

Dispersão Ultra-sónica no Tratamento de Obras em Papel

Ultrasonic Misting in the Treatment of Works of Art on Paper

João Paulo Dias
joaodias@netcabo.pt

Resumo

Foi utilizada dispersão ultra-sónica de uma solução de hidróxido de cálcio e de uma solução de boroidreto de sódio num desenho a grafite sobre papel, da autoria de Guilherme Camarinha. Deste modo, conseguiu-se proceder à lavagem, atenuar manchas de *foxing* e planificar o desenho sem interferir com uma inscrição a tinta permanente, colocada pelo artista no canto inferior direito do desenho. Dada a falta de bibliografia existente a respeito do método, são discutidas algumas questões práticas relacionadas com o tratamento de obras em suporte de papel através da dispersão ultra-sónica.

Palavras-chave

Papel; Tratamento; Dispersão ultra-sónica; Boroidreto de sódio; Conservação.

Abstract

A solution of calcium hydroxide and sodium borohydride was applied using an ultrasonic misting device to a graphite drawing from the artist Guilherme Camarinha. This process allowed the drawing to be washed, reduce its foxing stains and planar distortions without interfering with a fountain pen inscription written by the author in the bottom righthand corner. As there is not much literature regarding this procedure, some practical questions related to the use of ultrasonic dispersions in the treatment of paper are discussed herein.

Keywords

Paper; Treatment; Ultrasonic Misting; Sodium Borohydride; Conservation.

■ Introdução

Na conservação de documentos gráficos e da generalidade das obras de arte sobre papel as intervenções cingem-se normalmente ao suporte, uma vez que em grande parte das situações é a degradação da celulose que põe em causa a estabilidade dos objectos. Por outro lado, estas intervenções sobre o suporte em papel são vulgarmente limitadas ou inviabilizadas pela sua incompatibilidade com a componente pictórica. A remoção da descoloração, causada pela oxidação da celulose ou pela presença de outros compostos cromóforos, torna-se problemática quando a componente pictórica é sensível a tratamentos aquosos ou quando a utilização de determinados reagentes (solventes, quelantes, branqueadores, etc.) origina alterações da componente pictórica que põem em causa a conservação e o valor cultural do objecto.

Intervir localizadamente, apenas na área danificada, parece ser uma boa solução, quer para contornar eventuais incompatibilidades entre a solução aplicada e a componente pictórica, quer para atender à falta de coesão de alguns suportes. No entanto, quando se utilizam tratamentos aquosos sobre o papel em áreas restritas, deparamo-nos frequentemente com o problema da migração da solução e o aparecimento de linhas de maré. Além de fazer com que muitos tratamentos sejam inviabilizados, este facto obriga a que por vezes os objectos sejam sujeitos a intervenções em toda a sua superfície, quando o problema se circunscreve a uma área bem delimitada.

A utilização de ultra-sons para dispersar soluções sobre o objecto a tratar permite delimitar a área de aplicação, não humedecendo suficientemente o suporte para que se verifiquem migrações laterais de substâncias e consequente formação de linhas de maré. Apesar de ter sido inicialmente desenvolvido, por Stefan Michalski, para a consolidação de camadas pictóricas pulverulentas, este método foi posteriormente adaptado à remoção de manchas pontuais com resultados satisfatórios [1].

Experiências recentes demonstraram a relevância da utilização de dispersão ultra-sónica na intervenção sobre manchas, em têxteis e em telas de pintura. Jean Vuori utilizou este método para eliminar migrações de tinta sobre tela crua, após o encharcamento acidental de uma pintura [2]. Noutro caso, o branqueamento localizado numa tela de Henri Matisse foi efectuado com soluções

de boroidreto de sódio, com concentrações entre 0,1 e 0,7% (P/V), ficando assim demonstrado que o branqueamento por dispersão ultra-sónica pode ser eficaz mesmo que se utilizem concentrações relativamente reduzidas [3]. Carol Dignard descreveu vários casos de utilização de ultra-sons para dispersar soluções diversas sobre objectos culturais de várias tipologias. Apesar de na maior parte destes casos terem sido utilizados adesivos para consolidar camadas pictóricas pulverulentas ou suportes com problemas de coesão, foi relatado um caso de utilização de dispersão ultra-sónica na remoção de uma mancha de um desenho a carvão sobre papel [1]. Apesar de vários conservadores-restauradores, tanto na América do Norte como na Europa, terem vindo, desde então, a utilizar este método em suportes têxteis e em papel, permitindo o confronto com novos problemas e abordagens, a bibliografia é quase inexistente.

