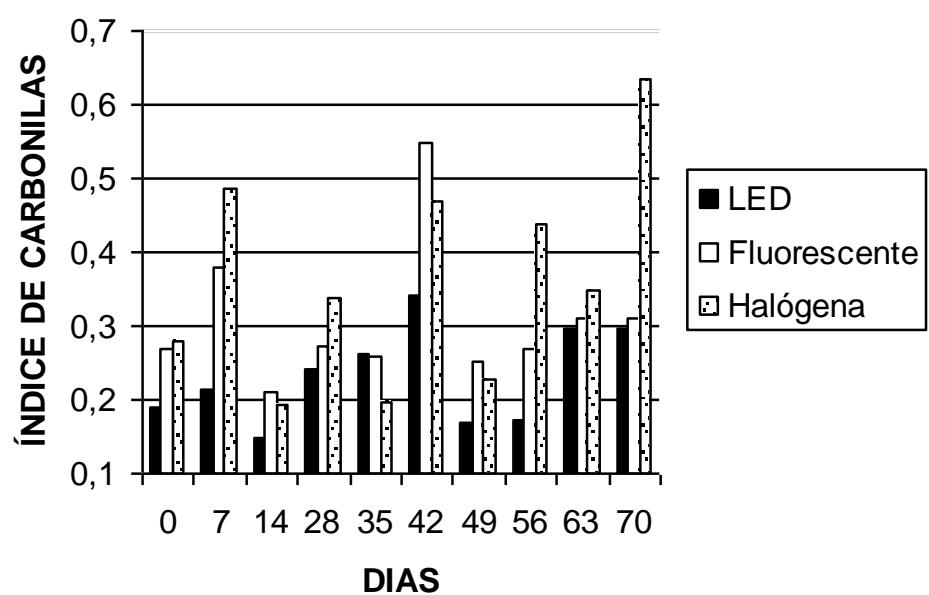


GRÁFICO 3 – Comparação do índice de cristalinidade dos papeis de trapo.

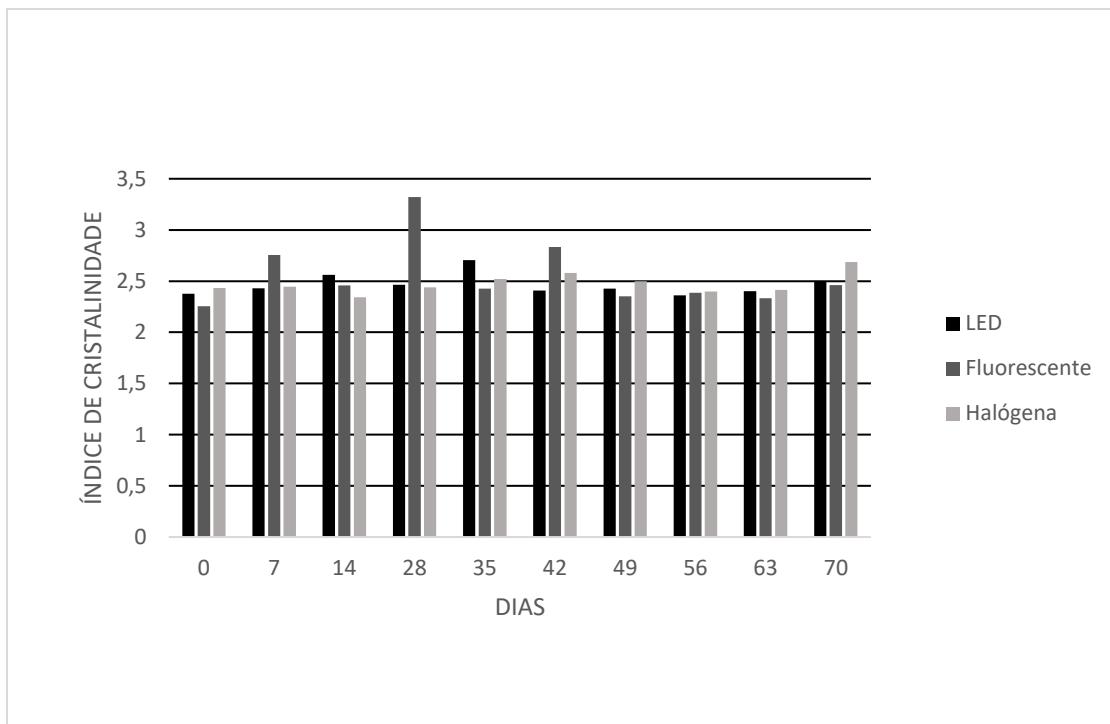
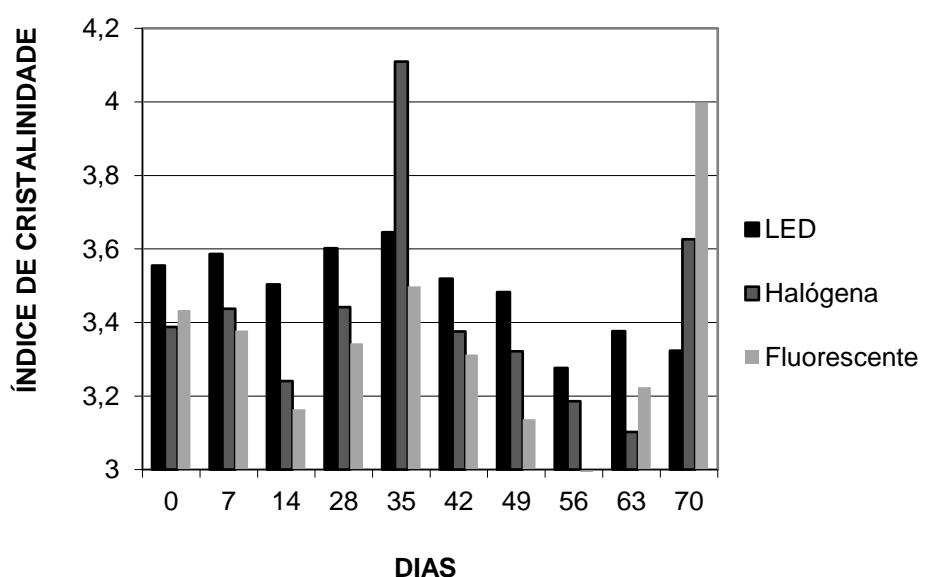
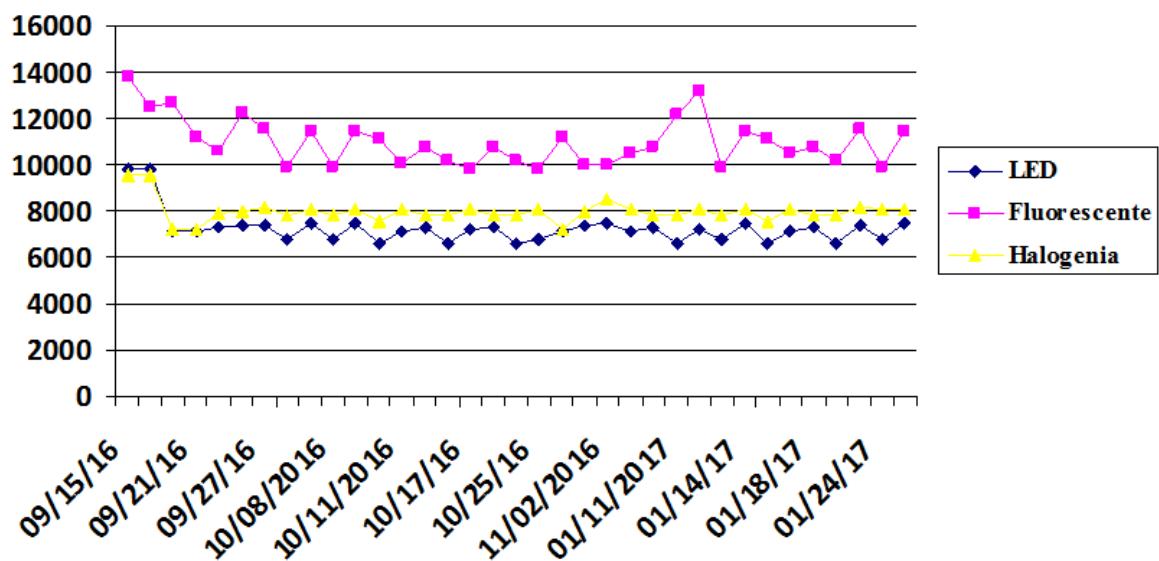


