

Dióxido de carbono supercrítico: a arte da tecnologia na conservação da arte

Supercritical carbon dioxide: the art of technology in art conservation

Ana Aguiar-Ricardo

REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal
aar@dq.fct.unl.pt

Teresa Casimiro

REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal
teresa.casimiro@dq.fct.unl.pt

Micaela Sousa

Departamento de Conservação e Restauro e REQUIMTE/CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal
mmfs@fct.unl.pt

Maria João Melo

Departamento de Conservação e Restauro e REQUIMTE/CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal
mjm@dq.fct.unl.pt

Paula Maria Tomaz

Instituto Português de Conservação e Restauro, Rua das Janelas Verdes, nº 37, 1249-018 Lisboa, Portugal
ipcr@ipcr.pt

Resumo

Neste trabalho mostram-se algumas aplicações do dióxido de carbono, quer líquido quer supercrítico, na área da conservação e restauro. O CO₂ tem sido testado e aplicado em processos de conservação e restauro tais como limpeza, protecção e consolidação de uma grande variedade de materiais. Os resultados obtidos provaram que este novo solvente tem um grande potencial como solvente alternativo aos usados nos processos de conservação convencionais. Apresentam-se assim os resultados mais significativos na conservação e restauro de artefactos de madeira, papel, pedra, têxteis e bens etnográficos. O conjunto destes estudos evidencia bem o importante contributo que os processos tecnológicos utilizando CO₂, seja líquido ou supercrítico, terá na construção de um desenvolvimento sustentável da conservação do nosso património cultural.

Palavras-chave

Dióxido de carbono supercrítico; Limpeza de têxteis; Desacidificação do papel; Resíduos de pesticidas; Conservação de madeira; Química verde.

Abstract

Herein we present a survey of reported work covering specific applications of liquid and supercritical carbon dioxide (scCO₂) in art conservation. CO₂ has been tested and applied in a wide range of materials, as well as in various steps of a conservation / restoration operation, such as cleaning, protection and consolidation, and it has been demonstrated that CO₂ has a great potential in replacing current conventional conservation processes. In this paper we will present some of the main results published in literature, concerning CO₂ applications for the conservation and restoration of paper, wood, waterlogged, ethnographic materials, stone and textiles.

Keywords

Supercritical carbon dioxide, Textiles cleaning; Paper deacidification; Pesticide residues; Wood conservation; Green chemistry.

■ Introdução

O interesse em utilizar fluidos supercríticos, em particular, o CO₂ supercrítico (CO₂ sc) aumentou grandemente na última década. O CO₂ sc provou ser uma alternativa interessante aos solventes orgânicos convencionais na extracção de produtos naturais, em reacções químicas envolvendo reagentes gasosos, na produção de polímeros e na formação de partículas. Já há muitos anos que é utilizado na descafeinação do café mas foi no séc. XXI que apareceram as aplicações de maior envergadura: a Dupont substituiu o processo tradicional de produção de Teflon por um processo supercrítico e a Sabate USA está a construir em Espanha uma unidade para extrair com CO₂ sc os compostos químicos que existem na cortiça das rolhas, responsáveis pela deterioração de vinhos. Também o dióxido de carbono líquido, isto é, CO₂ que se encontra a pressões superiores à pressão de saturação mas abaixo da temperatura crítica (T < 31 °C), tem sido aplicado industrialmente por exemplo pela Hangers Cleaners e a Uniclean na limpeza a seco de roupa, por se conseguir que, nessas condições de pressão e temperatura, o CO₂ tenha um maior poder solvente.

