

Ponderações sobre o branqueamento em processos de restauração de papel: um panorama químico e teórico do procedimento

Considerations on bleaching in paper restoration processes: a chemical and theoretical overview of the procedure

LUIZA BATISTA AMARAL

<https://orcid.org/0000-0002-6083-9698>

Universidade Estadual do Norte Fluminense / Campos, RJ, Brasil

CAMILLA HENRIQUES MAIA DE CAMARGOS

<https://orcid.org/0000-0002-5240-036X>

Universidade Federal de Minas Gerais / Belo Horizonte, MG, Brasil

AMARAL, Luiza Batista; CAMARGOS, Camilla Henriques Maia de. Ponderações sobre o branqueamento em processos de restauração de papel: um panorama químico e teórico do procedimento. *Anais do Museu Paulista: História e Cultura Material*, São Paulo, v. , p. 1-25, 2024.

DOI: <https://doi.org/10.11606/1982-02672024v32e39>

RESUMO: O branqueamento é um procedimento amplamente difundido e empregado na área da restauração de documentos gráficos. É frequentemente realizado com a justificativa de beneficiar, melhorar ou “resgatar” a qualidade estética da obra tratada, oferecendo um aspecto subjetivamente novo, asséptico e imaculado ao papel já amarelecido ou manchado. Mesmo nas justificativas menos enviesadas, pautadas em uma possível recuperação da legibilidade e melhora da fruição estética de obras de arte sobre papel, também imperam os argumentos em favor da execução dessa abordagem restaurativa. Centrando as discussões nesse procedimento controverso, o objetivo do presente artigo é tecer um panorama sobre os métodos de branqueamento – convencionais, menos convencionais ou alternativos –, aventando seus princípios metodológicos e principais aspectos físico-químicos. A partir de tal levantamento crítico-metodológico, que contempla inclusive uma introdução aos fenômenos químicos fundamentais à ação do branqueamento sobre cromóforos-chave presentes na celulose amarelecida, faz-se uma exposição criteriosa dos prós e contras das operações em questão, cotejando o debate da teoria da restauração com a discussão feita por Irene Brückler e Ute Henniges em seu artigo sistemático *Thoughts on bleaching guidelines*. A proposta é contribuir para o debate acerca do branqueamento, também em língua portuguesa, munindo os conservadores-restauradores de informações sobre os principais critérios a serem considerados e os diversos métodos para a realização segura e racional do procedimento.

PALAVRAS-CHAVE: Conservação e restauração. Papel e celulose. Cromóforos. Manchas. Oxidação. Redução.

ABSTRACT: Bleaching is a commonly used procedure in the field of paper restoration. It is often performed with the justification of benefiting, enhancing, or "rescuing" the aesthetic quality of the treated work, offering a subjectively new, aseptic, and pristine appearance to previously yellowed or stained paper. Even in less biased justifications, based on a possible recovery of legibility and improvement of aesthetic enjoyment of works of art on paper, the argument in agreement with executing this restorative approach also prevails. Focusing on this controversial procedure, the aim of this article is to provide an overview of bleaching methods, including conventional, less conventional, or alternative ones, discussing their methodological principles and key physico-chemical aspects. Through this critical-methodological review, which also includes an introduction to the fundamental chemical phenomena related to the action of bleaching on key chromophores present in yellowed cellulose, a careful exposition of the pros and cons of the procedure in question is presented, comparing the restoration theory debate with the discussion presented by Irene Brückler and Ute Henniges in their systematic article "Thoughts on Bleaching Guidelines". The proposal is to contribute to the debate on bleaching, also in Portuguese, providing conservators-restorers with information on the main criteria to be considered and the various methods for safely and rationally performing the procedure.

KEYWORDS: Conservation and restoration. Paper and cellulose. Chromophores. Stains. Oxidation. Reduction.

INTRODUÇÃO

No campo da conservação e restauração de obras em papel, o branqueamento consiste em procedimento essencialmente estético, podendo ser um dos mais potencialmente prejudiciais entre os processos químicos aplicados nessa área. Convencionalmente, consiste em tratamentos aquosos realizados por imersão, com ação não seletiva, ou por aplicação pontual de agentes branqueadores sobre as manchas¹ a serem removidas do suporte. Em geral, para sua execução, os compostos mais utilizados são os agentes oxidantes, sobretudo o hipoclorito de sódio (NaClO) e o hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$). Fato que se deve a seu fácil manejo, acesso e baixo custo, como afirma Margaret Hey.² Essas soluções alvejantes atuam de modo a atenuar a coloração das manchas ou o amarelecimento do papel, oxidando compostos cromóforos que, ao serem degradados, ao menos parcialmente, tornam-se incolores.³ Para além desse método amplamente difundido, podemos citar outros menos conhecidos, como a aplicação de agentes redutores – o borohidreto de sódio (NaBH_4) e o dititionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) –, processos enzimáticos e a utilização de radiação eletromagnética na faixa do espectro visível.⁴

Pensando o procedimento de branqueamento de modo amplo, explicando os diferentes métodos, e produtos químicos aplicados e seus aspectos éticos e estéticos, este artigo visa contribuir para o debate abordando cada um desses tópicos. De modo a dar conta da complexidade do tema, o texto é dividido em quatro tópicos: o primeiro faz um mapeamento sobre os métodos convencionalmente aplicados, abordando os impactos de cada um dos compostos usados no procedimento; o segundo aborda métodos alternativos e menos convencionais, e apresenta pesquisas sobre os compostos usados nesses métodos; o terceiro faz uma ponderação sobre os efeitos adversos do branqueamento e traça abordagens menos impactantes a serem utilizados pelos conservadores-restauradores; o quarto tópico faz um debate crítico do branqueamento à luz da teoria da restauração.

O BRANQUEAMENTO NA RESTAURAÇÃO DE PAPEL: UMA ANÁLISE SOBRE MÉTODOS CONVENCIONAIS

O amarelecimento, dano citado no *Glossário ilustrado de conservação e restauração de obras em papel: danos e tratamentos*⁵ consiste em alteração de coloração do papel, provocando mudanças nos aspectos visuais da obra. Fenômenos de amarelecimento se relacionam, principalmente, ao surgimento de grupos cromóforos nos produtos de degradação da celulose, os quais se formam devido a reações químicas desencadeadas por estresse térmico, oxidativo e hidrolítico.⁶

1. As manchas a serem removidas podem incluir alterações da cor original do suporte em virtude do contato direto com a água ou condições de umidade elevada (manchas d'água), da presença de adesivos oxidados, resíduos de cola ou sujidades hidrofóbicas aderidas, da ação de microrganismos, da existência de excrementos de insetos ou ainda da degradação irregular e pontual do suporte por oxidação ou foto-oxidação.

2. Além dos citados hipocloritos, Margaret Hey sinaliza que o hipoclorito de potássio foi um dos primeiros agentes oxidantes utilizados no branqueamento do papel. Seu primeiro registro de uso é datado em 1780. Atualmente, esse reagente não é mais empregado em procedimentos de restauração. (Hey, 1977, p. 12).

3. *Id.* e Figueredo Júnior (2012, p. 134).

4. O clareamento por incidência de luz funciona com a prévia aplicação de branqueadores com ação oxidante. No caso citado por Brückler e Henniges, o peróxido de hidrogênio é utilizado para umectar o papel. Em seguida, ele é exposto a uma fonte de luz artificial de 400 Watts. De modo a evitar alterações cromáticas na obra ocasionadas pelo procedimento, foi aplicada uma máscara para proteção da imagem, permitindo que a incidência de luz seja restrita e a área do suporte (Brückler; Henniges, 2017, p. 13).

5. Bojanoski e Almada (2021, p. 22).

6. Camargos et al. (2022).

7. Viñas (2010, p. 113) e Brückle e Henniges (2017).

8. Figueredo Junior, *op. cit.*

9. O uso de *laser cleaning* é um método de limpeza sem contato utilizado muito utilizado em materiais inorgânicos (material pético, cerâmicos, etc.), no entanto seu uso em procedimentos de limpeza em papel ainda gera questionamentos em relação a seus efeitos posteriores. Zervos e Alexopoulou (2015) citam estudos de aplicação de laser em diferentes frequências e com aparelhos diversos. De modo geral, entre os efeitos identificados *a posteriori*, os autores citam: reticulação da celulose, identificação de ligações cruzadas da celulose, despolimerização da celulose, perda de brilho do papel e descoloração de papeis históricos. Para mais informações, ver: Zervos e Alexopoulou (2015, p. 2859-2897).

10. Brückle, Henniges, *op. cit.*, Vinas, *op. cit.*, p. 223, Silva e Augustin (2019), Amaro (s.d.) e Amaro (2006).

11. Budischowsky *et al.* (2021) e Hettegger *et al.* (2019).

12. Zwirchmayr *et al.* (2018).

13. Ahn *et al.* (2019).

14. Ácido oxálico (H₂C₂O₄),

Por mecanismos oxidativos, por exemplo, via hidroperóxidos, as hidroxilas da celulose, hemicelulose e lignina, podem ser convertidas em grupos carbonila (cetonas ou aldeídos). Tais grupos são cromóforos ou precursores de cromóforos em materiais celulósicos e sua oxidação adicional resulta em grupos ácido carboxílico, os quais podem catalisar a formação de mais espécies coloridas (amareladas ou amarronzadas).