GRÁFICO 4 – Comparação do índice de cristalinidade dos papeis de madeira.



4.3. Iluminância

GRAFICO 5 – Relação da Iluminancia (Lux) emitida pelas lampadas



4.4 Ultra violeta

TABELA 7 – Emissão de UV-400 entre 290nm-390nm

LÂMPADAS	EMISSÃO mW/cm ²
LED	0,010
FLUORESCENTE	0,020
HALÓGENA	0,264

4.5. Colorimetria – parâmetro de cor l*a*b

TABELA 8 – Parâmetros de cor L*A*B papel de trapo

Amostras	Medida Inicial			Medida Final			Δ			Δ
	L	A	B	L	A	B	L	A	B	
1*	86,6	-1,7	11,6	95,5	-0,3	2,5	-8,9	-1,4	9,1	12,81
2**	85	-1,7	11,9	63,5	-2,7	6,6	21,5	1	5,3	22,17
3***	86,7	-1,2	12,3	87,1	-2,3	8,0	-0,4	1,1	4,3	4,46

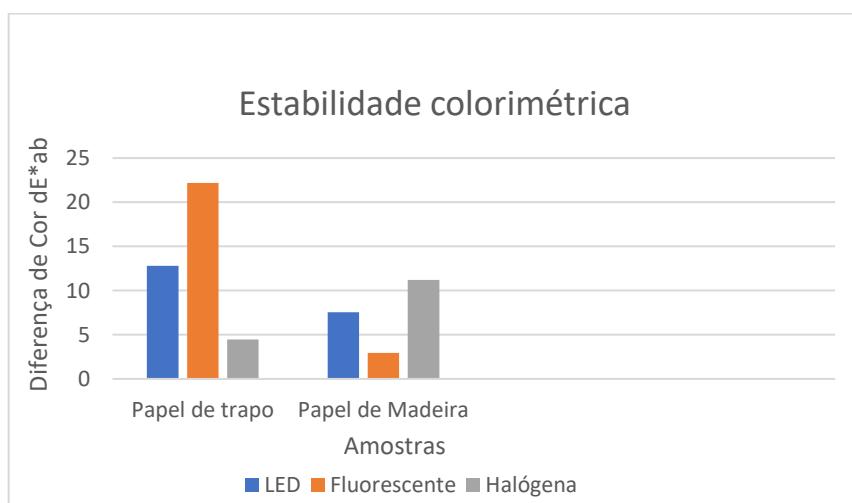
Onde: * refere-se a lâmpada de LED; ** lâmpada fluorescente; *** halógenas

TABELA 9 – Parâmetros de cor L*A*B papel de madeira

Amostras	Medida Inicial			Medida Final			Δ			Δ
	L	A	B	L	A	B	L	A	B	
1*	1*	76,7	7,1	70,6	5,6	20	6,1	1,5	4,2	7,56
2**	2**	74,1	6,9	76,2	5,9	21,5	-2,1	1	1,8	2,94
3***	3***	78,5	7,8	69,3	9,5	30,6	9,2	-1,7	-6,2	11,22

Onde: * refere-se a lâmpada de LED; ** lâmpada fluorescente; *** de halogênio

GRAFICO 6- Estabilidade colorimétrica - a influência do envelhecimento acelerado A diferença de cor ΔE^* (CIE, Lab) dos papeis de madeira e trapo antes e depois do envelhecimento



4.6. Temperatura e Umidade

GRÁFICO 7 – Relação entre a temperatura e umidade referente a lâmpada fluorescente