A montagem de um sistema de nebulização é relativamente simples e económica: coloca-se a solução a aplicar numa garrafa e esta sobre o oscilador de um humidificador ultra-sónico; a ligação da garrafa a um compressor faz com que a solução dispersa pelos ultra-sons seja impelida através de um tubo até ao objecto em que se pretende intervir.

Neste artigo é apresentada uma aplicação desse método que envolveu a utilização de soluções de hidróxido de cálcio e de boroidreto de sódio e teve como objectivo minorar a presença de *foxing* num desenho a grafite sobre papel. Foi realizada no Instituto Português de Conservação e Restaurom, em 2002. Dada a escassez da bibliografia, julga-se que poderá ser muito útil a divulgação deste caso que, provavelmente, corresponde à primeira utilização do método em Portugal.

■ A obra intervencionada

A obra que foi objecto de tratamento representa uma “Alegoria às Festas de Nossa Senhora de Viana do Castelo” (Fig. 1). Está assinada por Guilherme Camarinha no canto inferior direito, local onde também se encontra uma dedicatória, a tinta permanente de cor castanha, com data de 1991. Trata-se de um desenho a grafite, sobre papel velino feito a partir de pasta de madeira branqueada, que terá sido o debuxo para uma



Fig. 1 "Alegoria às Festas de Nossa Senhora de Viana do Castelo" de Guilherme Camarinha.

tapeçaria. O papel apresenta uma superfície lisa e lustrosa, tendo sido provavelmente calandrado.

O papel encontrava-se ondulado e com alguns vincos sobretudo segundo a direcção vertical. Apresentava amarelecimento e *foxing* em toda a sua superfície, que se intensificava junto à periferia do *passepapout* em que se encontrava montado. Este aparecimento preferencial da descoloração junto à interface do suporte com o *passepapout* geralmente resulta de esta área ser sujeita a maiores variações de temperatura e de humidade, o que acelera os processos de oxidação [4]. As descolorações pontuais, de cor castanha e forma arredondada, apresentavam dimensões muito variáveis, mas que não ultrapassavam os 0,5 cm de diâmetro (Fig. 2). Através de luz transmitida, verificou-se que há maior opacidade nas áreas



Fig. 2 Aspecto inicial da descoloração ou foxing (canto superior direito).

de mancha, com intensificação da periferia para o centro. O exame da superfície com radiação ultravioleta revelou menor fluorescência na área de mancha.

A grafite apresentava boa adesão ao suporte. No entanto, testes pontuais de solubilidade demonstraram que a tinta utilizada na dedicatória não poderia ser sujeita a lavagens por humedificação e, muito menos, por imersão.

Intervenção sobre a descoloração

Foram utilizados um humidificador ultra-sónico e um compressor para dispersar uma solução de hidróxido de cálcio e uma solução de boroidreto de sódio sobre as áreas correspondentes à descoloração. Inicialmente foi aplicada a solução de hidróxido de cálcio, a pH 9, mas sem quaisquer resultados práticos no que diz respeito à eliminação da descoloração. Posteriormente foi utilizada a solução de boroidreto de sódio em etanol (1,5% P/V), também na forma de aerossol, que atenuou visivelmente o problema.

O tratamento foi efectuado sobre uma mesa de sucção revestida por uma película de Mylar[®], com excepção de uma área de cerca de 10 cm por 5 cm destinada à intervenção. Entre a superfície da mesa de sucção, revestida por Mylar[®], e o objecto foi colocada uma folha de papel mata-borrão, principalmente para evitar eventuais deformações causadas pela sucção.

Após a utilização do boroidreto de sódio o objecto foi sujeito a nova lavagem com água, através de dispersão ultra-sónica, utilizando o compressor apenas na periferia da assinatura do autor. Esta fase não foi sujeita a cuidados tão específicos uma vez que as intervenções anteriores haviam reduzido substancialmente o risco de aparecimento de linhas de maré.

