

# Comparativo de métodos não-invasivos para análise e caracterização de tinta ferrogálica

DOI: 10.5281/zenodo.19895136

Anthony Monteiro Lima<sup>a\*</sup>

Iron gall ink was widely used in the production of historical manuscripts, playing a fundamental role in the preservation of records over centuries. However, its complex chemical composition and associated degradation processes make its characterization a significant analytical challenge, especially in the context of cultural heritage conservation. Given this scenario, this work consists of a comparison of possible analytical methods to characterize, quantify, and study iron gall ink and its implications on the various materials in which it is found, without resorting to processes that could damage the analyzed documents.

A tinta ferrogálica foi amplamente utilizada na produção de manuscritos históricos, desempenhando um papel fundamental na preservação de registros ao longo de séculos. No entanto, sua composição química complexa e os processos de degradação associados tornam sua caracterização um desafio analítico relevante, especialmente no contexto da conservação do patrimônio cultural. Diante deste cenário, este trabalho consiste numa comparação de possíveis métodos analíticos para caracterizar, quantificar e estudar tinta ferrogálica e suas implicações nos diversos materiais em que ela é encontrada, sem recorrer a processos que possam prejudicar os documentos analisados.

<sup>a</sup>Universidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

\*E-mail: anthonymonteiro2877@gmail.com

**Palavras-chave:** Ferrogálica, Preservação, Análise não-invasiva

Recebido em 13 de Abril de 2026,  
Aprovado em 26 de Abril de 2026,  
Publicado em 30 de Abril de 2026.

## Introdução

A tinta ferrogálica faz parte de um dos dois grandes grupos de tintas de escrita utilizadas da antiguidade até o início do século XX, que são as tintas com base em complexos organometálicos. Esta tinta era confeccionada geralmente com extrato de galhas ou outras fontes de taninos, um sal de ferro (comumente  $\text{FeSO}_4$ ), goma arábica, água e, por vezes, adições que intensificassem a cor escura.<sup>1</sup> Ela foi criada com o intuito de substituir a tinta negra de fumo, que com o tempo desaparecia do suporte de papel, contudo, a tinta ferrogálica apresentava uma outra desvantagem: fortes probabilidades de degradação do suporte, perdendo-se o conteúdo.<sup>2</sup>

No Ocidente, considera-se que a tinta ferrogálica impulsionou-se no século XIII e, a partir de então, foi utilizada com constância principalmente em manuscritos, mas também em alguns desenhos e pinturas. Sua ampla utilização gerou diversas receitas diferentes baseadas nos mesmos elementos, documentando-se uma vasta variabilidade.<sup>3</sup> Estes dois fatores são importantes para se colocar tanto a importância histórica da tinta ferrogálica quanto a importância

de seu estudo aprofundado: o entendimento de diversas ocorrências históricas pode depender do estudo estrutural, de conservação e de restauração da tinta ferrogálica.<sup>3,4</sup>

A conservação é o fator de preocupação principal, tendo em vista a tendência da tinta ferrogálica de degradar o suporte em que está inserida. O mecanismo de degradação pode ser bem complexo e depende de fatores diversos, mas os relatados com mais frequência são a hidrólise catalisada por ácido sulfúrico, que reduz as propriedades mecânicas do papel, e a oxidação catalisada pelo  $\text{Fe(II)}$  presente na tinta, que desenvolve compostos voláteis, enfraquece mecânicamente o papel e descolore.<sup>5</sup> Sendo assim, é fundamental a aplicação de métodos analíticos para estudo e caracterização de tintas ferrogálicas em materiais antigos, não só para retardamento dos efeitos de degradação mas também para identificar e datar peças históricas.<sup>6,7</sup>

Diversos métodos analíticos já foram empregados no estudo da tinta ferrogálica. A necessidade de preservação dos documentos leva a maioria das análises a serem por métodos não-destrutivos, como fluorescência por raios X (XRF), espectroscopia Raman e no infravermelho (FTIR). Porém,

para obter maior detalhamento, é também empregado técnicas cromatográficas e espectrométricas, que envolvem amostragem. Apesar do detalhamento, a necessidade de amostragem gera dificuldades ao se considerar a baixa quantidade possível de se obter da tinta *in situ*, além da interferência do material de suporte.<sup>6,7</sup> Fica clara, portanto, a necessidade de uma análise crítica dos métodos disponíveis a fim de declarar os mais eficazes para a análise de documentação histórica diante de todos os desafios apresentados.

Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho é revisar métodos analíticos empregados na análise de tinta ferrogálica a partir de dois trabalhos de Aceto e colaboradores e um de Corregidor e colaboradores, que descrevem e criticam os métodos, com o intuito de discutir vantagens e desvantagens de cada ao analisar manuscritos históricos e priorizar a preservação do patrimônio cultural.<sup>4,6,7</sup>

## Metodologia

A seleção dos estudos a serem considerados foi baseada a partir de buscas em bases de dados científicas utilizando conceitos relacionados à tinta ferrogálica, métodos analíticos, análise de manuscritos e preservação histórica como palavras-chave. Foram incluídos estudos experimentais focados no comparativo entre métodos analíticos no estudo e caracterização de tinta ferrogálica em documentação histórica. Os artigos buscam avaliar a efetividade de diferentes técnicas não destrutivas, sua aplicabilidade e viabilidade diante de diversos cenários com suas vantagens e limitações, visando a preservação histórica.

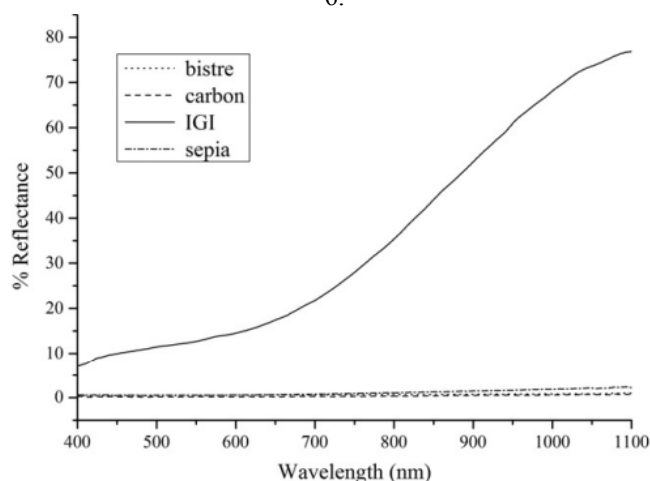
## Resultados e discussão

Os estudos abordados evidenciam a ampla variedade de técnicas analíticas disponíveis na caracterização de tinta ferrogálica, trazendo também a complexidade química deste composto que exige por vezes uma análise híbrida. Em geral, a escolha do método depende do equilíbrio entre necessidade de detalhamento e preservação da documentação, apesar de sempre buscar-se métodos não invasivos.<sup>6,7</sup>

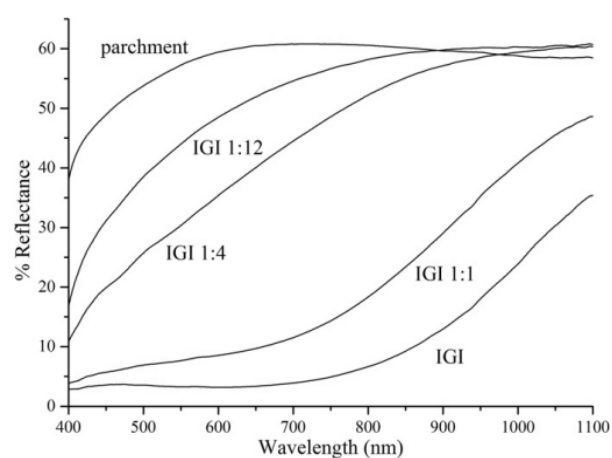
Em todos os três trabalhos foram abordadas técnicas não-destrutivas que, diante do objetivo de preservação dos documentos históricos, seriam as mais recomendadas. A primeira técnica no trabalho de Aceto e colaboradores no estudo de diferenciação de tinta ferrogálica na presença de outras tintas foi a espectroscopia de reflexão em UV-Vis-NIR com fibras ópticas, conhecida como FORS.<sup>6</sup> Esta técnica consiste na reflexão difusa de radiação UV, visível e de

infravermelho próximo, usada em amostras sólidas ou líquidas que apresentem reflexão especular, ou seja, em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão.<sup>8</sup> É relatado pelos autores que esta técnica é de difícil interpretação para o caso de tinta ferrogálica no caso de não ser conhecida a tinta analisada, pois a reflectância pode variar muito por diversos fatores. Os mecanismos de degradação da tinta, as diferenças de composição considerando aditivos utilizados ao longo da história e a diluição da tinta são fatores modificadores da tonalidade observada que, por consequência, gera diferenças de reflectância que prejudicam a veracidade da análise. Contudo, é uma técnica que consegue identificar a presença de tinta ferrogálica (apesar de não sua composição) de forma não invasiva, sendo assim, quando associada com outras técnicas, pode ser valiosa.<sup>6</sup>