O branqueamento é um processo irreversível, de caráter invasivo, de atuação não seletiva e que pressupõe alteração química do material.⁷ Ele é realizado para atenuar manchas, o amarelecimento do papel ou branquear toda sua superfície, deixando-a homogeneamente branca, conferindo ao suporte uma visualidade asséptica e nova. De modo resumido, a solução aquosa usada no branqueamento, atua nos grupos cromóforos que se formam no papel, os quais absorvem luz visível e refletem ondas visíveis na região espectral do amarelo. E, ao serem submetidos a uma nova oxidação, os compostos tornam-se incolores.⁸ Apesar da explicação para abordar apenas o método com o uso de agentes oxidantes, é importante citar outros que podem ser utilizados nesse procedimento. São eles: químicos, com uso de substâncias oxidantes ou redutores, ou físico-químicos, com exposição a ondas eletromagnéticas tanto na forma de feixes convencionais como de laser⁹ aplicados sem contato físico com o suporte (*contactless*)¹⁰.

A química do branqueamento deve considerar as três principais classes de cromóforos de celulose, isto é, 5,8-dihidroxi-[1,4]-naftoquinonas (DHNQ), 2,5-dihidroxi-[1,4]-benzoquinonas (DHBQ) e 2,5-dihidroxiacetofenonas (DHAP)¹¹ (Figura 1). Tais cromóforos, como DHAP, podem ser completamente degradados por espécies oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), resultando em produtos de degradação incolores, especialmente ácidos carboxílicos de cadeia curta.¹² Embora em menor quantidade, aldeídos (grupos funcionais carbonila) podem ser formados como intermediários primários da abertura do anel de quinona, sendo prontamente oxidados a ácidos carboxílicos. Por sua vez, os grupos carbonila podem ser os precursores de novos cromóforos que se formam posteriormente durante o envelhecimento do papel tratado, com a retomada gradual do amarelecimento. Apesar de grupos ácido carboxílico isolados não causarem alterações de cor no papel, eles são catalisadores ácidos em potencial da formação de cromóforos na presença de grupos carbonila.¹³

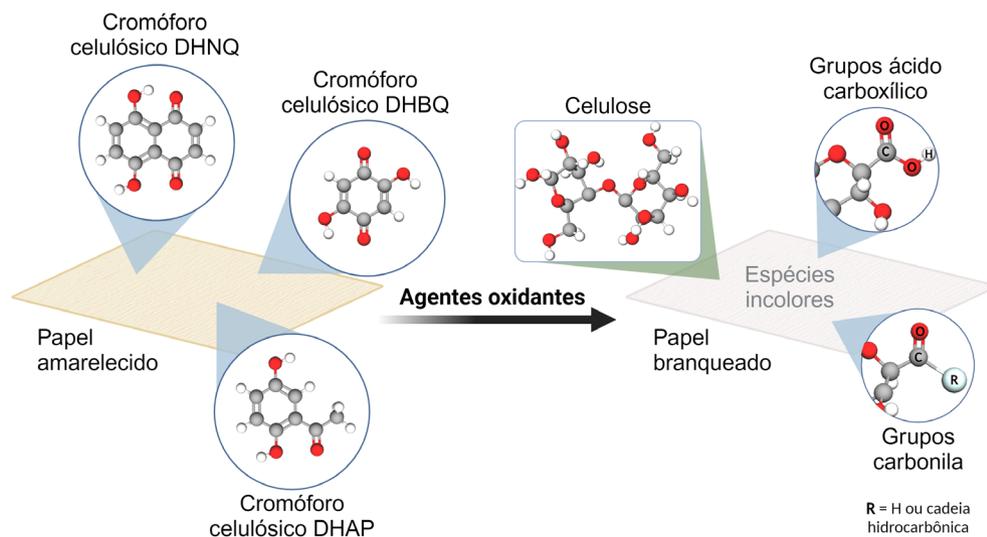


Figura 1 - Esquema ilustrativo do branqueamento de papel utilizando agentes oxidantes convencionais ou alternativos. Cromóforos celulósicos presentes no papel amarelecido são oxidados e degradados, produzindo espécies incolores ricas em grupos ácido carboxílico e carbonila. Tais grupos, por sua vez, podem ser precursores de novos cromóforos. Ademais, a oxidação não é seletiva, também implicando na degradação química da própria celulose, com sua modificação superficial por grupos funcionais ácido carboxílico, aldeído e cetona. Elaborado pelas autoras com BioRender.com.

Ácidos fracos,¹⁴ cloramina B ($C_6H_5ClNNaO_2S$) ou cloramina T ($CH_3C_6H_4SO_2NCINa$), dióxido de cloro (ClO_2), hipoclorito de cálcio ($Ca(ClO)_2$), o hipoclorito de sódio ($NaClO$) e o H_2O_2 formam um conjunto de compostos que integram um leque de diferentes estratégias utilizadas em tratamentos por oxidação.¹⁵ Quanto aos agentes redutores, são usados o já citado borohidreto de sódio ($NaBH_4$) e o dititionito de sódio ($Na_2S_2O_4$). Ambas as abordagens químicas são em solução aquosa aplicada por métodos de aspersão, imersão ou pontualmente com *smab*, visando à umectação do suporte. Para além do mapeamento dos métodos e das diversas alternativas de substâncias químicas, é crucial sinalizar os problemas que envolvem a realização de cada um deles. Também é importante assinalar possíveis reações deletérias que podem ocorrer no suporte ao longo do tempo, desencadeado pela interação dos compostos com o substrato. No caso da aplicação de agentes oxidantes, Salvador Muñoz Viñas afirma:

[...] o branqueamento supõe uma alteração química. Esta alteração tem por objetivo a destruição dos grupos cromóforos das manchas, ou mais frequentemente, dos que resultam da deterioração química do papel e são responsáveis por seu amarelecimento ou escurecimento. Tradicionalmente, isto ocorria através da aplicação dos compostos oxidantes, o que apresentava vários problemas: por um lado, embora o papel tivesse um efetivo branqueamento, sua estabilidade química fica prejudicada e, a longo e médio prazo, é acelerada sua deterioração. Por outro lado, a efetividade do processo de oxidação não é total em todos os casos, porque alguns tipos de manchas ou de papéis respondem mal a este tipo de tratamento.¹⁶

ácido acético (CH_3COOH) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).

15. Viñas (2010, p. 223).

16. Trecho original em espanhol: “[...] el blanqueo supone su alteración química. Esta alteración tiene por objetivo la destrucción de los grupos cromóforos de las manchas o, más frecuentemente, los que resultan del deterioro químico del papel, y que son responsables de su amarillamiento u oscurecimiento. Tradicionalmente, esto se lograba mediante la aplicación de compuestos oxidantes, lo que presenta varios problemas: por un lado, aunque el papel resulte efectivamente blanqueado, su estabilidad química resulta perjudicada, por lo que a medio o largo plazo se acelera el deterioro. Por otros casos, la efectividad del proceso de oxidación no es total en todos los casos, porque algunos tipos de manchas o de papeles responden mal a este tipo de tratamiento” (Viñas, 2010, p. 113).

17. Hey, *op. cit.*, p. 11.

18. Henniges e Potthast (2009, p. 295).

19. *Id.*, p. 294.

O trecho de Viñas expõe uma ponderação em torno do branqueamento indicando que a realização do mesmo pelo uso de agentes oxidantes, além da irreversibilidade, pode, ao longo do tempo, contribuir para a fragilização das fibras do suporte, mesmo que esse método apresente um bom resultado no alveijamento do material. Nessa mesma linha, Margaret Hey cita caso de suporte submetido à consecutivos procedimentos de branqueamento com uso de agente oxidante, apresentando fragilização mecânica das fibras.¹⁷ Dano que pode demandar a execução de processo de velatura a fim de recompor estruturalmente o suporte.

De todo modo, a ponderação de Viñas nos indica que é preciso refletir sobre os prós e contras desse tipo de tratamento pensando, sobretudo, nas reações adversas que podem ocorrer futuramente frente aos ganhos atuais na legibilidade da informação, fruição, e estética da obra. Confluindo com Viñas, Ute Henniges e Antje Potthast ponderam sobre a execução do branqueamento em documentos históricos. Defendem que estes não devem ser branqueados a ponto de parecerem novos, conferindo-lhes uma aparência de material “recém produzido”. As autoras defendem o respeito à passagem do tempo sobre o material, destacando que ela confere uma condição de autenticidade que integra os valores históricos do documento. Ou seja, a coloração do suporte dialoga também com os sentidos de autenticidade e com as informações veiculadas por ele. Logo, um documento histórico com uma condição branqueada pode influenciar tanto em sentidos estéticos, quanto de autenticidade e historicidade (passagem do tempo sobre o material)¹⁸.

Dos processos de fabricação do papel, são muitos os artigos e pesquisas que se debruçam sobre os procedimentos de branqueamento da polpa de celulose. Entre os métodos diversos, citamos: o uso de ozônio (O₃) para polpas químicas, ClO₂, H₂O₂, Na₄S₂O₄ aplicado em polpas mecânicas e, menor grau, o uso de ácido peracético (CH₃CO₃H)¹⁹, substância que pode ser obtida por meio da reação entre peróxido de hidrogênio e ácido acético. Essas diversas alternativas e esses distintos métodos de branqueamento da polpa desenvolvidos na indústria papelreira mostram como a pesquisa desses procedimentos está direcionada à fabricação atendendo, sobretudo, às necessidades desses setores. Ao contrário desse profícuo cenário de pesquisas impulsionado pelo setor produtivo privado, no campo da Conservação e Restauração de documentos gráficos, especialmente em artigos em língua portuguesa, ainda é incipiente o número de produções científicas sobre o processo de branqueamento. O que vemos é um cenário em que a produção científica está orientada aos métodos e tecnologias de produção para atender às demandas da indústria, e menos enviada nas análises dos materiais a longo prazo, em especial sobre seus processos de conservação.