O CO₂ é um fluido supercrítico acima da sua pressão (73 bar) e temperatura críticas (31 °C) [1]. Tecnicamente trata-se de um gás, ou seja, tem uma difusividade parecida à de um gás, mas mantém algumas propriedades características de um líquido, como a densidade, apresentando por isso um poder solvente apreciável com capacidade de dissolução de alguns sólidos. O CO₂ por ser um solvente limpo e inerte, está realmente muito bem posicionado na substituição dos solventes orgânicos tóxicos que se usam em vários processos tecnológicos. Outra característica aliciente do CO₂ é que no estado supercrítico o seu poder solvente pode ser controlado por pequenas variações de pressão, conseguindo-se assim controlar a sua selectividade. A sua maior utilização em diversas áreas contribuirá de uma forma significativa também para a diminuição dos solventes clorados que são usados em vários processos de limpeza. Contudo, a sua utilização não está mais alargada devido ao custo inerente da tecnologia a alta pressão e à ainda baixa exigência da legislação e controle ambiental. Na área da conservação e restauro de património histórico e cultural, a aplicação desta tecnologia torna-se mais atractiva dado o elevado valor dos artefactos em causa.

Este trabalho, não pretendendo ser um estudo exaustivo, faz um resumo do estado actual do desenvolvimento e aplicação do CO₂ em processos de conservação de diferentes materiais de valor patrimonial.

■ Aplicações do CO₂ na conservação e restauro de documentos gráficos

O papel de documentos e livros envelhecido ao longo dos anos tem de sofrer, muitas vezes, tratamentos de desacidificação e consolidação. O papel ao longo do tempo sofre reacções químicas que podem alterar as suas propriedades físicas e a sua aparência [2]. Muitos documentos históricos incluindo livros, manuscritos, arquivos, estampagens e pinturas em papel são afectados pela degradação ácida [3]. A formação de ácido leva à decomposição das fibras de celulose a qual é responsável pela diminuição da consistência do papel e sua consequente redução de propriedades físicas e químicas. Francais *et al.* [4] propuseram um processo de extracção supercrítica dos produtos de degradação do papel usando etanol como co-solvente. Este processo é seguido de um outro, de impregnação de carbonato de magnésio o qual reage com os iões ácidos originando hidróxidos e carbonatos, os quais constituem uma reserva alcalina que neutralizará futuros ácidos que se formem. O papel é então impregnado com agentes consolidantes tais como polímeros derivados da celulose e silicone. Dobrodszkaya *et al.* [5] estudaram o tratamento de papel, preparado em laboratório a partir de sulfitos de celulose, com CO₂ sc e misturas de CO₂ e agentes neutralizantes de forma a prolongar o tempo de armazenamento do papel sem ocorrer degradação. Estes autores verificaram que o tratamento com a tecnologia supercrítica diminuiu, em cerca de duas ordens de grandeza, o consumo de soluções orgânicas contendo os neutralizantes e o custo do processo global de tratamento do papel.

O CO₂ em condições supercríticas ou quase críticas também tem sido usado, com bastante sucesso, na eliminação de fungos e bactérias que existam em livros, documentos, têxteis e artefactos danificados por água [6]. Babain *et al.* demonstraram que os esporos de diferentes fungos encontrados habitualmente em papéis antigos mudam a sua morfologia e são parcialmente destruídos quando tratados com CO₂ sc [7]. A adição de uma

pequena percentagem de metanol como co-solvente leva à destruição total dos esporos. Assim concluíram que o tratamento de desacidificação do papel com uma solução alcoólica de metóxido de magnésio em CO₂ sc além de permitir um aumento de reserva alcalina no papel, permite também a desinfecção do papel de fungos.

■ ■ Aplicações do CO₂ na conservação e restauro de madeira

As obras de arte em madeira, devido à sua elevada higroscopicidade, quando expostas às flutuações de humidade e temperatura ao longo do tempo, podem sofrer danos e alterações das suas superfícies. No campo da conservação e restauro de madeira, a aplicação de fluidos supercríticos à secagem de material arqueológico que esteve submerso, tem-se mostrado muito promissora como alternativa aos métodos convencionais de secagem. Pode ser usado, também, para secar materiais delicados de origem arqueológica tais como madeira em diversos estágios de decomposição, cortiça, ossos e outros materiais sem ser preciso adicionar um consolidante.