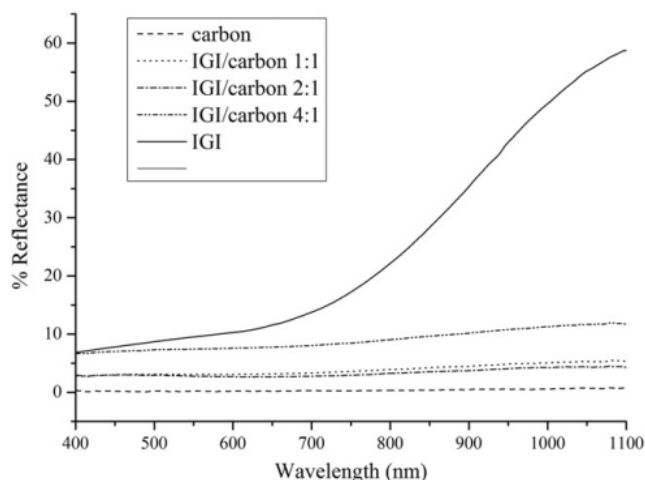
**Figura 1.** Espectro por FORS de tinta ferrogálica (IGI) e tintas à base de bistre, carbono e sépia.. Extraído da referência 6.



**Figura 2.** Espectro por FORS de tinta ferrogálica (IGI) em diferentes proporções de pigmento e meio. Extraído da referência 6.

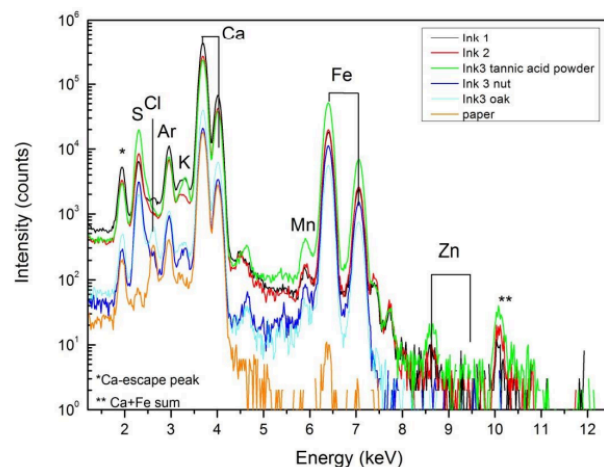


**Figura 3.** Espectro por FORS de tinta ferrogálica (IGI) em diferentes proporções de pigmento e carbono, aditivo comumente utilizado para escurecer a tinta. Extraído da referência 6.



Em ambos trabalhos de Aceto e colaboradores é utilizada a técnica de fluorescência de raios-X (XRF).<sup>4,6</sup> Esta técnica é capaz de determinar a composição, além de quantificar as espécies químicas presentes numa amostra através da particularidade de fluorescência que cada átomo possui.<sup>9</sup> Os autores julgaram esta técnica a mais plausível para análise *in situ*, considerando a abundância de aparelhagem portátil para este tipo de análise, sendo assim uma das técnicas que mais entram no critério de preservação histórica. É necessário, porém, considerar que a presença de ferro não necessariamente dita a presença de tinta ferrogálica, tendo em vista que há outras fontes possíveis de ferro em manuscritos históricos que não a composição da tinta. A presença de sulfato em conjunto com o ferro, principalmente a razão entre ambos, é um indicativo bem mais considerável de tinta ferrogálica.<sup>4, 6</sup> Corregidor e colaboradores usaram em seus estudos uma técnica derivada da XRF, a emissão de raios-X induzida por prótons (PIXE). Esta é uma técnica bem mais sensível, na casa de partes por milhão (ppm), que permitiu que os autores diferenciassem composições diversas de tinta ferrogálica em papel. Porém, é uma técnica que não permite portabilidade.<sup>7</sup>

**Figura 4.** Espectro por PIXE de tinta ferrogálica em diferentes proporções de cada ingrediente, além de diferentes fontes de ácido tânico (pó, noz e carvalho, respectivamente); e do papel utilizado de suporte. Extraído da referência 7.