Quanto ao cenário internacional, em que o campo da Conservação e Restauração foi anteriormente estabelecido, vemos uma produção mais robusta sobre o tema, majoritariamente em língua inglesa. Artigos como os de Margaret Hey, publi-

cado em 1977, e as recentes produções de Irene Brückle²⁰ indicam uma densa discussão sobre o tema em diferentes frentes, abrangem tanto os métodos utilizados, quanto as ponderações sobre sua realização ou não e vias seguras para sua execução.

Cabe ainda pontuar que o branqueamento não é um procedimento de estabilização físico-química do suporte, diferentemente de tratamentos como a desacidificação do papel executada, por exemplo, com a aplicação de solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) por aspersão ou imersão. Esse procedimento neutraliza espécies ácidas presentes no papel e, após o processo de carbonatação, gera uma reserva alcalina – na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3) – capaz de neutralizar novas espécies ácidas que porventura se formem no papel.²¹ A desacidificação atua, assim, estabilizando o papel de maneira prolongada, enquanto existir a reserva alcalina disponível. O branqueamento, por outro lado, não é realizado com o objetivo de sanar danos na estrutura físico-química do substrato, sendo, essencialmente, um tratamento cosmético com a finalidade de melhorar a aparência do material e a fruição da obra tratada.²²

Em *Bleaching revised: impact of oxidative and reductive bleaching treatments on cellulose and paper*, Ute Henniges e Antje Potthast fazem um estudo em torno dos diferentes métodos de branqueamento a partir de testes feitos com polpa de celulose (*Whatman paper filter*) e amostras de papel de trapo. As autoras ressaltam, já no início do estudo, que a escolha do método de clareamento deve estar de acordo com as especificidades da obra, não sendo uma fórmula padronizada, aplicada em série a todos os tipos de fibras e materiais celulósicos. Cada tipo de polpa que constitui o papel demanda um tipo de tratamento que, por sua vez, impacta diretamente na eficácia e na qualidade do resultado do procedimento. Ou seja, a aplicação indistinta do branqueamento, adotando um método padrão pode desembocar em resultados ineficazes e heterogêneos, impactando também nos custos do tratamento, visto o custeio de material e dispêndio de tempo de trabalho e de mão de obra.

Da análise dos compostos utilizados em métodos oxidantes, por meio da aplicação de hipoclorito de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), H_2O_2 e permanganato de potássio (KMnO_4), Henniges e Potthast consideram o resultado e a possibilidade de ocorrência de deteriorações futuras no suporte,²³ com o aumento do teor de grupos carbonila (oxidação da celulose) e a redução do peso molecular da celulose (diminuição do grau de polimerização). O $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ não leva a um incremento significativo da concentração de grupos carbonila, diferentemente do KMnO_4 e H_2O_2 (3%). No caso do peróxido de hidrogênio, ainda, este agente oxidante pode ter graves efeitos negativos quando reage com resíduos de metais de transição presentes na polpa do papel. Conforme discutido por Suess,²⁴ íons metálicos de ferro, cobre, manganês, cobalto, entre outros, promovem a decomposição do H_2O_2 via radical hidroxila ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}\cdot$). As espécies radiculares formadas, por conseguinte, clivam as cadeias de celulose, potencialmente levando à sua degradação.

20. Irene Brückle é professora de Conservação e Restauração de obras em Papel, Arquivo e Obras Encadernadas no Departamento de Ciências da Arte - Restauração na Academia de Arte de Stuttgart. O conjunto de suas publicações pode ser acessado em: <https://www.abk-stuttgart.de/personen/irene-brueckle.html>.

21. Figueiredo Junior, *op. cit.*

22. Henniges e Potthast, *op. cit.*, p. 294.

23. Henniges e Potthast (2009).

24. Suess (2009).

25. Henniges e Potthast, *op. cit.*, p. 298-299.

26. *Id.*, 2009.

27. Smith (2012, p. 231).

28. Gu e Liu (2020).

O permanganato de potássio, já utilizado na restauração de suportes de papel, hoje é visto como um composto altamente agressivo, um agente oxidante muito forte que atua de modo prejudicial na celulose. Ademais, é de difícil manuseio visto que sua característica colorida inviabiliza o controle visual durante o procedimento.²⁵ A atuação negativa do permanganato de potássio e de outros compostos oxidantes no papel é inferida por meio da presença e da concentração de grupos carbonila (C=O), que indicam a ocorrência dos processos de oxidação das cadeias celulósicas e/ou de hemicelulose. Na atuação desses agentes oxidantes, mesmo que haja a destruição de grupos cromóforos, pode ocorrer também o processo de despolimerização da celulose, especialmente por meio da clivagem de ligações glicosídicas por vias radiculares (Figura 2), e consequente encurtamento das cadeias poliméricas. Nesse ponto, a elevada concentração de grupos carbonila, os quais são precursores de novos cromóforos, indica maior suscetibilidade à degradação de ambos os compostos (celulose e hemicelulose). Já a baixa concentração indica menor instabilidade da celulose.²⁶ A identificação desses compostos, bem como a avaliação quanto os efeitos deletérios do procedimento, pode ser aferida por meio da presença de grupos carbonila, detectados por análises moleculares (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR e espectroscopia de fotoelétrons por raios X - XPS). Por meio delas, detecta-se o grau de deterioração na estrutura dos compostos celulósicos do papel, indicando também a origem do amarelecimento dado pela formação dos grupos carbonilas.²⁷

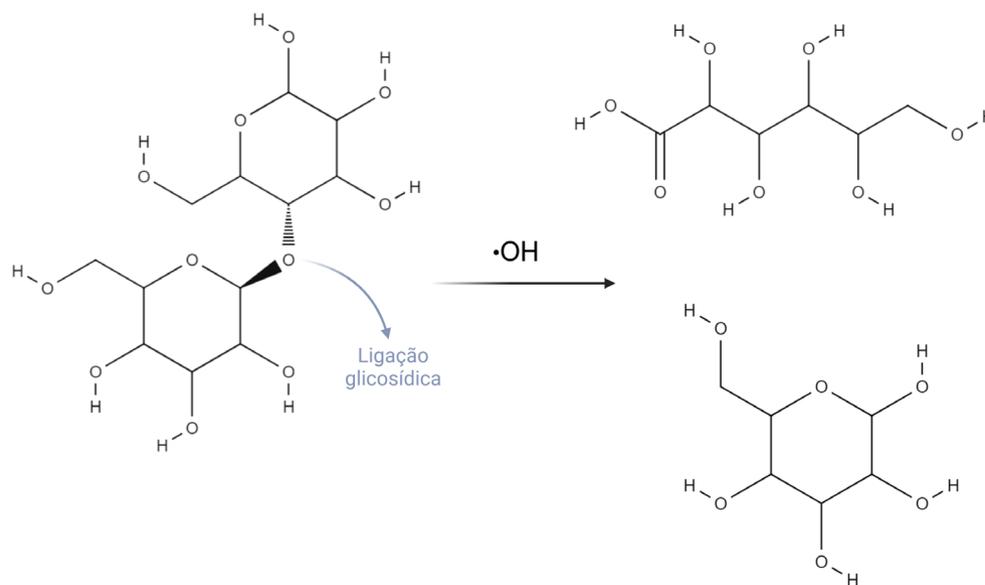


Figura 2 - Mecanismo proposto para a cisão oxidativa das ligações glicosídicas entre as unidades repetitivas de glicose que formam a celulose. A clivagem pode ser desencadeada por radicais, como radical hidroxila. Fonte: Adaptado de Gu e Liu.²⁸ Elaborado pelas autoras com molview.org

Nessa ponderação entre efetividade do branqueamento *versus* impacto nos compostos celulósicos e dos materiais da obra, o procedimento com aplicação de luz artificial contínua é considerado “mais leve” e menos invasivo²⁹ em comparação aos citados nos dois parágrafos anteriores, principalmente porque o processo não inclui procedimentos de banho e não requer uma manipulação contínua do papel. No entanto, é importante salientar que há o uso de agente oxidante nesse processo, mesmo que utilizado de modo mais controlado ao ser aplicado por aspersão.

Ainda nesse debate, outro composto químico é citado como alternativa aos oxidantes. O borohidreto de sódio (NaBH_4) tem sido visto como o mais seguro, em virtude de sua influência benéfica para a estabilização da celulose; já que ele atua na redução dos grupos carbonila.³⁰ Ainda que esse agente redutor seja considerado mais seguro em comparação aos demais, é necessário cuidado no procedimento visto que o borohidreto de sódio em água deionizada libera grande quantidade de bolhas de hidrogênio, o que por sua vez pode fragilizar ou ocasionar rasgos em suportes já fragilizados em virtude da agitação da solução. De modo a mitigar os riscos, antes da imersão do suporte em meio aquoso, é necessária a preparação prévia da solução, evitando que a obra seja exposta à agitação devido a uma elevada produção de bolhas em meio ao procedimento.³¹ Ademais, é premente que se considere a ocorrência potencial de danos a posteriori, em virtude da presença de íons de sódio residuais no papel após o procedimento. A presença de cátions de sódio como contra-íons da celulose oxidada leva à diminuição de sua estabilidade térmica, colorimétrica e química.³² De fato, Fukuzumi e colaboradores³³ apontam a descarboxatação de grupos carboxilatos de sódio como razão para a instabilidade térmica de celulosas oxidadas. Os autores ainda evidenciam que a introdução de contra-íons de cálcio no lugar de cátions de sódio incrementa a estabilidade térmica de celulosas oxidadas com NaClO e brometo de sódio na presença de radical TEMPO (1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina).