Resultados e discussão

Conseguiu-se atenuar o efeito do *foxing* e julga-se ter contribuído para a estabilidade química do papel. Além disso, as deformações físicas foram inesperadamente eliminadas, durante o tratamento, devido à sucção e à ligeira humedificação do papel pelas soluções aplicadas, na forma de aerossóis.

A intervenção, que incidiu sobre uma área de 62,2 cm por 44,5 cm, demorou cerca de 30 horas, contabilizando o tempo investido na preparação de todo o sistema.

Além destes resultados, o trabalho realizado permitiu acumular algum conhecimento sobre alguns dos parâmetros que podem influenciar a eficácia desta técnica. Essa informação pode ser útil para outros conservadores e, por isso, são apresentadas de seguida algumas observações a esse respeito.

A figura 3 mostra um esquema da montagem utilizada. O humidificador ultra-sónico (Fig.3-1) deve ter o reservatório completamente cheio de água e o oscilador deve estar regulado para o máximo. Por exemplo, com uma solução consolidante de gelatina em água a 0,5% (P/V) só dessa forma se conseguiu a dispersão [5]. No entanto, verificou-se a dispersão da solução com uma solução de borodreto de sódio em etanol a 1,5% (P/V) mesmo sem o oscilador ser usado no máximo.

A garrafa (Fig.3-4) contendo a solução pode ser fixa sobre o oscilador (Fig.3-2) do humidificador ultra-sónico

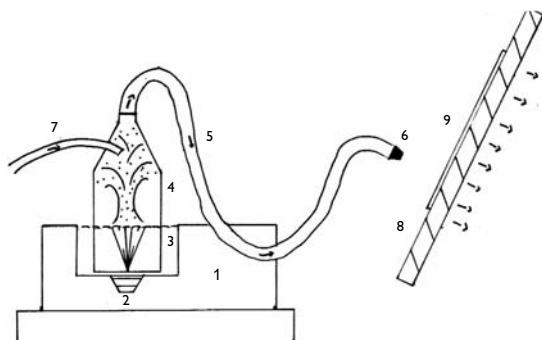


Fig. 3 Sistema de dispersão usado no presente trabalho, baseado no sistema criado por Stefan Michalski [6]. 1-Humidificador ultra-sónico com a campânula retirada; 2-Oscilador; 3-Reservatório de água; 4-Garrafa de polietileno; 5- Tubo que conduz a dispersão até ao objecto; 6-Bocal; 7-Tubo ligado a um compressor; 8-Mesa de sucção; 9-Objecto.

com um suporte de laboratório. Deve ser de polietileno ou de outro material que permita a passagem dos ultra-sons. Materiais como vidro ou plásticos demasiado densos dificultam ou impedem a sua propagação [6].

No caso presente não se verificaram deformações na garrafa ao longo da intervenção; no entanto é possível

que ocorram, dificultando a dispersão da solução [1]. A solução do interior da garrafa deve estar nivelada com a água do reservatório do humidificador ultra-sónico (Fig.3-3). Com efeito, verificou-se que não ocorria dispersão quando o nível da solução era superior ao nível da água do reservatório. Por outro lado, quando ocorria a situação inversa verificava-se dispersão, mas dessa forma não se pode garantir que se mantêm mais ou menos constantes as condições de nebulização. De qualquer forma, torna-se difícil assegurar essa regularidade pois o aquecimento da solução durante o tratamento provavelmente altera a viscosidade desta e, consequentemente, a dispersão.

O compressor, segundo Michalski, deve ter uma capacidade mínima de 200ml/h [6]. A compressão da solução pode ser controlada, para níveis inferiores, através do tubo (Fig.3-7) que conduz o ar para a garrafa, variando o seu comprimento ou ligando-o a uma válvula. Evidentemente, não deve haver fugas nessa ligação.

A montagem do tubo (Fig.3-5) e do bocal (Fig.3-6), que irá conduzir a dispersão para o objecto tem grande influência no resultado final do tratamento. Se o tubo for demasiado comprido a dispersão é drasticamente reduzida devido à coalescência das gotículas durante o seu percurso [6]; e se for muito curto aumenta o risco de molhar a superfície do objecto, além de reduzir a sua versatilidade. No presente caso foi utilizado um tubo de PVC com cerca de 1 metro.