Os tratamentos correntes que utilizam consolidantes, tais como o polietilenoglicol (PEG), são usados para suportar as paredes das células e evitar o seu colapso. É por esta razão que a maioria dos métodos de secagem podem levar meses, não só para minimizarem o encolhimento dos artefactos mas também porque a difusão do agente consolidante no interior da madeira é o passo limitante do processo. A secagem supercrítica reduz significativamente o tempo do processo convencional de meses para alguns dias e os objectos mantêm o seu tamanho e a sua forma estrutural, sem apresentarem modificações químicas. Estão também a ser feitas tentativas para recuperar a forma da madeira já colapsada, muito degradada por ter estado submersa, usando misturas de PEG e CO₂ sc. Verificou-se que objectos de madeira extremamente danificados podem recuperar parte do seu volume inicial [8]. São exemplo disso, os cabos de facas que foram encontrados num barco de guerra submerso do reinado de Isabel I de Inglaterra, os quais foram secos utilizando a técnica de secagem supercrítica [9]. Os cabos são feitos de compósitos de madeira, tecido, pele e ligas de ferro e cobre. A técnica supercrítica provou ser quatro vezes mais rápida do que

o processo de “freeze-drying”. Kaye et al. [10] descrevem também a teoria da técnica de secagem com CO₂ sc referindo a sua aplicação com sucesso na secagem de materiais arqueológicos em decomposição, sem o auxílio de um consolidante.

As flutuações de temperatura e humidade relativa alta favorecem o surgimento de infestações de fungos e insectos [11]. O uso de CO₂ sc para impregnar fungicidas orgânicos em madeira é já um processo comercial [12]. O CO₂ sc difunde-se profundamente na madeira sem a inchar e se houver um controlo preciso da velocidade de descompressão, as tintas e as camadas superiores da madeira não são danificadas, o que faz com que a sua aplicação em objectos de arte de madeira seja possível [13-14].

O CO₂ sc tem sido usado com sucesso na extracção de resíduos de pesticidas aplicados na madeira e colecções etnográficas [15]. Algumas décadas atrás, era prática comum proteger as esculturas de madeira contra insectos e microorganismos com pentaclorofenol, lindano e DDT. Enquanto os dois primeiros evaporam, o DDT forma uma camada branca na superfície da madeira. Os tradicionais meios mecânicos de limpeza de madeira não conseguem remover as substâncias tóxicas que se encontram impregnadas na madeira. Pelo contrário a extracção com CO₂ sc permite remover entre 75% a 100% de DDT em madeira [16]. Como já foi referido, o CO₂ sc tem a capacidade de se difundir na estrutura microcapilar da madeira, conseguindo-se uma penetração muito superior à que se consegue com outros processos, o que aliado ao seu elevado poder solvente permite uma extracção muito mais eficaz.

■ ■ Aplicações do CO₂ na conservação e restauro de pedra

Outra aplicação interessante do CO₂ sc é na conservação de monumentos por poder ser utilizado como solvente para materiais poliméricos [17]. A protecção de edifícios históricos e monumentos tem sido feita com sucesso utilizando materiais poliméricos como é o caso dos promissores óleos perfluorados. Estes óleos apresentam elevada estabilidade química e fotoquímica e são materiais extremamente hidrofóbicos. A sua solubilidade em CO₂ sc é elevada o que viabiliza a sua aplicação em

superfícies de pedra por um processo de atomização [18-19]. O óleo é solubilizado em CO₂ sc sendo a mistura expandida através de um orifício produzindo um filme muito mais homogêneo do que com um pincel ou recorrendo a atomização com CFCs, os solventes tradicionais para estes polímeros. Estes compostos devido à sua acção destruidora da camada do ozono, terão de ser substituídos necessariamente para ir ao encontro do Protocolo de Kyoto (1997) pelo que também aqui o CO₂ sc tem grande aplicabilidade.