Ademais, a elevada toxicidade do NaBH_4 também deve ser levada em conta, visto que ele representa um risco à saúde dos conservadores-restauradores. Frente aos emergentes debates de sustentabilidade no campo da conservação e restauração que estimulam o uso de materiais de baixa toxicidade, a aplicação desse composto deve ser ponderada, já que ele pode representar riscos à saúde do operador e ao meio ambiente caso seja descartado incorretamente como rejeito. Em suma, ao mesmo tempo que o borohidreto de sódio apresenta um risco baixo ao papel nos procedimentos de branqueamento, seu elevado grau de toxicidade vai em direção contrária ao adensamento do debate de sustentabilidade no campo da conservação e restauração.

Tendo em vista o debate acima, vemos a complexidade da execução do branqueamento observando principalmente a escolha do tipo de método utilizado frente aos aspectos de conservação do suporte à longo prazo. Ou seja, a execução do branqueamento exige um estudo prévio aprofundado; os procedi-

29. Henniges e Potthast, *op. cit.*, p. 299.

30. *Id.*

31. *Id.*, p. 300.

32. Camargos *et al.* (2022).

33. Fukuzumi *et al.* (2010).

34. Zervos e Alexopoulou (2015).

35. Zervos e Alexopoulou (2015).

36. Kumar (2021).

mentos devem ser escolhidos de acordo com cada caso observando além do tipo de polpa, os materiais constituintes de cada obra, os tipos de técnicas construtivas, os efeitos do método de branqueamento a longo prazo, bem como a saúde do profissional. Todos esses pontos devem ser ponderados na balança, que pende entre a execução, ou não execução, desse procedimento, bem como entre os prós e contras da escolha de cada um dos métodos supracitados.

O BRANQUEAMENTO NA RESTAURAÇÃO DE PAPEL: UMA ANÁLISE SOBRE MÉTODOS ALTERNATIVOS E MENOS CONVENCIONAIS

Em revisão de literatura acerca dos métodos de conservação de papel, Zervos e Alexopoulou indicam que o uso de borohidreto de sódio, terc-butilaminoborano, peróxido de hidrogênio, assim como a aplicação de luz natural e artificial, constituem métodos de branqueamento correntes e recomendados na literatura especializada.³⁴ Por sua vez, vários dos métodos discutidos na seção anterior, como aqueles baseados na utilização de hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas, dióxido de cloro e permanganato de potássio, como já evidenciado, são categorizados como procedimentos que não são recomendados de acordo com resultados reportados na literatura. São tratamentos que apresentam diversos problemas que inviabilizam a sua implementação em rotinas de restauração. No mesmo artigo de 2015, os autores elencam o percarbonato de sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), o ozônio (O_3), o ácido cloroso (HClO_2) e o perborato de sódio ($\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$) como agentes de branqueamento não convencionais. Seja por serem reagentes recentemente introduzidos no campo da restauração de papel, ou por seu uso ainda não ter sido sistematicamente documentado.³⁵

Nesta seção, são abordados alguns desses últimos reagentes menos usuais em procedimentos de restauração de papel, que merecem ser considerados criteriosamente. Além disso, também serão considerados tratamentos enzimáticos realizados com o intuito de remover manchas em substratos de papel. Ainda que não sejam propriamente categorizadas como agentes de branqueamento, enzimas podem ser relacionadas ao termo biobranqueamento, o qual é ocasionalmente empregado no contexto da indústria do papel e da celulose para se referir a pré-tratamentos enzimáticos de biomassas lignocelulósicas.³⁶

Assim como o hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio, o percarbonato de sódio, o ozônio, o ácido cloroso e o perborato de sódio são agentes oxidantes. Na prática, isso significa que esses reagentes, ao entrarem em contato com papéis amarelados, serão capazes de oxidar os cromóforos celulósicos presentes na estrutura dos suportes e a própria celulose, uma vez que constituem métodos de baixa seletividade (Figura 1). Desse modo, como ilustrado na Figura

3, o branqueamento realizado por vias oxidativas implica em alterações químicas que, por meio do envelhecimento natural do papel, culminam em mais amarelecimento devido à formação de grupos funcionais aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos,³⁷ como mencionado anteriormente. Quando se utilizam agentes oxidantes que contêm cloro, a presença de resíduos de íons cloro também potencializa o amarelecimento do papel, como indicado por Burgess.³⁸



Figura 3 - Esquema representativo das mudanças fenomenológicas desencadeadas pelo branqueamento por oxidação, com a diminuição da cor amarelecida do papel. Subsequentemente, o papel branqueado fica mais suscetível à mudança de cor, tornando-se novamente – e potencialmente mais – amarelecido após o processo de envelhecimento e degradação natural. Fonte: Elaborado pelas autoras a partir de imagem com licença CC0 disponível em <https://www.rawpixel.com/image/7616412/image-paper-art-vintage>.

O percarbonato de sódio, livre de cloro, é considerado um oxidante emergente para a oxidação química *in situ* em protocolos de remediação de solos e lençóis freáticos.³⁹ A investigação de seu uso em tratamentos de restauração, porém, continua pouco explorada, tendo sido reportada apenas uma vez na década de 2000.⁴⁰ Ainda que o $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ sólido seja relativamente estável, quando dissolvido em água, esse reagente se decompõe mais rapidamente do que o H_2O_2 .⁴¹ No estudo preliminar conduzido por Baldin, Calvini e Zappalà, sugere-se que o percarbonato de sódio poderia ser um substituto efetivo para o peróxido de hidrogênio.⁴² Algumas vantagens apontadas são grande reatividade do percarbonato de sódio durante o branqueamento, mas não durante o armazenamento do sólido, e a possibilidade de incorporação direta de uma “reserva alcalina” por meio do enxágue *a posteriori* com cloreto de cálcio, com a formação de carbonato de cálcio nas amostras de papel tratadas. As principais desvantagens são: (1) a formação excessiva de bolhas (“blistering”), com a liberação de gás oxigênio durante a decomposição do reagente, que pode danificar a estrutura interna do papel, especialmente no caso de suportes muito deteriorados; (2) a presença de íons de sódio (Na^+), que podem remanescer adsorvidos no papel, como no caso do NaBH_4 , causando efeitos danosos pós-tratamento – a alternativa apresentada pelos autores foi a introdução da etapa de enxágue com cloreto de cálcio; (3) o elevado pH das soluções de branqueamento (pH 10.2), o que pode resultar em hidrólise alcalina das cadeias de celulose; (4) a desvantagem inerente aos tratamentos oxidativos, que apesar de seus problemas, continuam sendo recorrentes em tratamentos de restauração por sua facilidade de uso e taxa de ação.⁴³

37. Burgess (1982).

38. *Id.*

39. Ma *et al.* (2018).

40. Baldin, Calvini e Zappalà (2008).

41. Ma *et al.*, *op. cit.*

42. Baldin, Calvini e Zappalà (2008).

43. Baldin, Calvini e Zappalà, *op. cit.*

44. Tripathi, Bhardwaj e Roy Ghatak (2020).
45. Robertson (2014).
46. American Institute for Conservation (2024).
47. Keyes (1982).
48. Camargos *et al.* (2019).
49. Decoux (2002, p. 188).
50. Gupta, Kapoor e Shukla (2020).
51. Van Dyke (2003, p. 93).
52. Zervos e Alexopoulou, *op. cit.*

Apesar de ser um dos processos mais recorrentemente utilizados na indústria para o branqueamento de polpas celulósicas, resultando em polpas parcialmente ou completamente livres de cloro,⁴⁴ o uso de ozônio em tratamentos de restauração ainda não foi sistematicamente reportado na literatura. Em um estudo preliminar considerando a utilização de O₃ para a eliminação de odor, Robertson indicou que a exposição a baixas doses de O₃ por tempos prolongados (63,5 horas) causou alterações em amostras de papel similares ao impacto do uso de H₂O₂ como um alvejante moderado. Doses elevadas de O₃ por tempos menos extensos (12 horas) resultaram em maiores danos químicos e perda de flexibilidade e resistência mecânica.⁴⁵

Diferentemente dos agentes químicos oxidantes apresentados entre os métodos mais e menos convencionais de branqueamento, tratamentos enzimáticos são usualmente apontados como alternativas para mitigar ou evitar a necessidade de execução de etapas de branqueamento em rotinas de restauração de papel.⁴⁶ Em 1982, Keyes já reportou que alterações de cor em obras em papel, especialmente devido a manchas remanescentes de adesivos e sujidades aderidas ao substrato, poderiam ser reduzidas pela ação de enzimas. Uma grande vantagem, divisada então, era a realização de branqueamento por um método que não se baseava em reagentes químicos tradicionais. A facilidade com que enzimas podem ser desnaturadas sugeria um bom potencial de segurança e controle no processo de redução de alterações de cor.⁴⁷ A carência de publicações concernentes especificamente ao uso de enzimas como agentes de branqueamento em protocolos de restauração de papel pode estar associada justamente aos desafios inerentes ao uso dessas proteínas altamente seletivas e extremamente sensíveis a condições ambientais e de pH, assim como à presença de inibidores, como a lignina. De fato, assim como acontece durante a hidrólise enzimática de biomassas lignocelulósicas em processos de sacarificação para a produção de bioetanol, a adsorção improdutiva das enzimas na superfície da lignina pode comprometer sua eficiência.⁴⁸ Ou seja, a presença de lignina pode causar uma inibição enzimática competitiva. Ao serem adsorvidas preferencialmente nesse componente polifenólico, as enzimas podem se tornar incapazes de interagir com os materiais a serem removidos do papel.