Durante a sua utilização, a parte mais baixa do tubo deve estar sempre a um nível inferior ao do bocal, que por sua vez deve estar perpendicular ao objecto e não muito próximo da sua superfície. Estas medidas destinam-se a obter melhores resultados sem molhar o objecto e são aperfeiçoadas com a execução de testes preliminares e com a prática do método.

A coalescência de gotículas também se pode verificar no encaixe entre o bocal e o tubo, pelo que este não deve ter desníveis, e deve-se proceder à sua secagem periódica durante o tratamento. Caso se utilizem solventes orgânicos, é essencial verificar se estes podem danificar o tubo.

O tamanho das gotículas dispersas através de ultra-sons geralmente varia entre 1 e 10 μm [6]. Porém, depende da frequência e da intensidade dos ultra-sons e da pressão que o compressor exerce no interior da garrafa. Deste modo, sistemas ou montagens diferentes podem

originar significativa variação da dimensão das gotículas. A natureza da solução é também um factor a ter em conta, sucedendo que nalguns casos são exigidas condições específicas para a sua dispersão [7].

A utilização de uma mesa de sucção permite evitar humedecer demasiado o papel e favorece a penetração da solução nas fibras; no entanto, pode arrastar sujidade, em suspensão no ar, para a peça com resultados indesejáveis e imediatamente perceptíveis [8]. Porém, existem várias formas de minimizar este problema. Em primeiro lugar, a sala deve estar o mais limpa possível, como qualquer local onde é feita a conservação de obras em papel. No entanto, isto não é suficiente. Caso a mesa de sucção possua uma redoma podem ser colocados filtros nas aberturas, tendo vários conservadores-restauradores utilizado filtros de carburadores usados na indústria automóvel [8]. Aumentar a área de sucção, diminuindo simultaneamente a pressão, e deixando as áreas junto às margens do suporte a tratar sem qualquer membrana pode ser uma solução eficaz e económica. A instalação de uma unidade de filtragem na sala de trabalho pode ser outra solução eficaz, ainda que com custos muito mais elevados. No presente caso, apesar de ter sido utilizada sucção, não se verificaram quaisquer problemas relacionados com a deposição ou penetração de partículas em suspensão no ar na superfície do papel. No entanto, é importante referir que esta observação foi feita apenas recorrendo à comparação com a documentação fotográfica, obtida durante o diagnóstico, com as limitações inerentes.

A sucção é também utilizada para evitar a migração lateral de substâncias durante o tratamento. Durante a intervenção verificou-se, de facto, esta eficácia, mas observou-se também que nalgumas zonas o branqueamento ocorria no verso com maior intensidade do que à frente. Esta desigualdade foi muito facilmente detectada através de observação com radiação ultravioleta. Na realidade, o branqueamento através de dispersão ultra-sónica é apontado como muito mais intenso do que o branqueamento obtido por imersão devido à maior penetração da solução no papel e à possibilidade de ao longo do percurso, perpendicular ao objecto, a solução tornar-se mais concentrada [3]. Admite-se, portanto, que no presente caso poderia ter sido benéfico o uso de uma solução de boroidreto de sódio com concentração inferior à utilizada.

Independentemente de a obra ser ou não sujeita a sucção, é importante que a superfície em que assenta o objecto se encontre separada do sistema de nebulização, inclinada e a um nível mais elevado do que o humidificador ultra-sónico [1]. Deste modo protege-se a obra da fonte de ultra-sons e evita-se que gotas de maior dimensão, resultantes da coalescência das gotículas da dispersão, se precipitem sobre o objecto.

Finalmente, deve notar-se que os interruptores que permitem desligar o sistema devem estar próximos de quem executa a intervenção, principalmente o que permite interromper a sucção. Deste modo pode-se ter um controlo mais eficiente sobre alterações inesperadas que possam ocorrer durante a intervenção. Já foram referidos os riscos de deformação que, por um lado, diminuem quando se mantém o suporte seco através da sucção imediata da solução aplicada, mas, por outro lado, aumentam devido a eventuais marcas causadas por relevos ou depressões existentes na superfície de sucção.