■ ■ Aplicações do CO₂ na conservação e restauro de têxteis

Actualmente, o dióxido de carbono é já uma alternativa industrial na limpeza a seco de têxteis, em substituição de solventes orgânicos altamente poluentes e tóxicos tais como o percloroetileno (PER) e os clorofluoroalcanos (CFCs) que são usados habitualmente em limpezas a seco [20, 21]. Sendo uma solução ambientalmente mais favorável comparativamente à limpeza a seco convencional, a aplicação desta tecnologia à conservação e restauro de têxteis com valor patrimonial e cultural, é uma alternativa a considerar sempre que a limpeza com água ou por meios mecânicos não possa ser feita. Schmidt et al. [22] estudaram o efeito da limpeza de amostras de algodão, poliéster, viscose, poliamida 6.6, seda e de lã, utilizando CO₂ sc a 300 bar e temperaturas até 160 °C. Verificaram que a poliamida e o poliéster encolhem de uma forma equivalente ao que acontece numa lavagem com água mas, pelo contrário, a seda, o algodão e a lã não apresentaram qualquer deterioração das fibras nem encolhimento aquando da limpeza com CO₂ sc, a temperaturas até 140 °C e pressões até 300 bar, concluindo que este solvente é um meio apropriado para a limpeza destes têxteis. Van Roosmalen et al. estudaram a influência de vários parâmetros, como a agitação mecânica, utilização de surfactantes e diferentes condições operatórias na limpeza com CO₂ comprimido [23-25] de amostras modelo com particulato sólido. Muito recentemente foi construída uma instalação para limpeza de têxteis com CO₂ sc [26] em que não é necessário utilizar detergentes na limpeza ou agitação, uma vez que o CO₂ sc penetra de uma forma eficaz nos tecidos [27]. Von Ulmann e colaboradores conseguiram remover 90 a 95 % dos pesticidas

detectados em têxteis antigos usando CO₂ sc [28]. A sua baixa tensão superficial permite-lhe penetrar facilmente na estrutura fibrosa dos têxteis sem ser necessária agitação mecânica a qual poderia levar à desintegração das fibras [29]. Desta forma a limpeza de têxteis antigos e degradados utilizando CO₂ a alta pressão é uma alternativa aliciente.

Sousa et al. [30] estudaram a limpeza com CO₂ sc de amostras têxteis provenientes do escapulário da escultura de roca *Nossa Senhora e o Menino* (Figura 1), do século XVIII, pertencente ao Palácio das Necessidades em Lisboa.



Fig. 1 Escultura do século XVIII, *Nossa Senhora e o Menino* do Palácio das Necessidades, Lisboa [Direitos de autor: Instituto Português de Conservação e Restauro (IPCR), Departamento de Conservação, Área de Têxteis (DCRT)].

É de realçar que as amostras do escapulário além de se encontrarem muito deterioradas estavam também particularmente sujas; apresentando até fibras de papel fortemente ligadas ao têxtil (Figura 2). Numa primeira fase, prepararam-se amostras teste e limpam-se com CO_2 sc, para verificar tanto a segurança como a eficácia do método [31]. Analisaram a perigosidade do método, no que respeita a variações de cor por solubilização de mordentes (Figura 3), assim como perdas de material têxtil comparativamente aos métodos de limpeza com água. Verificou-se que o CO_2 sc não provoca danos físicos nas fibras de seda, não promove a dissolução dos mordentes e possibilita a remoção de partículas de sujidade, ainda que em menor extensão, comparativamente

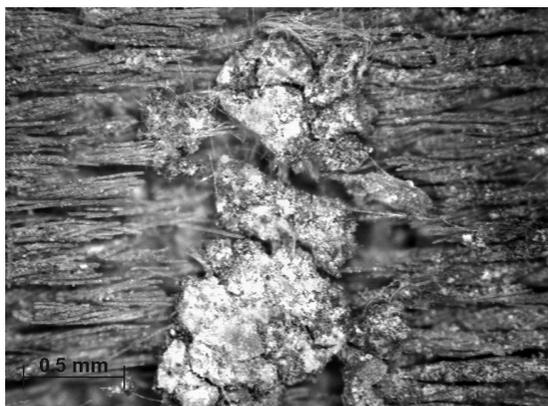


Fig. 2 Fotografia microscópica de uma amostra do escapulário particularmente suja apresentando fibras de papel fortemente ligadas ao têxtil.