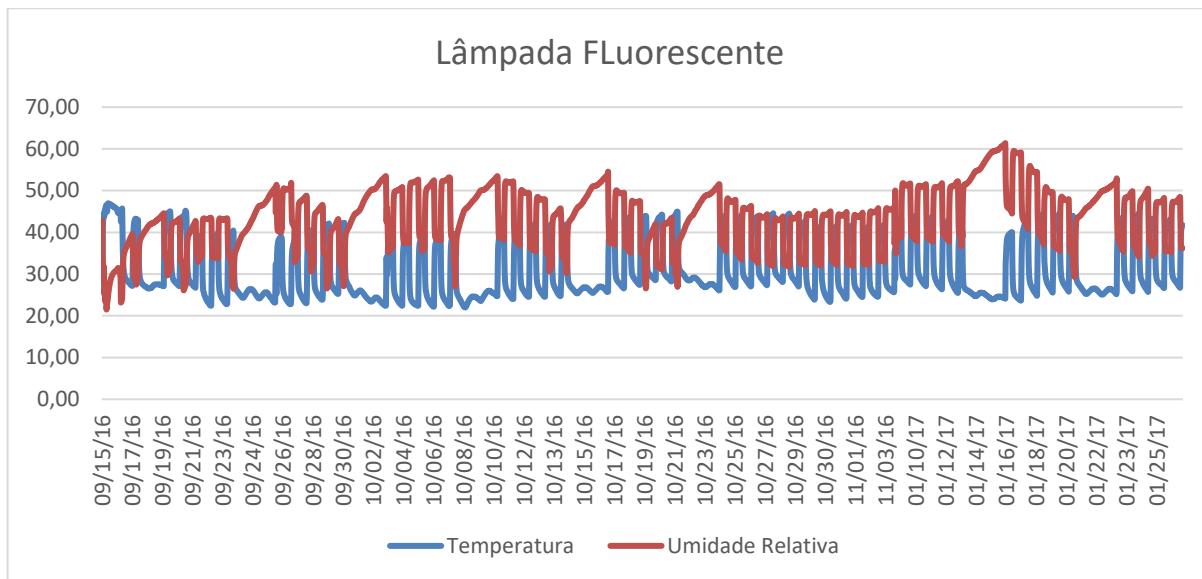


GRÁFICO 8 – Média meia-hora: relação entre a temperatura e umidade referente a lâmpada fluorescente

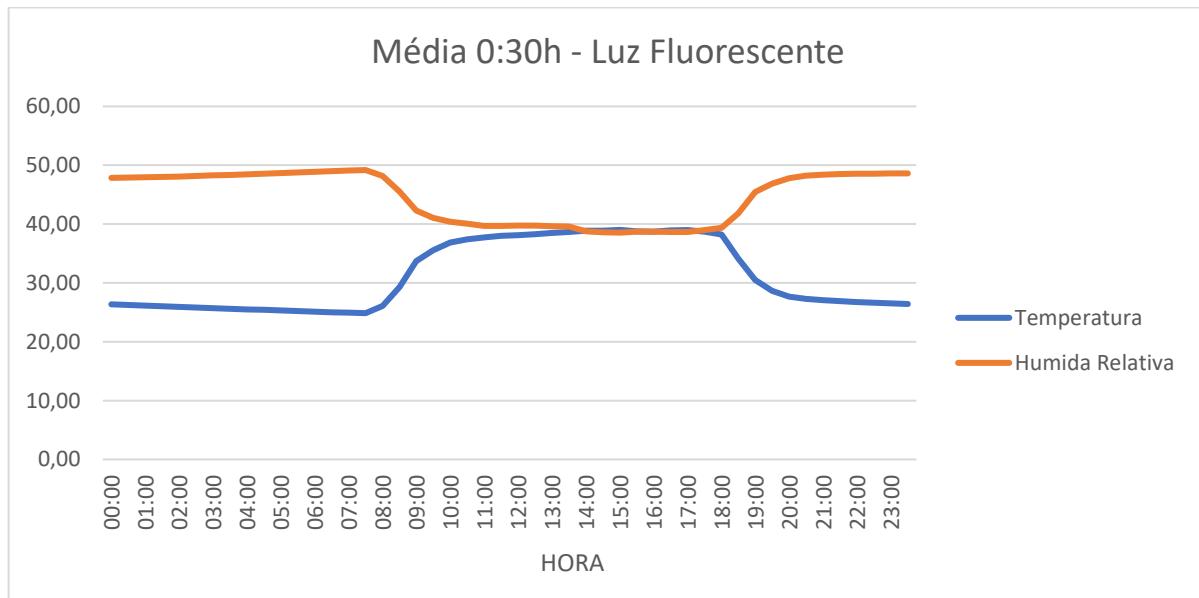


GRÁFICO 9 – Relação entre a temperatura e umidade referente a lâmpada LED.

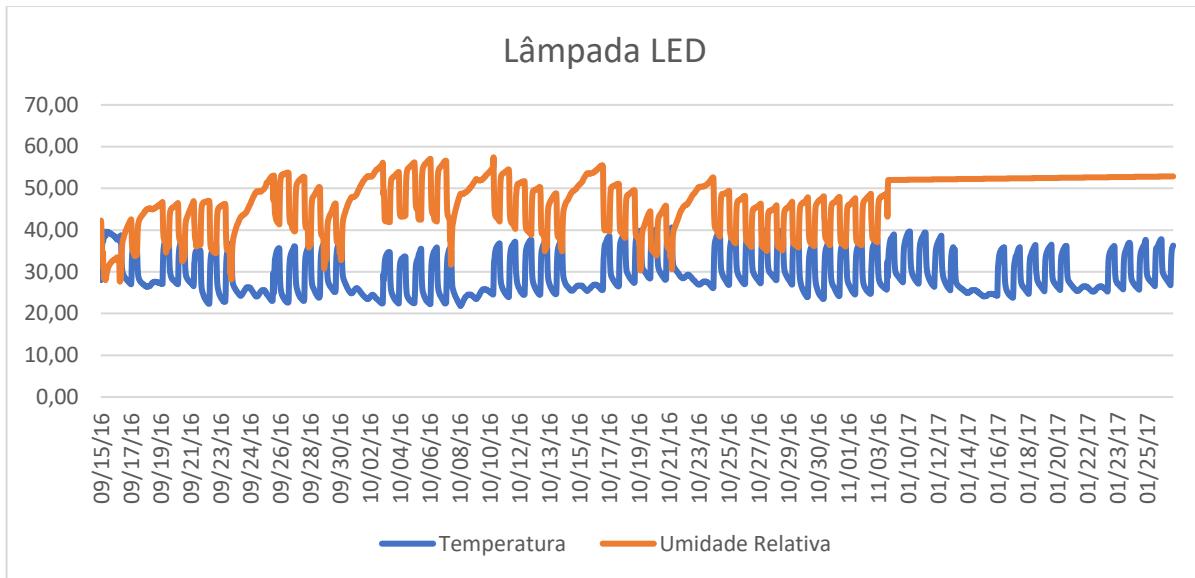


GRÁFICO 10 – Média meia-hora: relação entre a temperatura e umidade referente a lâmpada LED.