A utilização de boroidreto de sódio (NaBH_4) na intervenção aqui descrita proporcionou resultados satisfatórios. Trata-se de um agente redutor que permite reverter grupos oxidados nas cadeias de celulose, que muitas vezes são responsáveis pela presença de descolorações no papel. A sua escolha deveu-se aos resultados positivos obtidos em experiências anteriores, nomeadamente experiências efectuadas no Instituto Português de Conservação e Restauro, não publicadas, e ao facto de vários estudos mostrarem que a sua utilização proporciona várias vantagens em relação a outras substâncias. Com efeito, existem outros boroidretos disponíveis no mercado, mas o boroidreto de sódio é o mais frequentemente utilizado em conservação em virtude da sua maior eficácia na remoção de manchas em papel, nomeadamente na remoção de *foxing* [9]. Helen Burgess demonstrou que o papel tratado com boroidreto de tetraetilamónio [$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBH}_4$], após envelhecimento acelerado, apresentava grau de polimerização ligeiramente superior ao papel tratado com boroidreto de sódio. Ambos os tratamentos, no entanto, apresentavam resultados mais satisfatórios do que os obtidos por desacidificação, com hidrogenocarbonato de magnésio [$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$], ou simples lavagem, mas o boroidreto de sódio permite maior eficácia na remoção de descolorações [10].

Noutros estudos foi mostrado o interesse dos boroidretos na conservação de materiais celulósicos, pois à recuperação estética permitiu aliar melhorias do ponto de vista da conservação [11, 12, 13]. Com efeito, além do branqueamento causado pela acção redutora do hidrogénio, formam-se boratos de celulose, que geralmente são estáveis, incolores e bacteriostáticos [9]. No entanto, também apresenta problemas devido à sua alcalinidade. É o que se passa com os papéis frágeis, com sensibilidade alcalina – apesar de ser vantajosa a sua utilização em papéis robustos por fornecer uma reserva alcalina. Tintas de impressão, a grande maioria dos pigmentos, a tinta ferrogálica e as emulsões proteicas são igualmente sensíveis à acção do boroidreto de sódio.

A lavagem após a aplicação de boroidreto de sódio é de extrema importância. Permite evitar o branqueamento excessivo do suporte, já que a redução prossegue durante horas [9], e remover produtos solúveis que por reoxidação podem causar o reaparecimento de manchas se permanecerem no suporte. Uma vez que o boroidreto de sódio, em princípio, provoca um aumento da alcalinidade do papel, a eficácia da lavagem pode ser verificada através de medições de pH [9].

No presente estudo, o boroidreto de sódio foi utilizado em etanol. Pretendeu-se, desta forma conseguir uma mais fácil dispersão, uma penetração mais eficaz no suporte e uma secagem mais rápida no caso do papel ser acidentalmente molhado.

Deve notar-se que a intervenção realizada pode não ser considerada um tratamento de conservação, atendendo a que, mais do que estabilizar o material, pretende eliminar ou atenuar alterações cromáticas. De facto, muitas vezes a eliminação de manchas não significa a estabilização do objecto; porém, a presença de descoloração pode afectar seriamente o seu valor artístico, o que é especialmente relevante na conservação de arte contemporânea, em que o valor artístico geralmente não se submete ao eventual valor documental ou histórico dos objectos. Além disso, é preciso ter presente que os branqueamentos pontuais podem agravar os problemas de leitura das peças, devido ao envelhecimento heterogéneo do papel, em vez de os solucionar [14]. A dispersão ultra-sónica, ao impedir a migração de soluções para áreas que não se pretende intervir, pode minimizar estes problemas.

■ Conclusão

Apesar de ter sido dispendido muito tempo na montagem do equipamento e na dispersão das soluções utilizadas no tratamento, os resultados obtidos na obra tratada parecem ser satisfatórios. O controlo da quantidade de solução aplicada e a possibilidade de delimitar, com precisão, as áreas do papel a tratar permite considerar a utilização deste método em intervenções futuras.

No entanto, há outras abordagens que são válidas e podem ser mais ajustadas a determinadas situações. O recurso à imersão ou a utilização de borrifadores, trinchas ou aerógrafos, ainda que envolvam algumas limitações, nalguns casos podem apresentar mais vantagens do que a dispersão ultra-sónica.