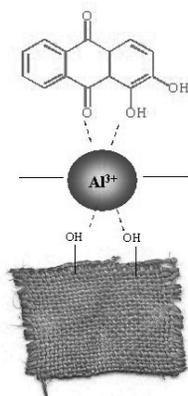


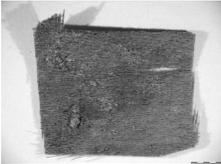
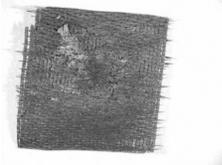
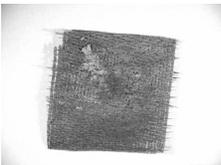
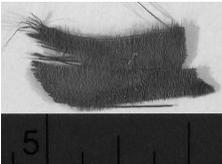
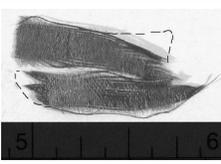
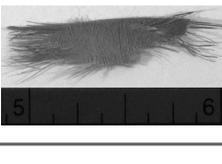
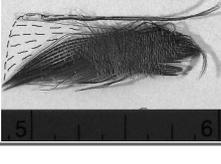
Fig. 3 Representação esquemática do corante alizarina complexado com um ião Al^{3+} à fibra têxtil.

a uma limpeza por via húmida. A comparação dos resultados obtidos por via seca e por via húmida na limpeza de amostras semelhantes permitiu concluir que a limpeza húmida consegue remover maior quantidade de partículas sólidas, mas conduz a perdas de material da ordem de 50% (Quadro 1). Devido a estes resultados a limpeza por via húmida da indumentária da *Nossa Senhora e o Menino* foi excluída. Pelo contrário o CO_2 , quer supercrítico quer líquido, demonstrou ser um solvente seguro para a limpeza de têxteis de seda muito deteriorados respeitando a integridade dos materiais da peça. Ainda que no caso estudado, os valores máximos de remoção de sujidade tenham sido de 70%, é necessário ter em atenção que a limpeza de têxteis antigos é sempre um compromisso, entre uma óptima eficiência na remoção da sujidade e os possíveis riscos de dano na peça, que qualquer processo de limpeza, por mais suave que seja, pode provocar [32].

■ ■ Aplicações do CO_2 sc na conservação e restauro de bens etnográficos

A aplicação do CO_2 na conservação e restauro de bens etnográficos constitui um grande desafio pela diversidade de materiais existentes numa única peça. Resultados preliminares na limpeza e desinfestação de bens etnográficos demonstraram que a maior parte dos materiais submetidos à limpeza com CO_2 sc sofreram pequenas perdas físicas possivelmente devido à remoção de sujidade, gorduras, água e biocidas, exibindo simultaneamente uma limpeza acentuada. Tello et al. [15] utilizaram com sucesso o CO_2 sc na descontaminação de metais pesados e pesticidas contidos em bens etnográficos tais como objectos de pele, cabelo, algodão, lã, ossos, penas, sementes, tecidos, cerâmica, materiais mistos, etc. O CO_2 sc tem a capacidade de reduzir a quantidade de arsénio e mercúrio e consegue remover pesticidas tais como DDT, lindano e PCP presentes quer no interior de matrizes, quer nas superfícies dos materiais [15]. Verificou-se que materiais proteicos, com uma superfície lisa, sem poros, e materiais à base de polissacarídeos não sofreram danos com a limpeza. Contudo, obtêm-se melhores resultados e melhor eficiência do tratamento, quando os materiais submetidos à limpeza são mais porosos ou tenham poros de tamanho considerável.

Quadro 1 Composição em ácidos gordos dos óleos mais utilizados em pintura

Amostra	Antes da limpeza	Após limpeza	Δ massa (%)
Limpeza com CO₂ sc			
a1A			-1.92
a1B			-1.77
Limpeza com água			
a2			-50.47
a3			-31.83

■ Conclusões

Os trabalhos aqui descritos mostram que a aplicação da tecnologia supercrítica, na área de conservação e restauro do nosso património cultural, apresenta importantes vantagens quando comparada com métodos mais convencionais e tradicionais. Muitos dos “case study” aqui discutidos encontram-se ainda ao nível de estudos laboratoriais, mas dados os resultados obtidos, podemos afirmar que a conservação do património beneficiaria muito com uma maior aplicabilidade destes métodos de tratamento com CO₂ sc. O maior entrave à sua ampla aplicação é o custo inerente a estes métodos que envolvem equipamento muito específico de alta pressão e ainda, a colaboração interdisciplinar de especialistas de áreas completamente diferentes como os engenheiros, capazes

de operar com a tecnologia supercrítica, os especialistas em ciências da conservação e os conservadores que conhecem as especificidades das peças de arte e do seu manuseamento. A tecnologia aqui apresentada, sendo um processo limpo é um importante contributo para a construção de um desenvolvimento sustentável da conservação do nosso património cultural.