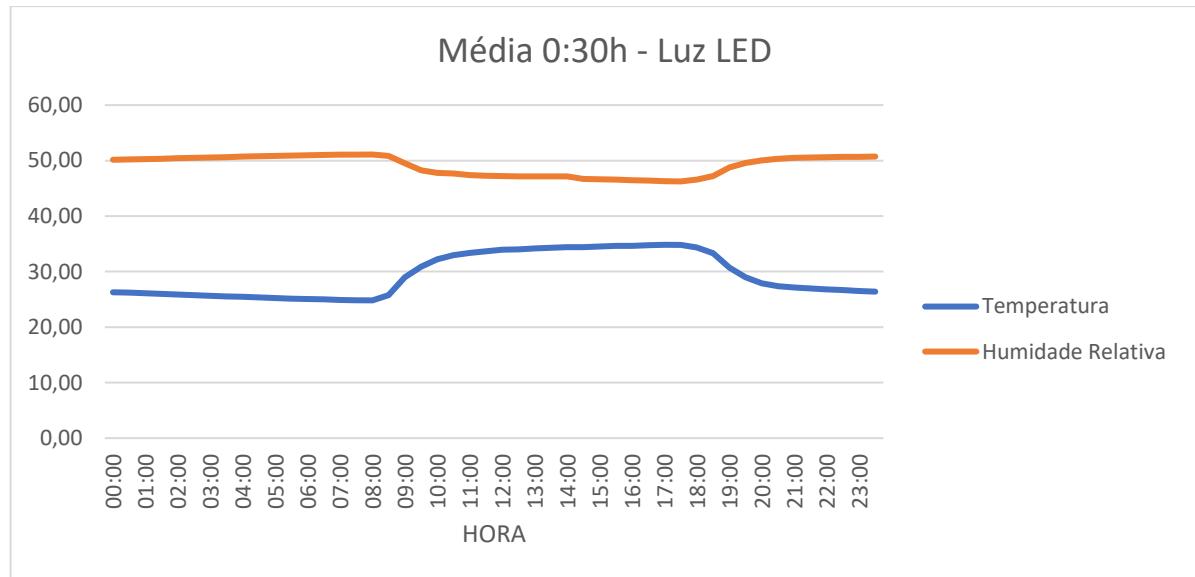


GRÁFICO 11 – Relação da Temperatura entre as lâmpadas: fluorescente e LED

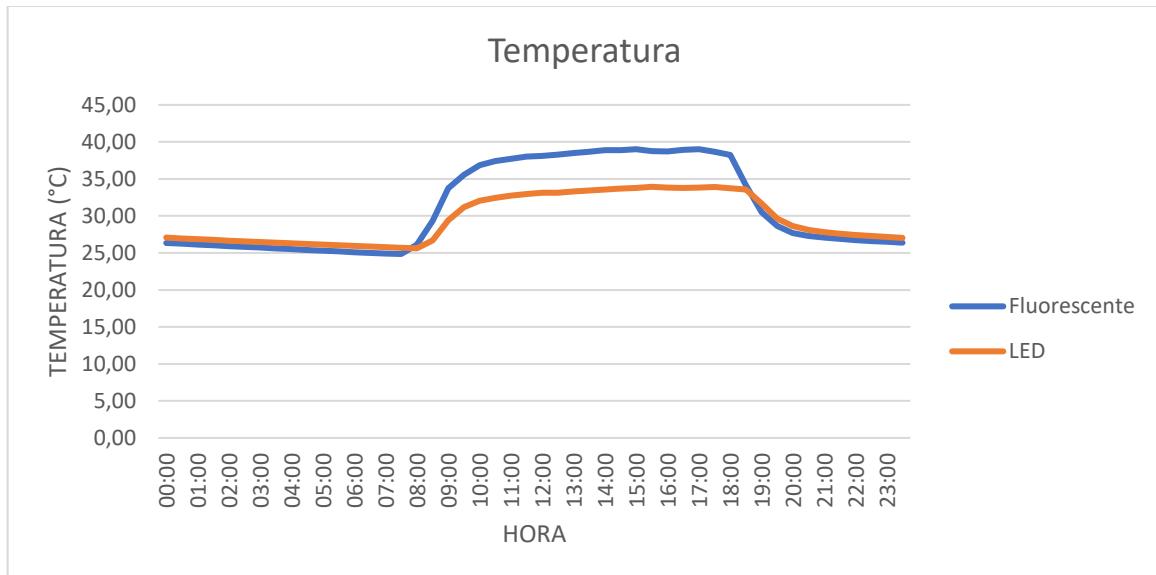


GRÁFICO 12 – Relação da Umidade Relativa entre as lâmpadas: fluorescente e LED