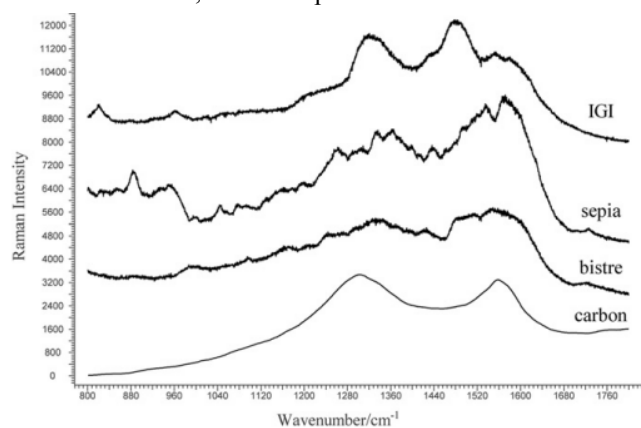
**Tabela 1.** Relação de composição de tinta ferrogálica do trabalho de Corregidor e colaboradores. Extraído da referência 7.

Tinta	Composição
Tinta 1 (Ink 1)	2,3g de ácido tânico, 1g de goma arábica 3g de sulfato de ferro e 100mL de água
Tinta 2 (Ink 2)	7g de ácido tânico, 3,3g de goma arábica, 14,7g de sulfato de ferro e 100mL de água
Tinta 3 (Ink 3)	0,5g de ácido tânico (de pó comercial, nozes ou carvalho), 2g de goma arábica 12g de sulfato de ferro e 100mL de água

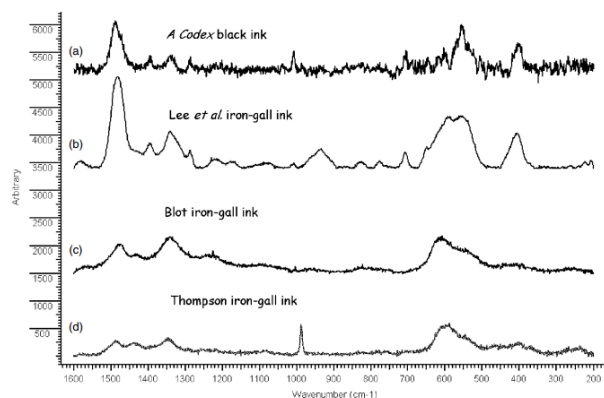
Também em ambos trabalhos, Aceto e colaboradores utilizaram a técnica de espectroscopia Raman, que consiste na emissão de radiação na amostra para gerar espalhamento, assim obtendo uma frequência maior ou menor que a radiação incidente e essa diferença corresponde a transições vibracionais moleculares que são únicas.<sup>4, 6, 10</sup> De acordo com os autores, esta é a técnica mais seletiva dentre as técnicas não invasivas, tendo em vista que os espectros obtidos são “digitais” e permitem uma diferenciação precisa entre tintas. Porém, há um perigo de prejudicar o documento analisado durante o procedimento, pois a radiação térmica pode causar danos ao papel queimando-o, além de que há uma necessidade de manter a superfície analisada bem estável e visível e, considerando que a manipulação direta de documentos históricos é desencorajada, isto pode gerar

dificuldades. A análise de forma não destrutiva é possível, mas necessita de uma maior distância entre a fonte de radiação e o documento, o que gera uma certa perda de sensibilidade.<sup>4,6</sup>

**Figura 5.** Espectro por Raman de tinta ferrogálica e tintas a base de carbono, bistre e sépia. Extraído da referência 6.



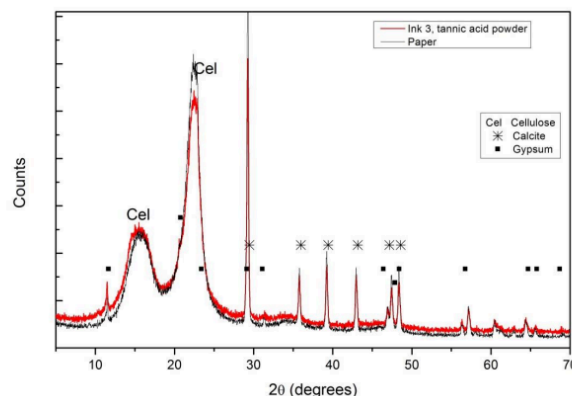
**Figura 6.** Espectro por Raman de tinta ferrogálica presente no manuscrito *Codex Vercellensis*, tinta ferrogálica analisada no trabalho de Lee e colaboradores<sup>11</sup>, tinta ferrogálica comercial de Scribbles e tinta ferrogálica comercial de Thompson. Extraído da referência 4.



Por fim, uma análise interessante obtida por Corregidor e colaboradores foi utilizando difração de raios-X, ou XRD. Este método é útil para o entendimento de estruturas cristalinas e espaçamento interatômico, baseado na interferência construtiva entre raios-X monocromáticos e uma amostra cristalizada.<sup>12</sup> Foi constatado pelos autores que este método não era capaz de diferenciar entre as áreas preenchidas pela tinta no papel e o próprio papel. Apesar disso, a técnica é capaz de captar a perda de cristalinidade nas

áreas pintadas, demonstrando os primeiros passos da degradação do papel principalmente pela hidrólise ácida da celulose e presença de Fe(II). A técnica também identificou CaCO<sub>3</sub> e sulfato de cálcio desidratado, comumente utilizados para melhorar a opacidade no papel.<sup>7</sup>

**Figura 7.** Espectro por XRD de tinta ferrogálica com ácido tânico em pó e do papel utilizado de suporte. Extraído da referência 7.



## Conclusões

Diante de todos os métodos analisados, é possível declarar que a espectroscopia Raman e FORS são as melhores técnicas para *in situ*, sendo o Raman a técnica com mais qualidade informativa, mas FORS sendo a mais versátil em todo tipo de situação que o documento possa se encontrar.<sup>6</sup> Das técnicas que não possibilitam *in situ*, a XRF, em especial a PIXE, é uma técnica valiosa principalmente por sua sensibilidade, ditando bem as concentrações de cada composto da tinta.<sup>6,7</sup> Apesar de não caracterizar nem determinar concentrações, a XRD pode ser uma importante ferramenta para prevenir a degradação de manuscritos que possuam tinta ferrogálica.<sup>7</sup>

É importante considerar que dentre tantas técnicas analíticas existentes, estas são todas não-destrutivas, o que já as coloca como preferenciais. Assim, cabe ao pesquisador decidir, a depender de sua necessidade, que técnica se adequa melhor dentro de seus prós e contras, além de poder alinhar métodos diferentes que suportem informações complementares.<sup>6</sup>

## Contribuições por Autor

O artigo, a revisão de referências e a inclusão de algumas observações são de Anthony Monteiro.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

## Agradecimentos

Ao Grupo PET-Química/IQ/UnB/MEC, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio. Ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) pelo suporte e espaço fornecidos.

## Notas e referências

- 1 V. S. e. Silva, M. J. S. de Melo e M. da Conceição Lopes Casanova, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2017.
- 2 J. F. C. Carvalho, N. Camarheiro e M. de Conceição Casanova, Universidade Católica Portuguesa, 2023.
- 3 R. J. Díaz Hidalgo, R. Córdoba, P. Nabais, V. Silva, M. J. Melo, F. Pina, N. Teixeira e V. Freitas, New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions, *Herit. Sci.*, 2018, **6**, 63.
- 4 M. Aceto, A. Agostino, E. Boccaleri e A. C. Garlanda, The Vercelli Gospels laid open: an investigation into the inks used to write the oldest Gospels in Latin, *Xray Spectrom.*, 2008, **37**, 286–292.
- 5 J. R. de Oliveira Campos e R. E. de Souza, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 2021.
- 6 M. Aceto e E. Calà, Analytical evidences of the use of iron-gall ink as a pigment on miniature paintings, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, **187**, 1–8.
- 7 V. Corregidor, R. Viegas, L. M. Ferreira e L. C. Alves, Study of iron gall inks, ingredients and paper composition using non-destructive techniques, *Heritage*, 2019, **2**, 2691–2703.
- 8 C. Gupta, A. Bhardwaj, R. Kant e S. Patnaik, em *Nanostructured Carbon Nitrides for Sustainable Energy and Environmental Applications*, Elsevier, 2022, pp. 39–62.
- 9 B. L. do Nascimento-Dias, D. F. Oliveira e M. J. dos Anjos, A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X, *Rev. Bras. Ensino Fís.*, 2017, **39**(4).
- 10 IB. L. do Nascimento-Dias, Espectroscopia Raman: Uma revisão concisa a partir da Física Aplicada e seu uso em pesquisas de Astrobiologia, *Rev. Bras. Ensino Fís.*, **47**.
- 11 A. S. Lee, P. J. Mahon e D. C. Creagh, Raman analysis of iron gall inks on parchment, *Vib. Spectrosc.*, 2006, **41**, 170–175.
- 12 R. F. da Silva, A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais, *Rev. process. quim.*, 2020, **14**, 73–82.