■ Referências

- 1 Aguiar-Ricardo, A., ‘Uma sonda acústica para o comportamento crítico ou quase crítico’, *Química* **63** (1996) 58-63.
- 2 Robert, J. C., *The chemistry of paper*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1996).
- 3 Selli, E.; Lange, E.; Mossa, A.; Testa, G.; Seves, A., ‘Preservation treatments of aged papers by supercritical carbon dioxide’,

- Macromolecular Materials and Engineering* **280** (2000) 71-75.
- 4 Francais, E.; Majewski, W.; Perrut, M.; Brandt, A.C.; 'Deacidification and strengthening of paper by supercritical processing', in *Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids*, eds. M. Perrut, P. Subra, ISASF, Nice, France (1998) 367-372.
 - 5 Dobrodszkaya, T.V.; Egoiants, P.A.; Ikonnikov, V. K.; Romashenkova, N.D.; Sirotnin, S.A.; Dobrusina, S.A.; Podgornaya, N.I., 'Treatment of paper with basic agents in alcohols and supercritical carbon dioxide to neutralize acid and prolong storage time', *Russian Journal of Applied Chemistry* **77** (2004) 2017-2021.
 - 6 Midwest freeze-Dry, Ltd, <http://www.midwestfreetzedryltd.com> (acesso em 29-02-2007).
 - 7 Babain, V.; Murzin, A.; Smirnov, I.; Shadrin, A., 'Treatment of paper in supercritical CO₂ for conservation and suppression of mold growth', in *Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids*, ISASF, eds. M.Poliakoff, M.W.George, S.M.Howdle, ISASF, Nottingham (1999) 525-529.
 - 8 Chaumat, G.; Tran, Q. K.; Perre, C.; Lumia, G., 'Trials of shape recovering from collapsed waterlogged wood by treatment with CO₂ supercritical fluid', in *Proceedings of the 7th Meeting on Supercritical Fluids, Particle design-Materials and natural products processing*, eds. M. Perrut, E. Reverchon, ISASF, Antibes/Juan- Les-Pins, França (2000) 415-420.
 - 9 Kaye, B.; Cole-Hamilton, D.J., 'Conservation of knife handles from the Elizabethan warship makeshift', *International Journal of Nautical Archaeology* **24** (1995) 147-158.
 - 10 Kaye, B.; Cole-Hamilton, D.J.; Morphet, K., 'Supercritical drying: A new method for conserving waterlogged archaeological materials', *Studies in Conservation* **45** (2000) 233-252.
 - 11 Unger, A., 'Deep cleaning of wooden sculptures using supercritical CO₂', *Focus on Gas*, **22** (2004) 20-25.
 - 12 Iversen, S. B.; Larsen, T.; Henriksen, O.; Felsvang, K., 'The world's first commercial supercritical wood treatment plant', in *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, natural products-Process and equipment development*, eds. G.Brunner, I.Kikic, M. Perrut, ISASF, Versailles, France (2003) 445-450.
 - 13 A. Qader, CSIRO Forestry and Forest products, <http://www.csiro.au> (acesso em 29-02-2007).
 - 14 Muin, M.; Tsunoda, K., 'Termiticidal performance of wood-based composites treated with silafluofen using supercritical carbon dioxide', *Holzforschung* **57** (2003) 585-592.
 - 15 Tello, H.; Unger, A.; Gockel, F.; Jelen, E. 'Decontamination of ethnological objects with supercritical carbon dioxide', in *The 14th Triennial Meeting of the International Council for Museums Conservation Committee-The Hague, Netherlands*, Vol II, ed. A.B. Paterakis, James & James/Earhsan, Londres (2005) 110-119.