As enzimas são proteínas que catalisam a quebra de outras moléculas (substratos) em unidades (fragmentos) menores⁴⁹ (Figura 4). Angariando crescente protagonismo em métodos enzimáticos de branqueamento em processos oxidativos na indústria de papel e celulose, enzimas como xilanases e lacases podem ser alternativas eficientes, mais baratas e sustentáveis do que as técnicas tradicionalmente empregadas na indústria.⁵⁰ Na prática, enzimas como amilases, proteases e lipases têm sido historicamente empregadas na restauração de papel para a remoção de resíduos de adesivos e aglutinantes orgânicos,⁵¹ apesar de, em princípio, também poderem ser utilizadas para a remoção de manchas de cola de amido, gelatina e outros adesivos deteriorados, oxidados ou mofados.⁵²

As amilases são capazes de promover a hidrólise do amido, convertendo-o a unidades menores (dextrina → maltose → glicose). Assim, tais enzimas são particularmente úteis para a remoção, por exemplo, de resíduos de cola de amido envelhecida.⁵³ As proteases, por sua vez, atuam na hidrólise de proteínas e sua fragmentação em polipeptídios e, então, aminoácidos, sendo útil, por exemplo, para a remoção de colas animais envelhecidas. A água, que deve estar presente para que as reações de hidrólise ocorram, atua como agente de clivagem e transporta os produtos solúveis em água (glicose e aminoácidos) para fora das enzimas, permitindo sua remoção.

As enzimas são especialmente úteis em procedimentos de conservação-restauração que envolvam a remoção de camadas de adesivo muito espessas e resistentes, que de outro modo demandaria um longo período de umedecimento ou imersão. Adicionalmente, tratamentos enzimáticos, especialmente em aplicações pontuais, podem ser benéficos para suportes delicados, como papéis japoneses, papéis muito absorventes ou degradados, bem como outros objetos sensíveis à água. As condições de operação dependem das enzimas utilizadas. É notório que temperaturas e condições de pH específicas devem ser observadas para garantir a máxima eficiência da solução enzimática empregada em tratamentos de conservação. Portanto, tampões fosfato e acetato são comumente usados para estabilizar o pH.⁵⁴ Após a realização dos tratamentos, é imprescindível enxaguar o papel e desnaturar as enzimas, principalmente porque resíduos de enzima podem acarretar o amarelecimento do papel durante seu envelhecimento.⁵⁵

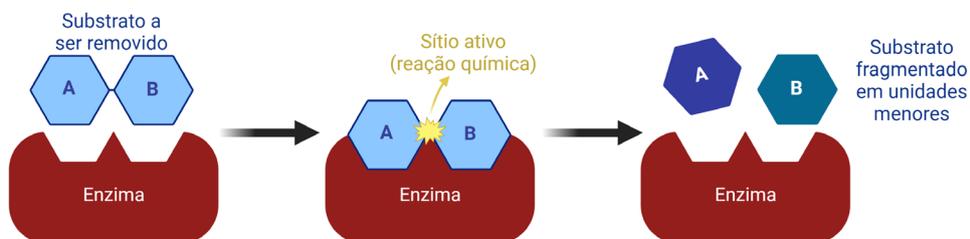


Figura 4 - Esquema simplificado do mecanismo de ação de enzimas durante a hidrólise de materiais a serem removidos de obras em papel. As enzimas, enquanto catalisadores, ligam-se ao substrato (a molécula a ser quebrada) em seu sítio ativo, no qual acontece a reação química de hidrólise. A presença de água permite que a enzima divida a molécula do substrato, resultando em fragmentos menores, mais facilmente removíveis. Elaborado pelas autoras com BioRender.com.

Tratamentos enzimáticos e o biobranqueamento constituem, assim, estratégias promissoras no âmbito da conservação-restauração de papel. A aplicação desse tipo de intervenção merece destaque em investigações experimentais futuras, considerando-se a ainda limitada quantidade de estudos disponíveis na literatura. Esses métodos oferecem uma abordagem mais sustentável e menos agressiva para a limpeza e o clareamento de documentos gráficos e obras de arte sobre papel. As enzimas utilizadas podem efetivamente degradar materiais que causam descoloração e manchas, reduzindo a necessidade de protocolos com agentes oxidantes – os quais podem ser mais

53. DeSantis (1983, p. 8).

54. Decoux, *op. cit.*, p. 190-191.

55. DeSantis, *op. cit.*, p. 26.

56. Hey (1977, p. 10).

57. *Id.*

58. Smuts (2014).

59. A aceleração da degradação da celulose em meio ao branqueamento com hipoclorito de sódio é percebida em solução com pH entre 5 (ácido) a 9 (alcalino), favorecendo a formação de ácido hipocloroso (HOCl). Sendo ele mais reativo que o hipoclorito (ClO) pode, facilmente, ligar-se a outros compostos, favorecendo o desencadeamento de reações da celulose e hemicelulose. Nas palavras de Antony Smith: "Extensive research by industry and conservation scientists has clearly demonstrated that there is a remarkable acceleration in the rate of oxidation of cellulose by hypochlorite solutions between pH 5 and 9. The oxidation of cellulose and other polysaccharides, such as hemicelluloses, by hypochlorite proceeds mainly to the carboxylic acid stage (-COOH) provided the pH is above 9. At lower pH values, the formation of carbonyl groups (>C=O) dominates, resulting in sensitivity to alkaline degradation and decrease in long-term stability." (Smith, 2012, p. 236). O pH ideal para solução de hipoclorito de cálcio é 11,05, enquanto para o hipoclorito de sódio é 11,55. A realização desse tratamento em papéis mais frágeis, com estado e conservação ruim, demanda que o pH seja diminuído (entre 9,5 -10), evitando prejuízos ao suporte e/ou a sua mídia. Essa diminuição pode ser feita com adição de ácido acético ou uso de solução tampão (sesquicarbonato de sódio Na₂CO₃.NaHCO₃). *Id.*, p. 236.

agressivos, causando alterações químicas no papel tratado. No entanto, é crucial a consolidação de pesquisas na área, com o intuito de entender plenamente os impactos a longo prazo desses tratamentos e otimizar suas condições de aplicação, garantindo a segurança e a eficácia na conservação de bens culturais celulósicos.

PONDERAÇÕES SOBRE OS EFEITOS ADVERSOS DO BRANQUEAMENTO E OUTRAS SOLUÇÕES POSSÍVEIS AOS CONSERVADORES-RESTAURADORES

Segundo Margaret Hey, ao realizar o branqueamento existem duas reações em curso: uma dada pela interação do agente branqueador com o papel e outra entre ele e as manchas de diferentes naturezas presentes na superfície do suporte. A interação entre a mancha e o agente são visíveis na realização do procedimento, enquanto a reação entre o branqueador e a celulose não. A invisibilidade dessa reação pode mascarar efeitos deletérios à estrutura física do papel, por isso é importante que o profissional que execute o procedimento tenha pleno conhecimento da química do branqueamento. Sobretudo, realize monitoramento do pH das soluções no decorrer do procedimento a fim de evitar reações adversas, tornando o branqueamento mais seguro ao mensurar as propriedades iniciais e finais das soluções.⁵⁶ Hey faz essa sinalização para o uso de métodos oxidantes de modo a controlar os processos e evitar a ocorrência de degradações da celulose dada pela hidrólise ácida. Tal monitoramento pressupõe que a execução do procedimento seja feita em laboratório com acesso à equipamentos calibrados e infraestrutura de segurança do trabalho, o que nem sempre é uma realidade acessível nos ateliês e laboratórios de restauração,⁵⁷ em especial no cenário brasileiro.

O entendimento da química dos processos é o que permite que tais procedimentos sejam realizados de modo seguro tanto para os conservadores-restauradores, quanto para a própria materialidade da obra – chamando atenção para uso de compostos como o já citado borohidreto de sódio danoso à saúde dos profissionais, e outros compostos como os agentes oxidantes que geram efeitos deletérios à celulose a longo prazo.