Nota: Apesar de por facilidade terem sido utilizadas as designações *humidificador ultra-sónico* e *câmara de humificação*, vulgares nos catálogos de equipamento, na realidade estas terminologias são imprecisas, visto que não envolvem vapor, mas sim uma dispersão coloidal de partículas de água (ou solução) no ar [7, 8].

■ Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus agradecimentos a Joana Campelo e a Francisca Figueira, da Divisão de Conservação de Papel do Instituto Português de Conservação e Restauro, pela imprescindível colaboração na montagem do sistema de dispersão ultra-sónica e no processo de diagnóstico.

■ Material

Compressor - Charles Austen Pumps. DA7C

Humidificador ultrassónico - CLE. MK3

Mesa de Sucção – Museum Services Corporation

■ Referências

- 1 Dignard, C.; Douglas, R., Guild, S.; Maheux, A.; McWilliams, W., 'Ultrasonic Misting. Part 2, Treatment Applications', *Journal of the American Institute for Conservation*, **36**(2) (1997) 127-141.
- 2 Hartin, D. D.; Tse, S.; Vuori, J., 'A Collaborative Treatment: Reducing Water Stains on a Silkscreen on Linen', in *ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial Meeting* (1999) 293-298.

- 3 Vuori, J.; Hartin D. D.; Tse, S.; Maheux, A.; Ruggles, A., 'Local Stain Removal from 'Oceanie, la mer' by Henri Matisse: The Development of a Reducing Bleach Technique using a Suction Disk, Ultrasonic Mister, and Airbrush', in *North American Textile Conservation Conference (2000)* 164–175.
- 4 de Graaff, J. H. H., 'Browning: Research into the Cause of Browning of Paper Mounted in Mats', in Verschoor, H.; Mosk, J., *Contributions of the Central Research Laboratory to the Field of Conservation and Restoration*, Central Research Laboratory, Amsterdam (1994) 21-42.
- 5 Dias, J. P., *Conservação de Uma Peça de Arte Popular Chinesa*, Relatório de Estágio, Universidade Nova de Lisboa (2002).
- 6 Michalski, S.; Dignard, C., 'Ultrasonic Misting. Part 1, Experiments on Appearance Change and Improvement in Bonding', *Journal of the American Institute for Conservation*, **36**(2) (1997) 109-126.
- 7 Chantrell, G., 'Therapeutic Applications of Nebulizers', *European Respiratory Review*, **10**(72) (2000) 199-202.
- 9 Weidner, M. K., 'Treatment of Water Sensitive and Friable Media Using Suction and Ultrasonic Mist', *Book & Paper Group annual*, **12** (1993) 75-84.
- 10 Banik G., *Scientific Principles Course – Paper and Related Materials*, Apontamentos de curso do ICCROM, Roma, (1996).
- 11 Burgess, H., 'The Stabilization of Cellulosic Fibres by Borohidride Derivates', in *ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial Meeting* (1990) 447-454.
- 12 Bicchieri, M.; Brusa, P., 'The Bleaching of Paper by Reduction With the Borane Tert-Butylamine Complex', *Restaurator*, **18**(1), (1997) 1-11.
- 13 Lehtaru, J.; Ilomets, T., 'Use of Chelating Agent EDTA with Thiosulfate and Sodium Borohydride in Bleaching Treatment', *Restaurator* **18**(1) (1997) 191-200.
- 14 Timar-Balázs, A.; Eastop, D., 'Oxidizing and Reducing Agents', in Timar-Balázs, A., *Chemical Principles of Textile Conservation*, Butterworth-Heineman, Oxford (1998) 225-235.
- 15 Dirda, M. P.; Paisley, L. H., 'Stain Reduction Discussion', *Book and Paper Group Annual*, **20** (2001) 52-53.
- 16 Owen, A., 'Conservation and Curatorial Changes to David Smith's Drawing "Untitled"', in Brown A.J.E, *Modern Woks – Modern Problems?*, The Institute of Paper Conservation, London (1994) 100-105.
- 17 Perkinson, R.L., 'Design and Construction of a Suction Table', *Journal of the American Institute for Conservation*, **20**(1) (1980) 36-40.