 - 16 Jelen, E.; Weber, A., 'Detox cure for art treasures', *Pesticide Outlook* **14** (2003) 7-9.
 - 17 Hénon, F. E.; Camaiti, M.; Burke, A.L.C.; Carbonell, R.G.; DeSimone, J.M.; Piacenti, F., 'Supercritical CO₂ as a solvent for polymeric stone protective materials', *Journal of Supercritical Fluids* **15** (1999) 173-179.
 - 18 Newman, D. A.; Hoefling, T. A.; Beitle, R. R.; Beckman, E. J.; Enick, R.M., 'Phase-behavior of fluoroether-functional amphiphiles in supercritical carbon dioxide', *Journal Supercritical Fluids* **6** (1993) 205-210.
 - 19 Casimiro, T.; Shariati, A.; Peters, C. J.; Nunes da Ponte, M.; Aguiar-Ricardo, A., 'Phase behavior studies of a perfluoropolyether in high-pressure carbon dioxide', *Fluid Phase Equilibria* **224** (2004) 257-261.
 - 20 Wu, C., 'Non-toxic dry cleaning alternatives', in: Science News Online, <http://ecomall.com> (acesso em 29-02-2007).
 - 21 Hebach, A.; Oberhof, A.; Dahmen, N.; Beeh, M., 'Commercial surfactants for use in CO₂-a survey', *Tenside Surfactants. Detergents* **42** (2005) 78-81.
 - 22 Schmidt, A.; Back, E.; Schollmeyer, E., 'Damage to natural and synthetic fibers treated in supercritical carbon dioxide at 300 bar and temperatures up to 160°C', *Textile Research Journal* **72** (2002) 1023-1032.
 - 23 Van Roosmalen, M.J.E.; Van Diggelen, M.; Woerlee, G.F.; Witkamp, G.J., 'Dry-cleaning with high-pressure carbon dioxide-the influence of mechanical action on washing-results', *Journal Supercritical Fluids* **27** (2003) 97-108.
 - 24 Van Roosmalen, M.J.E.; Woerlee, G.F.; Witkamp, G.J., 'Surfactants for particulate soil removal in dry-cleaning with high-pressure carbon dioxide', *Journal Supercritical Fluids* **30** (2004) 97-109.
 - 25 Van Roosmalen, M.J.E.; Woerlee, G.F.; Witkamp, G.J., 'Amino acid based surfactants for dry-cleaning with high-pressure carbon dioxide', *Journal Supercritical Fluids* **30** (2004) 243-254.
 - 26 Inomata, H., 'Development of CO₂ dry cleaning system', *AIST Today* **18** (2005) 10-11.
 - 27 Kato, Y., 'Industry-Academia collaboration program for commercialization of new dry cleaning system', *AIST Today* **18** (2005) 11.
 - 28 Von Ulmann, A., 'Non-polluting removal of pesticides from historic textiles-a project at the Germanisches Nationalmuseum Nurnberg and the Deutsh Bundesstiftung Umwelt (1999-2001)', in *Cultural Heritage Research: a Pan-European Challenge, Proceedings of the 5th EC conference, Cracow* (2002) 334-336.
 - 29 Guzel, B.; Akgerman, A., 'Mordant dyeing of wool by supercritical processing', *Journal Supercritical Fluids* **18** (2000) 247-252.
 - 30 Sousa, M.; Melo, M. J.; Aguiar-Ricardo, A.; Cruz, P., 'A green approach to antique textile cleaning', in *The 14th Triennial Meeting of the International Council for Museums Conservation Committee-The Hague, Netherlands*, Vol II, ed. A.B. Paterakis, James & James/Earhsan, Londres (2005) 944-953.
 - 31 Cardon, D. *Le Monde des Teintures Naturelles*, Éditions Belin, France (2003).
 - 32 Timar-Balázszy, Á.; Eastop D., 'Chemical Principles of Textiles Conservation'. Butterworth-Heinemann, Oxford (1998).