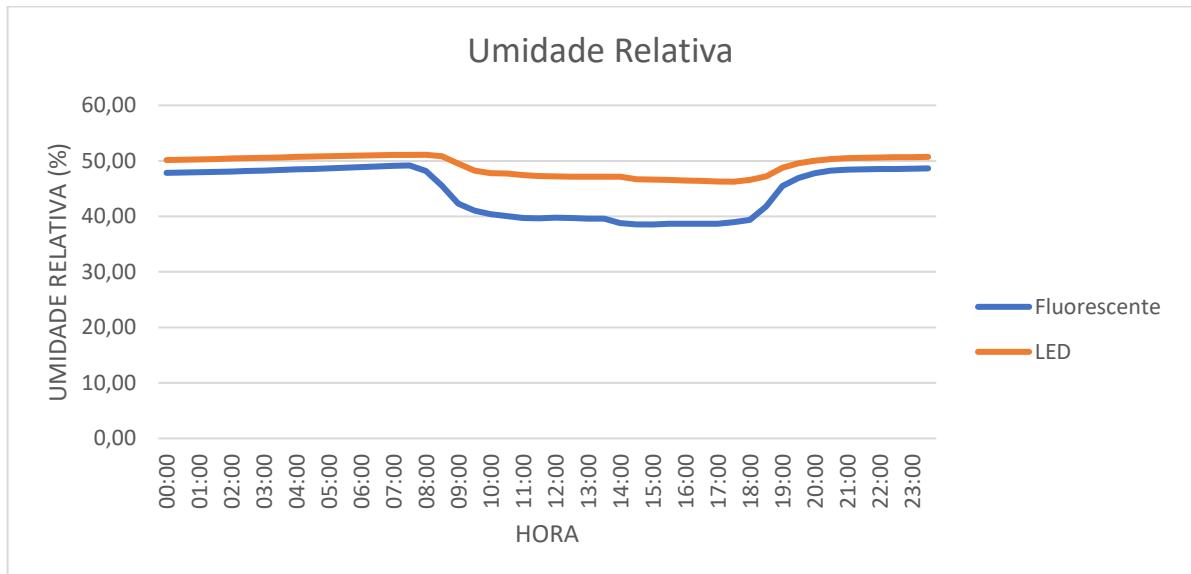


GRÁFICO 13 – Carta psicrométrica. Lâmpada fluorescente e LED.

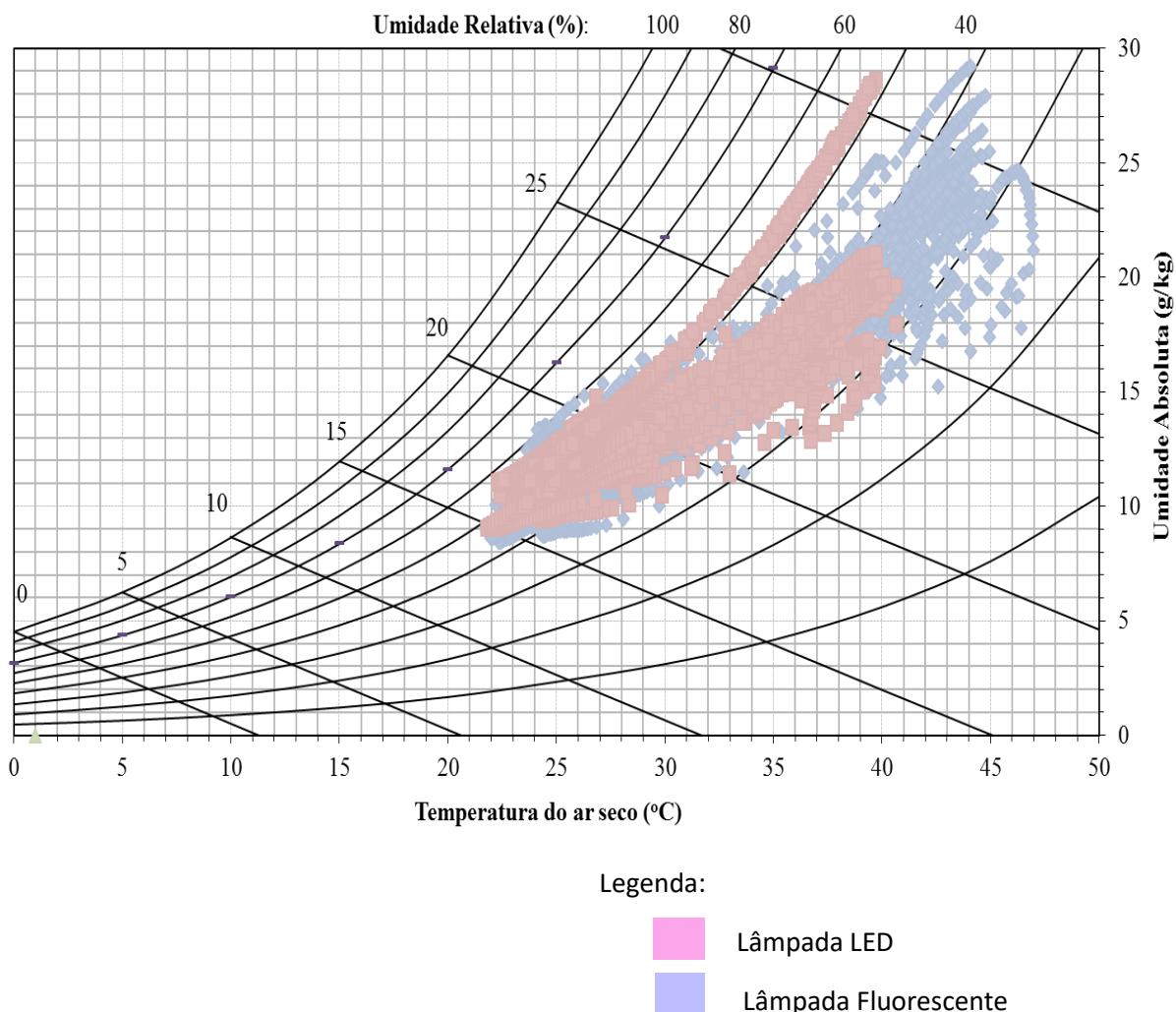
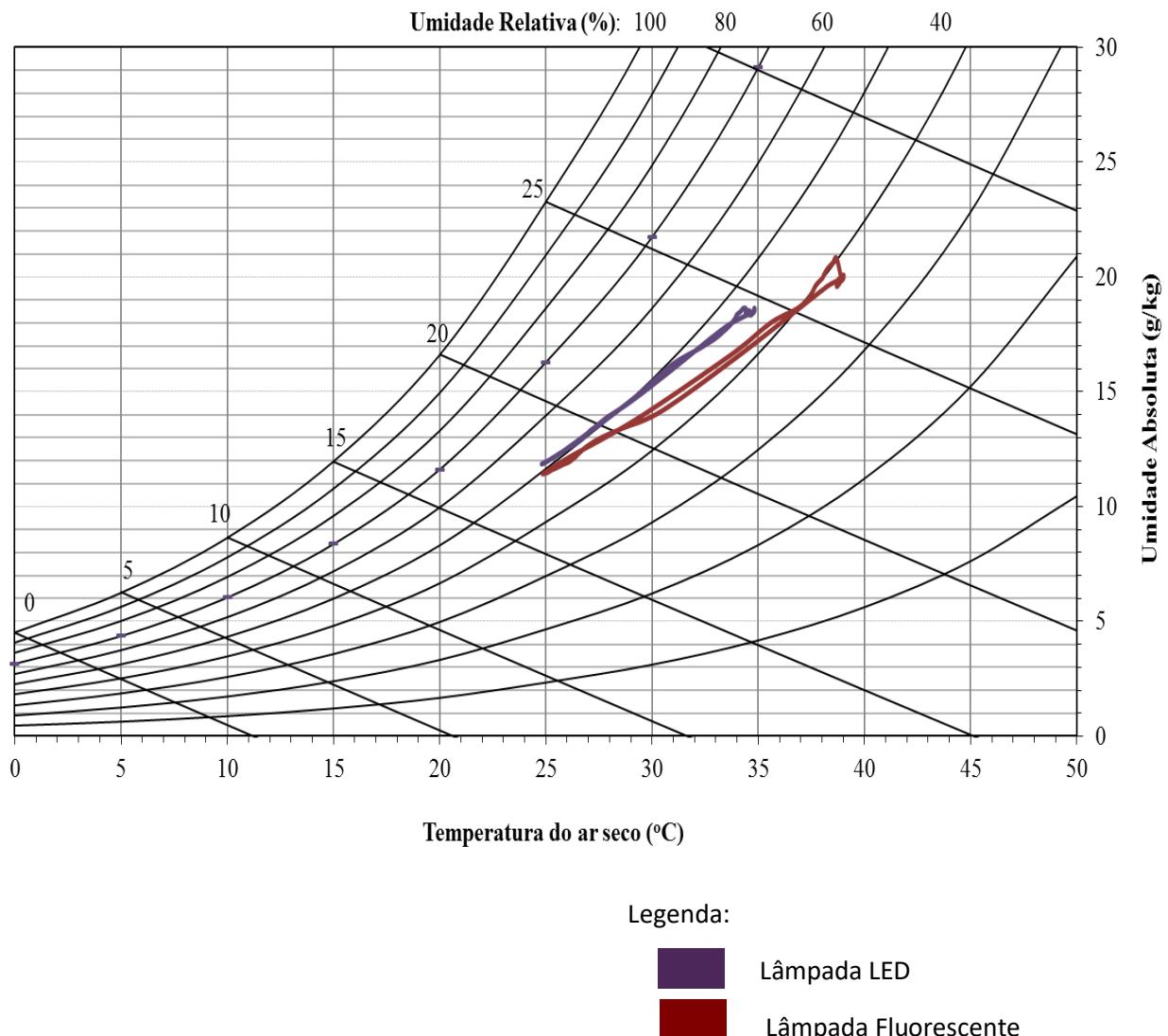