Ademais, é necessário frisar que nem toda obra pode ser submetida a tratamento aquoso, visto a possibilidade de solubilização do aglutinante que compõe a tinta aplicada em sua composição. O que por sua vez também exige o prévio conhecimento de técnicas pictóricas e da química das tintas. Ou seja, antes da realização do branqueamento e de qualquer processo, há a necessidade de compreensão das interações químicas nos diferentes tipos de substratos que compõem cada uma das obras tratadas. Além disso, é necessário o conhecimento do pH dos materiais constituintes da obra, visto que compostos com sensibilidade a meios

alcalinos podem reagir negativamente a agentes como o borohidreto de sódio e hipocloritos.⁵⁸ O controle do pH também contribui para que o procedimento seja feito com maior segurança. Permite que o profissional possa prever e controlar o grau de branqueamento a ser alcançado, podendo utilizar uma baixa concentração de determinado agente alvejante ou redutor sem prejuízo ao suporte e sua mídia.⁵⁹

O branqueamento já foi uma prática considerada benéfica, endossada por profissionais da área e frequentemente aplicada e difundida até os anos 1970, com uso de agentes oxidantes como o permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, e outros a base de cloro (Cl)⁶⁰. Conforme ocorrem os avanços tecnológicos e científicos na área da conservação e restauração de papel, realizam-se análises sobre suportes anteriormente submetidos a esse procedimento, detectando danos como a fragilização da estrutura do suporte, alteração de coloração de pigmentos de origem orgânica, entre outros. Logo, com a publicização dessas pesquisas, o branqueamento foi se tornando um procedimento controverso, tanto que alguns conservadores-restauradores se recusam a realizá-los.⁶¹ A ressalva feita em favor de sua execução está em sua atuação “benéfica” na remoção de manchas de óleos e metais com elevado potencial de deterioração da celulose. A instabilidade química intrínseca a esses compostos favorece a ocorrência de interações, o que contribui para reatividade com a celulose e outros compostos que integram a materialidade da obra.⁶²

Caso tal procedimento deva ser executado, mesmo frente às controvérsias, ele deve ser precedido de testes e de estudo do método adequado, de acordo com a especificidade de cada suporte: tipo de fibra, tipo de polpa, tipo de técnica pictórica, coloração do suporte e outros. É necessário que os conservadores-restauradores tenham conhecimento sobre impactos nocivos de cada um dos métodos. Por exemplo: o uso de peróxido de hidrogênio desencadeia reações com partículas metálicas residuais da confecção do papel, produzindo manchas na interação com esse agente oxidante, também favorece processos de oxidação de tintas inorgânicas composta por íons metálicos. Agentes oxidantes atuam nas ligações conjugadas presente em pigmentos orgânicos, a quebra das ligações duplas altera a coloração de pigmentos de origem vegetal como o azul índigo.⁶³ Em meio alcalino, constituintes não celulósicos do papel, como a lignina e seus subprodutos, podem produzir manchas em tons amarelo-avermelhados.⁶⁴ A lignina ainda pode reagir de forma adversa em condições ácidas e alcalinas, formando compostos clorados durante o branqueamento, produzindo manchas escurecidas no papel.⁶⁵ O borohidreto de sódio e o peróxido de hidrogênio são incompatíveis com alguns tipos de material fotográfico, podem interagir com a gelatina presente nas emulsões desencadeando a formação de radicais livres que interagem com íons de ferro também presente nesse material responsável por aglutinar sais de prata, provocando áreas de manchas na imagem.⁶⁶

Nesse ponto, a aplicação de métodos alternativos de branqueamento pode ser um meio termo entre a realização do procedimento e a conservação do mate-

60. Smuts, *op. cit.*

61. *Id.*

62. *Id.*

63. *Id.*

64. Do processo de alteração da coloração da lignina exposta a álcalis, Hey explica que: “Papers containing residual lignin will, however, themselves react unfavourably to strongly alkaline solutions, turning varying shades of yellow-red. Treatment of such papers with hypochlorite solutions (especially sodium hypochlorite calcium hypochlorite does not always react, probably due to its generally lower initial pH values- p. 210 - see later) will result in an unwanted colour change. The reason for this is uncertain. It could be due to the continued presence of chlorolignins from the fibre preparation stage. These will give red colours in the presence of alkali. Another possibility is the presence of lignosulphonic acids which together with alkalis and iron (always present in wood cellulose) will produce red colours. In order to prevent these colour changes any paper suspected of containing lignin should first be tested” (Hey, 1977, p. 11).

65. Smith (2012, p. 228).

66. Brückle e Henninge, *op. cit.*, 2017, p. 12.

67. Smith, *op. cit.*, 2012.

68.Cf. Barrulas *et.al.* (2020); Iannucelli e Sotgiu (2010).

69. Brückler e Henniges (2017).

rial a longo prazo. A aplicação de sistemas quelantes pode ser apropriado, atuando de modo seletivo na remoção de manchas causadas por oxidações de metais e/ou pela presença de partículas metálicas nas fibras do papel. Outra opção é a aplicação de ácidos fracos, como o cítrico ou oxálico, para remoção de manchas causadas por metais. Nesse sistema de limpeza, eles atuam como quelantes no sequestro de íons metálicos.⁶⁷ Para a remoção de óleos oxidados, a aplicação de enzimas (lipases) é um método alternativo para a remoção de manchas causadas por esse material gorduroso sem a aplicação de agentes alvejantes.

Tratando ainda de formas mais seguras para a remoção de manchas e para o branqueamento, deve-se considerar, no primeiro momento, a aplicação de métodos menos invasivos. Por exemplo:

- banhos em água deionizada feitos em temperatura ambiente ou morna para remoção de manchas e sujidades hidrossolúveis;
- aplicação de clareamento pontual;
- aplicação de soluções de branqueadores com baixa concentração de agente redutor ou oxidante;
- uso de hidrogéis na remoção de manchas causadas por fungos;⁶⁸
- branqueamento com exposição controlada à luz (*light bleaching*)

Irene Brückler e Ute Henniges indicam que a realização segura do branqueamento também passa pela sistematização dos procedimentos e constante avaliação dos critérios externos à obra. As autoras propõem um esquema metodológico (Figura 5) com repetidas pausas estratégicas para avaliações no decorrer do processo de restauração.⁶⁹ O intuito é auxiliar os conservadores-restauradores na tomada de decisões em relação aos prós e contras das intervenções. Além disso, enumeram doze orientações para que tal procedimento seja realizado de modo seguro, entre os quais destacam-se:

- prévia reunião de informações sobre a materialidade do objeto por meio de técnicas analíticas;
- documentação dos processos;
- atenção à escolha de métodos de tratamento aquoso adequados ao estado de conservação da obra, optando por técnicas de imersão, flutuação, entrefolhamento, inclinação ou tratamento em mesa de sucção;
- avaliação do suporte após secagem total para observação da efetividade do procedimento;

- execução de testes para detecção de efeitos adversos, posteriores ao tratamento;
- realização do branqueamento em etapas para que o processo seja controlado e realizado de modo uniforme, evitando que suporte seja novamente submetido ao processo.

70. Brückler e Henniges (2017, p. 14).

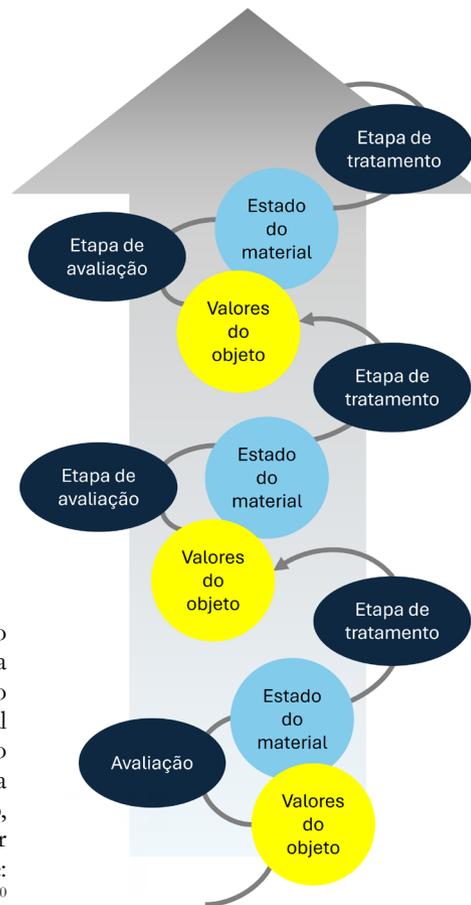


Figura 5 - Esquema metodológico proposto por Irene Brückler e Ute Henniges de modo a auxiliar conservadores-restauradores ao longo do tratamento de suportes em papel, em especial na realização do branqueamento quando o procedimento for necessário. O esquema mobiliza uma postura crítica ao longo do tratamento, põe em diálogo o estado do material e o valor simbólico da obra dado em sua recepção. Fonte: Adaptação do artigo *Thoughts on bleaching guidelines*.⁷⁰

UM DEBATE À LUZ DA TEORIA DA RESTAURAÇÃO: BRANQUEAMENTO, FAZER OU NÃO FAZER?

As questões levantadas no tópico anterior situam as problemáticas em torno da realização do procedimento de branqueamento. Dentro dessa questão, é necessário ponderar: até que ponto a execução desse procedimento é válida? Ele pode ser realizado de forma cautelosa sem representar uma série de danos inevitáveis à obra? Esse ainda é um debate em construção, para o qual Irene Brückler e Ute Henniges contribuem sobremaneira por meio do

71. Brückle e Henniges (2017).

72. Trecho original: “[...] el cuadro había disminuido de tamaño; la silhueta del caballero, antes invisible, era ahora claramente perceptible por el contraste entre el traje negro y el fondo, que antes era negro y ahora era gris”. Sobre a alteração, Viñas ainda narra que: “[...] el color dorado de la empuñadura de la espada se había transformado en plateado; el tenue halo que rodeaba la cabeza del retrato había desaparecido, así como la firma que tenía la pintura” (Viñas, 2003, p. 84).

artigo *Thoughts on bleaching guidelines*, sinalizando, sobretudo, que a opção pela execução ou não desse procedimento é uma decisão que envolve questões técnicas e científicas, mas também outras externas à materialidade da obra, como seus aspectos culturais, históricos e estéticos. Pensamento que é desenhado no supracitado diagrama elaborado pelas autoras (Figura 2).

Nesse debate, Brückle e Henniges buscam distanciar a prática da conservação e restauração de uma ação meramente mecanizada e processual com o objetivo de realizar pequenos reparos nos suportes de papel. Desse modo, reforçam a importância de se diferenciar a execução especializada dos conservadores e restauradores, de uma manualidade acurada que, habilidosamente, executa reparos sobre esses bens culturais. As autoras argumentam que a prática da restauração não se define apenas por uma manualidade habilidosa, pelo trabalho técnico, mas por uma ação crítica construída na formação acadêmica dos conservadores-restauradores.⁷¹ Ou seja, esses profissionais não são apenas executores e reprodutores de uma técnica, nem somente cientistas das ciências naturais, ou das ciências humanas, mas sim, profissionais que diante de uma formação interdisciplinar – de viés crítico e devidamente fundamentada nas bases metodológicas, científicas e teóricas –, exercem os procedimentos sobre a materialidade das obras visando sua recondução ao seu contexto sociocultural, reabilitando sua fruição para atual e para as próximas gerações.

A realização do branqueamento não pode ser uma medida *sine qua non*. Ou seja, um procedimento feito de modo serializado com a finalidade de oferecer uma estética “nova” ao papel. Condição que reforça uma leitura comparativa do antes e depois da obra e, por sua vez, estimula sentidos baseados no binômio antigo e novo.

No que toca à teoria contemporânea da restauração de Salvador Muñoz Viñas, a atuação dos conservadores e restauradores deve estar sintonizada não só em uma leitura sobre um suposto estado de autenticidade da obra, mas orientada aos aspectos socioantropológicos e culturais, aos valores simbólicos dos bens culturais. Como exemplo dessa reflexão, Viñas comenta a restauração da pintura *O cavaleiro com a mão no peito* (1584) de El Greco. No processo de limpeza, o profissional removeu camadas da pintura até chegar ao nível que ele considerou como o estado original da obra. Essa intervenção alterou profundamente a pintura, modificou aspectos de luz e sombra e as cores da composição, o que por fim descaracterizou a obra, fazendo com que ela perdesse sua leitura no contexto cultural. Como narra Viñas, “[...] o quadro diminuiu de tamanho, a silhueta do cavaleiro, antes visível, era agora claramente perceptível devido o contraste entre o traje escuro e o fundo que, antes era escuro, agora é cinza”⁷². Segundo o teórico, em 1999, o caso noticiado pela empresa causou uma grande convulsão nacional já que a intervenção foi lida como uma descaracterização de uma obra identitária dos espanhóis. Mesmo se tratando de procedimentos referentes aos suportes de pintura de cavalete, esse episódio é em-

blemático para ponderarmos sobre procedimentos invasivos e de caráter irreversível tal como o branqueamento. Ele joga luz sobre a complexidade da atuação do profissional de conservação e restauração, e especialmente indica que a ação sobre a materialidade da obra não é um ato circunscrito a ela, mas uma ação que reverbera em aspectos públicos referente à memória, à identidade, à cultura.

Da questão do branqueamento, ainda à luz da teoria da restauração, é possível trazer à baila as reflexões de Cesare Brandi em relação à dimensão estética e histórica da obra de arte. Brandi sinaliza que a passagem do tempo também confere uma historicidade ao material, o que por sua vez deve ser um fato a ser ponderado pelos conservadores-restauradores na execução do branqueamento. A realização desse procedimento de modo a conferir uma tonalidade branca ao papel, dotando o material de aspecto novo e asséptico pode incorrer em uma “descaracterização” do tempo da obra. Argumento que conflui com o de Henniges e Potthast, ao defender que papéis históricos não devem ser submetidos a esse procedimento, já que sua execução pode interferir em sentidos de autenticidade e passagem de tempo.⁷³

Tratando-se ainda de papéis históricos, ressalta-se a importância de preservação da informação frente à estética do suporte. Caso sua legibilidade esteja prejudicada, o branqueamento pode ser realizado de modo pontual, viabilizando apenas a reabilitação da função desse objeto. Da mesma forma, tratando-se de obras de arte, o branqueamento pode ser realizado de modo seletivo em determinadas áreas que estejam atrapalhando a fruição da imagem. No caso de um papel amarelecido oferecer prejuízos à fruição, seu branqueamento pode ser feito de modo a apenas o atenuar, deixando-o ainda no espectro de cores quentes, evitando alcançar tons brancos e acinzentados, que podem, inclusive, alterar a proposta da obra.⁷⁴ Ainda é válido ressaltar que o próprio amarelecimento pode fazer parte da obra, principalmente quando se trata de obras de arte contemporânea, em que artistas incorporam a condição de deterioração à sua poética. Fato que reforça ainda mais a importância de conhecimento da história, da teoria, e da crítica de arte pelos conservadores-restauradores, em adição do diálogo com a teoria da conservação-restauração de arte contemporânea. Trabalhos desenvolvidos por pesquisadores do campo, como Magali Melleu Sehn, Humberto Farias de Carvalho e Irene Brückler, apresentam estudos de casos que auxiliam no traçar de metodologias de tratamento e orientam intervenções nesse tipo de obra.

Em suma, os conservadores-restauradores devem ponderar sobre até que ponto o branqueamento deve ser executado a fim de viabilizar a fruição e a legibilidade da obra e de documentos sem causar prejuízos em seus sentidos históricos e artísticos. Por isso, reforça-se a importância de uma postura crítica frente aos processos de restauração, cabendo aos conservadores-restauradores – com base nos aspectos éticos e estéticos, e munidos da teoria da restauração –, questionarem-se sobre a extensão da intervenção, ponderando seus prós e contras. Analisando em conjunto a materialidade da obra e seus aspectos externos como seus diferentes sentidos de recepção.

73. Henniges e Potthast, *op. cit.*, p. 295.

74. Smuts, *op. cit.*

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo do artigo é colocar uma lupa sobre o branqueamento, mapeando seus métodos convencionais e não convencionais, apontando também para pesquisas recentes sobre outras metodologias aplicadas no processo. Desse modo, as implicações moleculares e fenomenológicas do procedimento estudado são extrapoladas para além do já conhecido uso dos agentes oxidantes, como os hipocloritos de sódio e cálcio, abarcando também estratégias menos usuais, com o uso de ozônio e de enzimas.

Os princípios metodológicos e aspectos físico-químicos discutidos no presente artigo podem fornecer ferramentas relevantes para a atualização e o aprofundamento crítico a respeito de intervenções de branqueamento por conservadores-restauradores. Os critérios de ação, nesse âmbito, devem ser embasados em um amplo conhecimento dos aspectos físico-químicos, éticos e técnicos dos procedimentos adotados. Portanto, a contribuição das ponderações propostas pode cooperar para a tomada de decisão, a ação crítica e a avaliação de intervenções anteriores.

Adicionalmente, a disseminação de estudos sobre o branqueamento, especialmente a produção de literatura em língua portuguesa, também impulsiona a circulação e o aperfeiçoamento de produções acadêmico-científicas na área. Grande parte do debate sobre branqueamento é feito em língua inglesa, o que representa uma dificuldade na capilarização desse debate nas graduações em Conservação-Restauração, nas disciplinas de conservação e restauração de suportes gráficos.

No contexto brasileiro, a produção em língua portuguesa tende a fomentar um maior fluxo de circulação de informações no campo, adensando debates no âmbito do ensino, principalmente, em revisões relacionadas ao ensino do branqueamento. Além dessa questão, no que toca ao cotidiano dos profissionais, podemos citar mudanças nos processos de restauração no que diz respeito à difusão de novas metodologias de branqueamento e formas mais seguras de realizá-lo.

Os estudos de Irene Brückler e Ute Henniges apontam para uma metodologia que se baseia em ações menos invasivas para o tratamento de manchas e alterações de coloração no papel. Indicam como ponto de partida a aplicação de banhos iniciais com água deionizada e outros métodos menos invasivos que precedem a execução do branqueamento por aplicação de agentes oxidantes ou redutores. Sobretudo, as autoras destacam a urgência de uma uniformização dos procedimentos de intervenção, em vias de evitar que os papéis sejam submetidos a repetidos branqueamentos que contribuam para a fragilização do suporte. Nesse ponto, é importante sinalizar a necessidade de adensamento das discussões sobre a realização do branqueamento em instituições de guarda, visando o estabelecimento de um protocolo de avaliação atuante que uniformize os processos e opte por métodos mais seletivos e com baixo impacto sobre a obra.

Além disso, a nível institucional, é fundamental a construção de uma base documental para armazenamento dos dados dos procedimentos de restauração das obras: relatórios de restauração, fichas de diagnóstico, laudo do estado de conservação e documentação fotográfica da obra. Esse aporte documental é importante para criação de um prontuário da obra que será fundamental para traçar propostas de tratamento, visando evitar a execução de outro procedimento de branqueamento na mesma obra.

Com base na metodologia de Brückler e Henniges, que prioriza procedimentos menos invasivos e considerando todas as explicações apresentadas sobre as implicações e alterações químicas desencadeadas especialmente por métodos oxidativos tradicionais, é necessário considerar o branqueamento como método executado quando os demais não produzirem os efeitos desejados para viabilizar ou melhorar a fruição da obra. Caso seja uma condição *sine qua non*, além das avaliações e dos cuidados ao longo do tratamento, conforme já citados, deve-se atentar ainda para a execução de um plano de conservação preventiva, visando mitigar e neutralizar os agentes causadores dos danos que fizeram com que a obra passasse por intervenção. Justamente por isso, destacamos a importância de uma ação integrada entre a execução de um plano de conservação preventiva e a restauração, traçado pelos conservadores-restauradores.