GRÁFICO 14 – Carta psicrométrica. Média meia-hora lâmpada fluorescente e LED.



5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como já discutido no item 3.1 as lâmpadas das caixas de envelhecimento estavam programadas para ligar todos os dias as 8:00h e desliga-lo as 18:00. Por isso, os dados obtidos pelos data loggers são perceptíveis; através dos gráficos realizados; uma variação de temperatura e umidade relativa, entretanto precisa-se de equipamentos mais sofisticados para avaliar que os valores obtidos nestes equipamentos não obtiveram uma interferência do meio externo.

Analizando estes dados, percebemos que há uma similaridade entre o comportamento entre as caixas, onde há momentos em que a temperatura e umidade relativa estão mais afastados e outros estão mais próximos, devido ao modelo do gráfico utilizado percebemos que há momentos em que há uma sobreposição entre os valores obtidos. São nestes momentos, contudo, em que as lâmpadas estão ligadas, estes aspectos ficam mais perceptíveis dos gráficos 8 e 10. O qual para sua realização foi feito uma média aritmética a cada 0:30 minutos dos dados captados, dando uma ideia geral do comportamento destas variáveis em ambas as lâmpadas. Ao comparar, separadamente estes fatores (temperatura e umidade relativa) gerada no ambiente interno das caixas percebemos que a lâmpada fluorescente (máxima obtida +/- 40°C) emitiu mais calor em relação a lâmpada de LED (máxima captada de 35°C). Entretanto, a temperatura e umidade, tendem a ser inversamente proporcionais, por isso a umidade relativa do ambiente na LED é maior do que na lâmpada fluorescente (47% e 39% respectivamente). Os gráficos 13 e 14 contudo, representam a disposição dos valores obtidos sobre a carta psicrométrica. Percebemos, contudo, que a lâmpada fluorescente dispersou seus valores em uma área maior do gráfico do que a LED. Este aspecto permite-nos supor que a lâmpada fluorescente possuiu maior variação das suas variáveis (temperatura e umidade).

Devido a emissão de infravermelho das lâmpadas halógenas, o calor interno gerado pelas mesmas foi tão alto; chegando a 90°C e 10% de umidade relativa; que não foi possível deixar o equipamento de medição dentro das caixas de envelhecimento, com o risco de danificá-lo. Por isso, acompanhar o seu comportamento da mesma forma das outras foi impossibilitado. Entretanto, é possível supor que com a temperatura extremamente alta e a umidade bem baixa, ocorrendo uma variação bem maior entre as lâmpadas quando ligadas e desligadas.

Outro fator monitorado foi emissão de ultravioleta, percebemos que o maior valor registrado é da lâmpada halógena (tabela 4). Como explicado anteriormente, esta tipologia de lâmpada pode emitir nesta faixa do espectro devido ao seu filamento de tungstênio. Tanto a lâmpada de LED quanto a fluorescente estão emitindo uma faixa de UV muito pequena. Contudo, enquanto a primeira, de acordo com a bibliografia estudada, emite uma faixa contínua dentro do espectro de luz visível podendo emitir apenas uma pequena faixa do ultravioleta, a lâmpada fluorescente possui picos em sua faixa de emissão (figura 13). A faixa do UV vai de 380 nm a 1 nm e o equipamento lê cerca de 290nm-390nm. Danos ao papel pela fluorescente podem ser atribuídos ao calor que ela emite maior que a da LED. Entretanto o equipamento utilizado não lê índices de UV abaixo dos valores apresentados. Ha um equipamento correto para realizar estas medições é muito antigo e pouco utilizado, e por isso, antes da sua utilização precisa calibrado não conduzindo com o tempo de realização deste projeto.

Em relação às medidas de pH, observou-se uma relação entre a alta emissão de UV pelas lâmpadas de halogenio e a mudança de pH. Entre os valores de pH dos papeis que estiveram sob os efeitos das lâmpadas, o LED obteve menor índice de alteração, tendo dados iniciais da diminuição de pH apenas na última coleta de dados. Em contrapartida, as amostras que estavam dentro da caixa com a lâmpada halógena relataram uma mudança em seu pH na quinta semana de envelhecimento. Já os papéis sob a lâmpada fluorescente obtiveram mudança durante a 8^a semana de envelhecimento. Podemos sugerir, contudo, que o calor, variação da temperatura, humidade, e raios UV podem ter ajudado que os valores de pH das lâmpadas halógenas permanecessem baixos. Comparando com os dados acima obtidos, percebemos que os papeis de trapo obtiveram menor variação de pH em comparação com os papeis de madeira. Com isso percebemos que o papel de trapo se caracteriza cada vez mais em ser um material mais estável.

Nos ensaios de infravermelho, procurou-se avaliar alterações estruturais da celulose. Durante a sua oxidação, a ligação O-H do grupo C – OH é quebrada, forçando este grupo a mudar para carbonila C=O. Por isso, para avaliar a deterioração das amostras através da espectroscopia de fluorescência de infravermelho é necessário avaliar o aumento da área das bandas as quais indicam a formação de grupos carbonilas. Estas bandas são encontradas entre ás áreas de 1760-1700 cm⁻¹ (HAJJI, 2015). Os gráficos 1 e 2 demostram a tendência de sua formação durante a realização deste trabalho. Ambos os gráficos mostram que não há um padrão regular, porém

observa-se que o teor de carbonilas tende a aumentar mais na halógena, seguida da fluorescente e LED nos papeis de madeira. Este aumento gradativo é melhor evidenciado após 42 dias. Já nos papeis de trapo, não observa-se uma variação significativa, ocorrendo na ordem de grandeza de centésimos do índice de carbonilas. Os gráficos 3 e 4 mostram a tendência da cristalinidade das amostras ($1337\text{-}1315\text{ cm}^{-1}$) que geralmente diminui com o envelhecimento acelerado (HAJJI, 2015). Como nos gráficos anteriores, estes também não apresentam uma regularidade, e seguem o mesmo padrão de resultados. Observa-se que a cristalinidade tende a diminuir mais na halógena, seguida da fluorescente e LED entre os pais de fibra de madeira. Entretanto, nos papéis de trapo a variação de valores não foi significativa. A maior resistência às alterações do papel de trapo pode ser atribuída aos seus maiores valores de pH que contribuem menos para a formação de espécies de hidroxicelulose, mais instáveis termodinamicamente e, por isso, mais suscetíveis aos agentes de deterioração.

Realizando os cálculos referentes ao espaço de cor CIELAB, percebemos que todas as amostras obtiveram um índice de mudança cromática considerável. Entre os papeis de trapo, quem obteve menor índice de mudança foi a halogenia, seguida pelas lâmpadas de LED e Fluorescente respectivamente. Já entre os papeis de pasta de madeira o índice de menor valor foi primeiro fluorescente seguido da LED e halogenia. A luminância pode ter sido um fator que ajudou a lâmpada fluorescente obter maior variação cromática entre as amostras de papel de trapo. Nas amostras de papel de madeira o calor gerado pela lâmpada halógena pode ter desencadeado a formação de grupos cromóforos, obtendo uma diferença considerável entre as outras amostras.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demostram que de maneira diferenciada, as lâmpadas utilizadas causaram degradação em todas as amostras estudadas. Entretanto, as interrupções do processo de deterioração por alguns períodos mostraram uma característica interessante desse material. Nas bibliografias estudadas, há sempre um questionamento sobre o processo de envelhecimento acelerado. Tanto por incidir de forma muito agressiva ao material (utilizando luz ultravioleta, por exemplo), quanto por não representar fielmente um espaço de guarda ou exposição, com todas as variáveis que este meio possui.

Discute-se muito os efeitos de degradação das lâmpadas fluorescentes devido à sua emissão de UV. Entretanto, ao decorrer deste trabalho, vimos que este índice é bastante inferior ao da lâmpada halógena. Esta última, além do alto índice de emissão de UV, emite também raios infravermelhos, os quais esquentam consideravelmente o ambiente, provocando degradação no material. Há poucas pesquisas na área de conservação/restauração sobre os efeitos das lampadas de LED. Nas poucas bibliografias existentes, é discutido que as mesmas não causam muitos danos ao material. Entretanto, analizando os dados obtidos pelos parâmetros de cor L*A*B* e formação de carbonilas, percebemos que há alterações mensuráveis. Em ambas as análises foram percebidas alterações significativas. Enquanto no papel de trapo houve uma alteração maior na sua cor, o papel de madeira, sob a luz LED, apresentou uma tendência de formação de carbonila maior do que as outras fontes de luz. Entretanto, mais pesquisas nesta área são necessárias. Por fim, a luz de LED foi a menos agressiva, porém não deixa de apresentar riscos.

Uma hipótese para a falta de regularidade entre os resultados do IV seria que os materiais constituintes do papel estavam em processo de deterioração. Entretanto, devido à interrupção das análises à noite e nos finais de semana, a formação de ligações duplas foi interrompida e diminuída. Esta reação torna-se mais explícita após a quinta semana na qual, por problemas institucionais; o envelhecimento teve que ser interrompido por um tempo de cerca de 2 meses, e o resultado posterior a esta interrupção mostra-se consideravelmente baixa. Em linhas gerais, a reação de deterioração de um grupo de moléculas depende da sua energia média e se esta é maior que a energia de ativação da reação. Fornecer e retirar a energia do sistema, na forma de luz e calor como em nosso experimento, pode alterar a cinética da reação, ou seja, em um

momento as moléculas possuem energia suficiente para a deterioração, em outro momento não. Produtos de deterioração favorecidos pela cinética da reação, nessa variação de fornecimento de energia, podem ser convertidos em espécies mais estáveis termodinamicamente que não são, necessariamente, as espécies oxidadas favorecidas pela cinética. Esta proposta explicaria a irregularidade nos índices de carbonila e cristalinidade, entretanto, mais análises seriam necessárias para confirmá-la.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AREA.M.C and Cheradame.H. Paper aging and degradation: recente findigns nd reasearch methodes. 2011.

BROKERHOF.W.Agnes. Analyse Light,UV&IR. Agosto 2011.

BROWN; LEMAY and BURSTEN. Química: A ciência central. São Paulo: Pearson, 9^a edição, 2005.

CAMACHO, Clara (Coord.). Plano de Conservação Preventiva: Bases orientadoras, normas e procedimentos. Lisboa: Instituto dos Museus e da Conservação Palácio Nacional da Ajuda, 2007. Disponível em: <<https://formacaompr.files.wordpress.com/2010/02/imc-plano-de-conservacao-preventiva.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

CIE, Control f Damage to Museum Objects by optical radiation. Publicado por Commission Internationale de L'eclairage, 2004.

DAMIANI, Furio; TATSCH, Peter Jurgin. Medidas para Caracterização e Análise de Materiais. Universidade Estadual de Campinas, 2000.

FIGUEIREDO JUNIOR, João Cura D'Arts. Química aplicada à conservação e restauração. Belo Horizonte: São Jerônimo, 2012

Grau-Bové et al. The effect of particulate matter on paper Degradation. Springer Open, 2016.

ICOM-CC. Terminologia para definir a Conservação do Patrimônio Cultural Tangível. Tradução ao português da XV^a resolução da Conferencia Trianual, Nova Delhi, 22-26 de setembro de 2008. Boletim eletrônico ABRACOR nº1, junho de 2010.

LATIFA, HAJJI et al. Artificial aging paper to assess long-term effects of conservative treatment. Monitoring by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). Microchemical Journal. Disponível em 19 October 2015.

LEÃO. Alexandre Cruz. Restauração Cromática Digital de Fotografias em Filme a partir da cartela Kodak Q-13 - Estudo de caso do acervo do Projeto Portinari. Escola de Belas Artes. UFMG (2011).

LUCIEN FEBVRE; HANRI-JEAN MARTIN. O aparecimento do Livro. 1992

MICHALSKI. S. **The Lighting Decision**. Canadian Conservation Institute Canada 1997.

MICHALSKI. S. **Temperatura Incorrecta**. Canadian Conservation Institute; Canada, ICCROM 2009.

MICHALSKI. S. **Humedad Relativa Incorrecta**. Canadian Conservation Institute; Canada, ICCROM 2009.

MICHALSKI. S. **Guidlines for Humidity and Temperature in Canadian Archives**. Technical Bulletin n° 23. Canada, 2000.

MICHALSKI. S. **The Ideal Climate, Risk Management, the ASHRAE Chapter, Proofed Fluctuations, and Toward a Full Risk Analysis Model**, Abril 2007, Tenerife, Espanha.

MICHALSK, S. **Luz visible, radiación Ultravioleta e Infrarroja**. Canadian Conservation Institute ICCROM 2009.

Minolta Sensing Americas, Inc, **Entendendo o Espaço de Cor L*a*b***. Disponível em: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/> Acessado em 3 de out de 2016.

MONROY, Manuel Martin. **Manual de La Iluminacion**. 2006

OLIVEIRA, Leonardo Barreto. **Fontes artificiais de luz: Aferição da emissão de radiação ultravioleta como base para sua correta utilização no interior de monumentos tombados e museus**. Escola de Belas Artes. UFMG (2013).

PATKUS. B.L. **Protection from Light Damage Preservation**. Walpole, MA 2007.

PORCK, Henk J. **Rate of Paper Degradation**: The predictive Value of Artificial Aging Tests. European Commission on Preservation and Access, Amterdam, 2000.

SOUZA, Luiz Antônio Cruz; FRONER, Yacy-Ara. **Reconhecimento de materiais que compõem acervos**. Belo Horizonte: LACICOR, EBA, UFMG, 2008. Série: Tópicos em conservação preventiva; 4. Disponível em: <<http://www.lacicor.org/demu/pdf/caderno4.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

Schaeffer, Terry, T. **Effects of Light on Materials in Collections: Data on PHotoflash and Related Sources**. Getty Conservation Institute. 2001.

STRLIC, Martya; KOLAR, Jana. **Evaluating and Enhancing paper Stability – needs recent trends**. 2002.

STRLIC, Martya; KOLAR, Jana. **Ageing and Stabilisation of Paper**. National and University Library. Ljubljana, Slovenia. 2005.

Strlič et al. **Damage function for historic paper. Part I: Fitness for use**. Chemistry Central. 2015

TSE, Season. **Guidelines for PH Measurement in Conservation**, Technical Bulletin 28. Canadian Conservation Institute, Ottawa, 2007.

VIÉNOT, Françoëse; CORON, Guillaume; LAVÉDRINE, Bertrand. **LED's as a Toll to Enhance faded colours of museums artefacts**. Maio, 2011.

VICTOR M. Palacios P. **Manual de Iluminación e Instalaciones Eléctricas em Recintos Religiosos**. INAH. Disponível em: <<http://conservacion.inah.gob.mx/publicaciones/wp-content/uploads/2015/10/cncpcmanualdeiluminacion.pdf>> acessado em 20 de set 09 de 2016.

WEINTRAUB, Steven. Art Preservation Services, Inc. **Comments regarding LEDs and the risk to light sensitive materials**. The Green Task Force, American Institute for Conservation, April 28, 2010.