SOBRE AS AUTORAS

Luiza Batista Amaral

Bacharel em Conservação e restauração pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), mestre e doutora em Teoria e História da Arte pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), atualmente faz pós-doutoramento no Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF-RJ). É professora do departamento de Artes Visuais da Uninassau/RJ. Atua como conservadora-restauradora contratada no Laboratório Central de Conservação e Restauração do Museu Nacional. E-mail: lubauff@gmail.com.

Camilla Henriques Maia de Camargos

Doutora em Ciências (Físico-Química) pelo Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), mestre em Química (Físico-Química) pelo Programa de Pós-Graduação do Departa-

mento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e graduada em Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis pela Escola de Belas Artes (EBA) da mesma instituição. Realizou estágios de pós-doutorado na Universidade de Florença, na Unicamp e na Universidade Federal de Pelotas. Professora adjunta do curso de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis junto ao Centro de Conservação e Restauração de Bens Culturais (Cecor) da EBA/UFMG. E-mail: camillahmcamargos@gmail.com.

REFERÊNCIAS

Livros, artigos e teses

AHN, K. *et al.* Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? *Cellulose*, v. 26, n. 1, . 429-444, Jan. 2019.

AMARO, Fernando Menezes. Clareamento com luz artificial. (Poster) *In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABRACOR*, 12., 2006, Fortaleza. *Anais [...]*. [S. l.]: Abracor, 2006. Disponível em: <https://x.gd/RVOaW>. Acesso em: 23 mar. 2024.

AMARO, Fernando Menezes. Clareamento com luz artificial. Rio de Janeiro: Fundação Biblioteca Nacional, s.d. Disponível em: <https://www.gov.br/bn/> Acesso em: 20 nov. 2023.

BALDIN, A.; CALVINI, P.; ZAPPALÀ, M. P. A preliminary study on paper bleaching with sodium percarbonate. *Restaurator*, v. 29, n. 2, p. 107-124, Jun. 2008.

BOJANOSKI, S; ALMADA, M. *Glossário ilustrado de conservação e restauração de obras em papel: danos e tratamentos*. Belo Horizonte: Fino Traço, 2021. Disponível em: <https://x.gd/JsuEY>. Acesso em: 23 mar. 2024.

BARRULAS, Raquel V.; NUNES, André D.; SEQUEIRA, Sílvia O.; CASIMIRO, Maria Helena; CORVO, Marta C. Cleaning fungal stains on paper with hydrogels: the effect of pH control. *International Biodeterioration & Biodegradation*, n. 152, Aug. 2020. DOI: 10.1016/j. ibiod.2020.104996.

BRUCKLER, I.; HENNIGES, U. Thoughts on bleaching guidelines. *Journal of Paper Conservation*, v. 18, n. 1, p. 10-17, 2017. DOI: 10.1080/18680860.2017.1339407.

BUDISCHOWSKY, D. *et al.* Degradation of cellulosic key chromophores by ozone: a mechanistic and kinetic study. *Cellulose*, v. 28, n. 10, p. 6051-6071, Jul. 2021.

BURGESS, H. D. Relationships between colour production in cellulose and the chemical changes brought about by bleaching. *In: AIC ANNUAL MEETING*, 10., 1982, Milwaukee. *Proceedings [...]*.

[S. I]: AIC, 1982. Disponível em: <https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v01/bp01-05.html>. Acesso em: 18 jul. 2024.

CAMARGOS, C. H. M.; POGGI, G.; CHELAZZI, D.; BAGLIONI, P.; REZENDE, C. A. Strategies to mitigate the synergistic effects of moist-heat aging on TEMPO-oxidized nanocellulose. *Polymer Degradation and Stability*, v. 200, e109943, 2022. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109943

CAMARGOS, C. H. M.; SILVA, R. A. P.; CSORDAS, Y.; SILVA, L. L.; REZENDE, C. A. Experimentally designed corn biomass fractionation to obtain lignin nanoparticles and fermentable sugars. *Industrial Crops and Products*, v. 140, e111649, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111649.

DECOUX, Sandrine. Enzymes used for adhesive removal in paper conservation: a literature review. *Journal of the Society of Archivists*, v. 23, n. 2, p. 187-195, 2002. DOI: 10.1080/003379810220000006372.

DESANTIS, Pia C. Some observations on the use of enzymes in paper conservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, v. 23, n. 1, p. 7-27, 1983. DOI: 10.1179/019713683806028323.

FIGUEREDO JUNIOR, João Cura D'Ars. *Química aplicada à conservação e restauração de bens culturais: uma introdução*. Belo Horizonte: São Jerônimo, 2012. 208 p.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; OKITA, Y.; ISOGAI, A. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, v. 25, n. 9, p. 1502-1508, 2010. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.015.

GU, F.; LIU, H. Hydroxyl radicals-mediated oxidative cleavage of the glycosidic bond in cellobiose by copper catalysts and its application to low-temperature depolymerization of cellulose. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 41, p. 1073-1080, 2020. DOI: 10.1016/S1872-2067(20)63569-0.

GUPTA, G. K.; KAPOOR, R. K.; SHUKLA, P. Advanced techniques for enzymatic and chemical bleaching for pulp and paper industries. In: SHUKLA, P. (ed.). *Microbial enzymes and biotechniques: interdisciplinary perspectives*. Singapore: Springer, 2020. p. 43-56.

HENNIGES, Ute; POTTHAST, Antje. Bleaching revised: impact of oxidative and reductive bleaching treatments on cellulose and paper. *Restaurator: International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, Germany, p. 294-320, 2009. DOI: 10.1515/rest.017.

HETTEGGER, H. *et al.* Pitfalls in the chemistry of cellulosic key chromophores. *Cellulose*, v. 26, n. 1, p. 185-204, Jan. 2019.

KEYES, K. M. Alternatives to conventional methods of reducing on paper discoloration in works of art on paper. In: AIC ANNUAL MEETING, 10., 1982, Milwaukee. *Anais [...]*. [S. I]: AIC, 1982. Disponível em: <https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v01/bp01-15.html>. Acesso em: 19 mar. 2024.

IANNUCELLI, Simonetta; SOTGIU, Silvia. Wet treatments of works of art on paper with rigid gellan gels. *The Book and Paper Group Annual*, n. 29, p. 25-39, 2010.

KUMAR, A. Biobleaching: an eco-friendly approach to reduce chemical consumption and pollutants generation. *Physical Sciences Reviews*, v. 6, n. 4, Abr. 2021.

MA, J. *et al.* Stability of dissolved percarbonate and its implications for groundwater remediation. *Chemosphere*, v. 205, p. 41-44, Ago. 2018.

ROBERTSON, J. The effect of ozone and hydrogen peroxide bleaching on the copper number of paper. *Journal of the Canadian Association for Conservation*, p. 31-36, 2014.

SILVA, Ana Flávia Alves da; AUGUSTIN, Raquel França Garcia. Restauro da gravura “Sou 2 contigo”, de Danúbio Gonçalves: reflexões sobre tratamentos de remoção de manchas e critérios de intervenção. *Acesso Livre*, n. 11, jan./jun. 2019. Disponível em: <https://x.gd/E5qqp>. Acesso em: 23 mar. 2024.

SMITH, Anthony W. Bleaching in paper conservation. *Restaurator: International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, v. 33, n. 3/4, Jan. 2012. DOI: 10.1515/res-2012-0011.

SMUTS, Sigourney. Diagnosis and decision making for current oxidative and reductive bleaching treatments used on paper. *CeROArt*, n. 4, Fev. 2014. DOI: 10.4000/ceroart.4068.

SUESS, Hans U. Bleaching. *Restaurator: International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, v. 30, p. 245-279, 2009. DOI: 10.1515/rest.015.

TRIPATHI, S. K.; BHARDWAJ, N. K.; ROY GHATAK, H. Developments in ozone-based bleaching of pulps. *Ozone: Science & Engineering*, v. 42, n. 2, p. 194-210, Mar. 2020.

VAN DYKE, Yana. Practical applications of enzymes in paper conservation. *In: KOESTLER, Robert; KOESTLER, Victoria; CHAROLA, A. Elena; NIETO-FERNANDEZ, Fernando. (ed.). Art, biology, and conservation: biodeterioration of works of art. New York: Metropolitan Museum of Art, 2003. p. 152-171.*

VINÑAS, Salvador Muñoz. *La restauración del papel*. Madrid: Editorial Tecnos, 2010.

VINÑAS, Salvador Muñoz. *Teoría contemporánea de la restauración*. Madrid: Síntesis, 2003.

ZERVOS, S.; ALEXOPOULOU, I. Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*, v. 22, n. 5, p. 2859-2897, Out. 2015.

ZWIRCHMAYR, N. S. *et al.* Degradation of the cellulosic key chromophores 2,5- and 2,6-dihydroxyacetophenone by hydrogen peroxide under alkaline conditions: chromophores in cellulose, XVII. *Cellulose*, v. 25, n. 7, p. 3815-3826, Jul. 2018.

Sites

AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION (AIC). *BPG bleaching*. AIC Wiki. Disponível em: https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Bleaching. Acesso em: 19 mar. 2024.

Artigo apresentado em: 23/03/2024. Aprovado em: 30/08/2024.



All the contents of this journal, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution License