



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**LARISSA QUEIROZ SANTIAGO**

**ESTUDO SOBRE ESTRUTURAS DE GALATO DE FERRO(III)**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2**

**Brasília – DF**

**1.º/2022**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**LARISSA QUEIROZ SANTIAGO**

**Estudo sobre estruturas de galato de ferro(III)**

Trabalho de Conclusão de Curso 2 em Química Bacharel apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

**Orientador: Daví Alexandro Cardoso Ferreira  
Coorientadora: Gabriela Barbosa de Sousa**

**1.º/2022**

## *EPÍGRAFE*

Todos os laços da natureza serão destruídos. Se por suas mãos Sarastro não se tornar pálido!  
Ouçam, ouçam deuses da vingança, ouçam o juramento de uma mãe!  
(A rainha da noite, ópera a Flauta Mágica de Mozart, tradução minha).

No original: *“Zertrümmert sei'n auf ewig alle Bande der Natur. Wenn nicht durch dich Sarastro wird erblassen! Hört, Rachegötter, hört der Mutter Schwur!”*

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Mona Lisa de Leonardo Da Vinci .....	10
FIGURA 2: a esquerda: obra de Leonardo Alenza y Nieto (espanha 1807-1845), <i>Siempre los Mismos</i> . A direita: botelha de TFG. ....	12
FIGURA 3: Manuscrito de Galileu Galilei destruído por corrosão de tinta ferrogálica. ....	12
FIGURA 4: Propostas de estruturas para o galato de ferro(III). ....	13
FIGURA 5: ácido gálico, ácido elágico e exemplos de galotaninos. ....	16
FIGURA 6: Reação de hidrólise de um galotanino. ....	17
FIGURA 7: Esquema de formação das galhas nas plantas. ....	18
FIGURA 8: Jan de Bisschop (Holanda, 1628-1671), <i>The Wagon</i> . ....	21
FIGURA 9: Estrutura do complexo de pirogalato de férrico proposto por krekel (PGF3), a direita, e o monômero da estrutura polimérica descrita por Wunderlich (PW) a esquerda. ....	22
FIGURA 10: monômero em 1 e estrutura cristalina em 2, obtidas por Ponce et al, em acordo com a proposta de Wunderlich et al .....	25
FIGURA 11: Estruturas das moléculas de catechol, em CA, e galol, em GL. ....	26
FIGURA 12: Despolimerização da cadeia de celulose pela quebra de ligações glicosídicas, no qual as esferas laranjas representam os grupos terminais. Novos grupos terminais são formados à medida que ocorre a hidrólise da ligação glicosídica. ....	30
FIGURA 13: Corrosão ferrogálica em manuscritos históricos demonstrada pela presença de manchas marrons e buracos. ....	31
FIGURA 14: Perfil de desprotonação do ácido gálico em relação ao pH do meio. ....	35
FIGURA 15: Perfil de distribuição do ligante galato caso a coordenação ocorra primeiramente pelo grupo carboxilato. ....	36
FIGURA 16: Perfil de distribuição do ligante galato caso a coordenação ocorra primeiramente pelos grupos hidroxila. ....	37
FIGURA 17: Complexação do Fe(II)-AG pelas hidroxilas e sua constante de equilíbrio. ....	38
FIGURA 18: FIGURA 18: Complexação do Fe(II)-AG pelo grupo carboxilato e sua constante de equilíbrio. ....	38
FIGURA 19: <i>Frames</i> ao longo do tempo do processo de dinâmica da reação de Fe(II) com AG, na qual as cores das esferas são definidas como: Fe ● ; O ● ; C ● ; H ○ .....	39
FIGURA 20: Representação do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^+$ .....	40

FIGURA 21: Frames ao longo do tempo do processo de dinâmica da reação de Fe(III) com AG, na qual as cores das esferas são definidas como: Fe ● ; O ● ; C ● ; H ○ .....42

FIGURA 22: Representação estrutural do  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^{2+}$  .....43

## LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: Produção de uma tinta ferrogálica.....	19
ESQUEMA 2: Equilíbrio de formação proposto por Krekel para o galato de ferro (III).....	23
ESQUEMA 3: (1) quelção do catechocol (CA) com o $Fe^{2+}$ . (2) Proposta de reação de $Fe^{2+}$ - CA com $O_2$ .....	26
ESQUEMA 4: Formação dos complexos, mono (c), bis (b) e tris (a) galatos de Fe (III), em função do pH. ....	28
ESQUEMA 5: Redução de íons $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$ pelo AG com formação de estruturas do tipo quinona. ....	28
ESQUEMA 6: Formação de ligações glicosídicas. ....	30
ESQUEMA 7: Mecanismo geral de uma adição oxidativa .....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TA	Tanino
AG	Ácido gálico
CA	Catecol
GA	Galol
Fe(III)-AG	Complexo galato de ferro(III)
FE(II)-AG	Complexo galato de ferro(II)
ESI	Ionização por eletrospray
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos
HPLC-ESI-MS	Cromatografia líquida de alta eficiência por espectroscopia de massas com ionização eletrospray
PW	Polímero de Wunderlich
PGF3	Pirogalato de ferro(III) proposto por Krekel
GK	Galato de ferro(III) proposto por Krekel
GC	Galato de ferro(III) inspirado na química do catecol
TFG	Tinta ferrogálica
pH	Potencial hidrogeniônico
[H <sub>4</sub> L]	ácido gálico como ligante polidentado
$\bar{e}$	elétrons
NC	número de coordenação
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
$\Delta\bar{G}$	Energia livre de Gibbs molar
R	constante universal dos gases
XPS	espectroscopia de fotoelétrons na região do raio-x
BOMD	Dinâmica Molecular de Born-Openheimer

## SUMÁRIO

<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>Objetivos</b>	<b>14</b>
<b>Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Tintas metalogálicas</b>	<b>15</b>
1.1.1 Ingredientes	15
1.1.2 Cor e produção	19
<b>1.2 Estruturas de galato de ferro(III)</b>	<b>22</b>
<b>1.3 Corrosão por tinta metalogálica</b>	<b>29</b>
<b>Capítulo 2 – Metodologia</b>	<b>33</b>
2.1 Metodologia experimental	34
<b>Capítulo 3 - Resultados e discussão</b>	<b>35</b>
<b>Considerações finais</b>	<b>45</b>
<b>Referências</b>	<b>46</b>



## RESUMO

As tintas metalogálicas, dentre elas as ferrogálicas, foram a principal classe de tintas utilizadas no ocidente do período medieval ao século XIX, porque interagem com o papel preservando melhor o conteúdo escrito. Sua coloração era baseada na reação entre taninos e sais de sulfato de ferro(II), sendo o complexo responsável pela cor muitas vezes tratado como galato de ferro(III). Nesse trabalho foi feita uma investigação computacional a respeito da reação de formação desse complexo. Através de cálculos de otimização das estruturas reacionais por XTB foi possível calcular a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) de complexação entre as porções do carboxilato e das hidroxilas. Com isso constatou-se que o  $Fe^{2+}$  complexa com o ácido gálico advindo da fonte de tanino pelas hidroxilas e não pelo carboxilato. Através de cálculos de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer, realizados com o método PM6, determinou-se que o intermediário, conhecido como galato de ferro(II), é distinto do proposto pela literatura, sendo o calculado representado pela forma complexa  $[Fe(H_2O)_3(C_7O_4H_3)]^+$ . Observou-se também que o galato de Ferro(III) coordena-se tanto com a porção das hidroxilas quanto com a ligação dupla do anel. Ele é representado pela forma complexa  $[Fe(H_2O)_2(\eta^4-C_7O_4H_3)]^{2+}$ .

**Palavras-Chave:** galato de ferro(II), galato de ferro (III), tinta metalogálica, XTB, dinâmica molecular de Bohr-Oppenheimer

## INTRODUÇÃO

A arqueometria é uma área interdisciplinar que combina o estudo e preservação do patrimônio cultural com a utilização de conhecimentos advindos das ciências naturais como, física, química e biologia. Um ramo de estudo importante é a análise não destrutiva de objetos arqueológicos, o que permite não só um maior conhecimento sobre eles, mas também, auxilia na restauração preventiva desses bens (LAURENTINO, 2016).

Como exemplo de estudo arqueométrico tem-se a famosa pintura de Da Vinci, Mona Lisa (Figura 1). Análises não destrutivas, baseadas em infravermelho, apontaram que Mona Lisa foi produzida por cima de um desenho e que algumas partes foram repintadas e modificadas (COTTE; SIMONOT, 2020).

**FIGURA 1: Mona Lisa de Leonardo Da Vinci**



Fonte: Licenciada sob domínio público

A arqueometria engloba o estudo de vários elementos que compõem estes bens culturais, dentre eles as tintas, que são o principal foco deste estudo. No que concerne as tintas, métodos espectrofotométricos não destrutivos como - Infravermelho (IV) (GÁL et al., 2013), Raman (LERF et al., 2021), fluorescência de raios-x (FRX) (SCHWAB et al., 2016), entre outros, são constantemente empregados na identificação da composição.

A investigação da ópera de Mozart, a Flauta Mágica, por FRX, permitiu a afirmação de que diferentes composições de tintas ferrogálicas foram usadas ao longo do manuscrito (HAHN et al., 2004).

Almada descreve tintas como: “ São constituídas por pigmentos ou corantes adicionados a um aglutinante (ligante) de origem animal ou vegetal e dispersos ou diluídos em um veículo aquoso ou oleoso” ( 2018, p 11 ). Nesse sentido as tintas ferrogálicas (TFG) eram produzidas a partir de quatro ingredientes principais obtidos de produtos naturais. Eram eles: taninos, vitríolo (fonte de  $Fe^{2+}$ ), goma arábica e água (CARLOS; CORRÊA; SANT, 2017).

Entretanto, as receitas eram numerosas e diversas, com uma grande variação nas composições para além dos quatro ingredientes básicos. Isso porque as tintas denominadas ferrogálicas ou metalogálicas foram a principal classe de tintas empregadas no ocidente durante os séculos XV – XIX, compreendendo importantes movimentos históricos, culturais e filosóficos como o Renascimento<sup>1</sup> (XIV - XVI) e o Iluminismo<sup>2</sup> (XVII - XVIII), sendo que no Brasil seu uso se estendeu até o início do século XX (DA COSTA et al., 2018).

As tintas metalogálicas substituíram as tintas negras de carbono, pois essas segundas apresentavam problemas na conservação do conteúdo escrito e eram mais suscetíveis a alterações, visando fraudes e falsificações (BANIK, 2009). As TFGs foram empregadas principalmente em substratos, como - papiros (BÜLOW-JACOBSEN, 2020), pergaminhos e papel (BOYATZIS; VELIVASAKI; MALEA, 2016) para a confecção de manuscritos e em menor grau em desenhos e ilustrações. Sua coloração é em geral descrita como preta (ANGUERA, 1996), na Figura 2 tem-se uma ilustração feita com tinta ferrogálica e um exemplo da tinta.

---

<sup>1</sup> O Renascimento foi um movimento cultural de retorno a antiguidade clássica (VII a.C– V d.C) como a fonte verdadeira de beleza e saber, foi uma oposição à idade média, denominada por eles de “idade das trevas” (BYINGTON, 2009)

<sup>2</sup> O Iluminismo foi conhecido como o “século das luzes” e consistia em um meio de o homem enxergar a realidade em si mesmo com base na noção de que a razão era o único instrumento ao qual se alcançava a verdade (MORAES, 1998).

**FIGURA 2:** a esquerda: obra de Leonardo Alenza y Nieto (espanha 1807-1845), *Siempre los Mismos*. A direita: botelha de TFG.



Fonte: Desenho a esquerda retirado de Camera (2007) e botelha a direita retirado de Reissland et al. (2017).

Embora tivessem se tornado populares pela melhor conservação do conteúdo escrito, essa categoria de tintas se configura como um desafio na conservação de bens culturais. Isso porque a tinta é corrosiva, podendo acarretar sérios danos ao papel, sendo que 70% dos manuscritos de Leonardo Da Vinci em TFG já apresentam sinais de corrosão, assim como composições de Bach e os trabalhos de Victor Hugo, armazenado em Paris (KOLAR et al., 2006). Na Figura 3, tem-se uma imagem de um manuscrito de Galileu Galilei, corroído pela tinta.

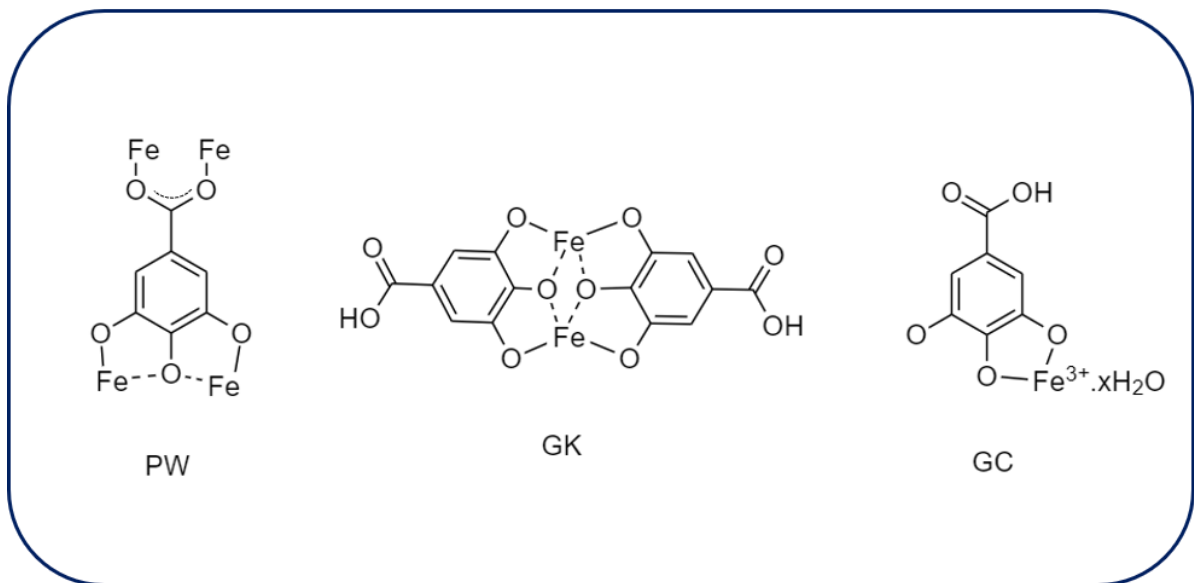
**FIGURA 3:** Manuscrito de Galileu Galilei destruído por corrosão de tinta ferrogálica.



Fonte: Retirado de Kolar et al., (2003).

A coloração da tinta é creditada à formação de complexos ferro(III)-tanino (BULSKA; WAGNER, 2004), sendo um deles o galato de ferro(III), obtido a partir do ácido gálico (AG). Apesar da sua importância, ainda não há um consenso de como é sua estrutura. As três principais propostas estão demonstradas na Figura 4, a estrutura monomérica descrita por Wunderlich está marcada com PW, o complexo descrito por Krekel está sinalizado pela sigla GK. (PONCE et al., 2016) e em GC a complexação inspirada na química do catecol advinda da literatura de saúde e alimentação.

**FIGURA 4: Propostas de estruturas para o galato de ferro(III).**



Fonte: ilustração própria.

Visto que a tinta ferrogálica foi o principal meio de escrita ocidental durante períodos importantes da história humana, e que todo esse conteúdo arqueológico corre o risco de se perder por causa da corrosão pela tinta, esse trabalho visa contribuir para o maior entendimento da estrutura e dos mecanismos de reação responsáveis pela coloração da tinta.

No entanto, os dados obtidos tratam melhor acerca do entendimento de como os grupos funcionais do ácido gálico reagem com os sais de ferro e de como é a formação do intermediário AG com Fe<sup>2+</sup>, do que da estrutura em si do complexo de galato férrico. Para tanto, foi realizado um estudo teórico, no campo da físico química, a respeito das reações de formação de TFG e da estrutura do complexo denominada galato de ferro(III). O que poderá ajudar em investigações futuras sobre a tinta, além de identificar meios mais eficazes para a conservação e o restauro de manuscritos antigos a base de tinta metalogálica.

## **OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho é realizar um estudo computacional a respeito da estrutura complexa do galato de ferro(III), através de cálculos de otimização de estruturas e dinâmica molecular, utilizando métodos semiempíricos como o XTB e o PM6. Como objetivo secundário tem-se a investigação sobre a reação de formação da tinta e de seu complexo intermediário através dos mesmos métodos.

# CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Tintas metalogálicas

As tintas metalogálicas substituíram as tintas negras de carbono, a partir do período helenístico (III a.C – II a.C.). As tintas puramente baseadas em carbono eram produzidas pela suspensão em água de cinzas e fuligem com o uso de goma como aglutinante (GHIGO; RABIN; BUZI, 2020) e eram mais facilmente apagadas, além de sensíveis ao uso de água (BULSKA; WAGNER, 2004). Já as tintas metalogálicas não apresentavam essas desvantagens, já que impregnavam no papel, eram resistentes a água e interagem com os substratos de celulose (EDWARDS, 2013).

Devido a esta maior resistência ao apagamento, logo, maior capacidade de preservar o conteúdo escrito, as tintas metalogálicas passaram a ser as mais importantes para a escrita no ocidente, a partir do período medieval (V – XV), até o século XIX, quando foram substituídas por tintas sintéticas de anilina (HAHN et al., 2004). No Brasil elas foram utilizadas até o início do século XX (DA COSTA et al., 2018).

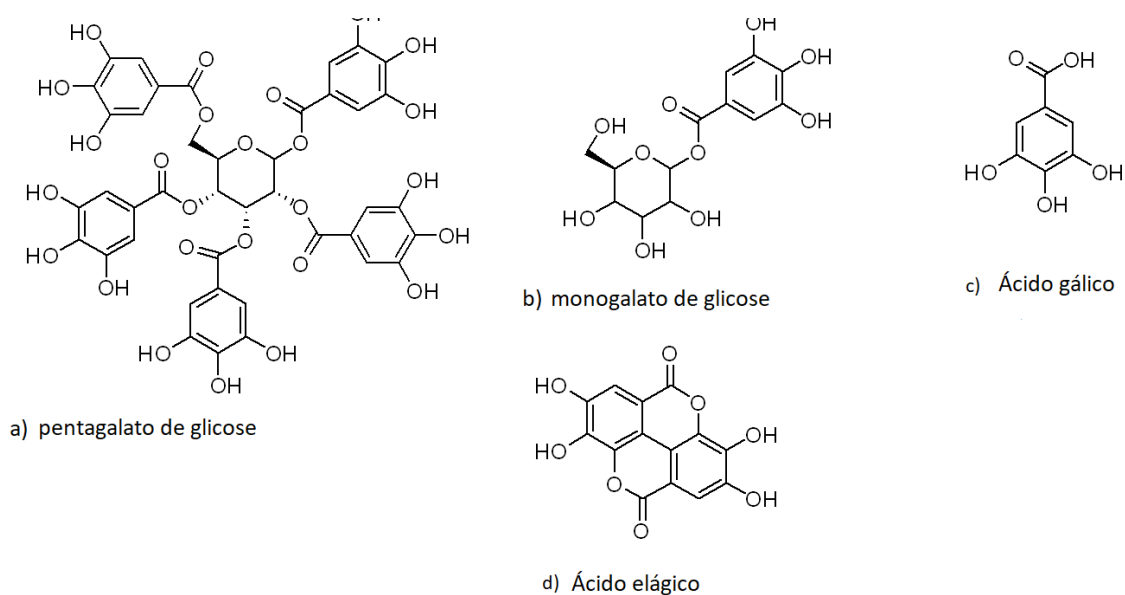
Tintas metalogálicas já eram utilizadas desde o Egito antigo (~3100 a.C), na qual uma coloração negra, obtida a partir de uma reação química entre taninos e sais de ferro, era utilizada para curtir peles e para colorir e tingir tecidos. Mas seu uso aplicado à escrita foi primeiro creditado a Philon de Bizâncio, engenheiro grego (III a.C) (BULSKA; WAGNER, 2004). As receitas se popularizaram no período medieval, apesar de numerosas e diversas, todas tinham em comum quatro ingredientes principais: taninos (fonte de polifenóis), sais de metais, água como solvente e um aglutinante (PROCHET et al., 2020).

### 1.1.1 Ingredientes

Taninos (TA) são metabólitos secundários de plantas, tendo estruturas de polifenóis e podendo ser classificados em hidrolisáveis e condensados (MONTEIRO et al., 2005). Os

galotaninos (GT) são as estruturas mais simples de taninos hidrolisáveis, sendo a principal categoria utilizada na fabricação de tintas gálicas. Os taninos hidrolisáveis podem ser definidos como, ésteres de ácido gálico ou ácido elágico ligados a um açúcar. É possível observar na Figura 5 exemplos de galotaninos, a e b, e as estruturas as quais podem estar ligados c e d (OLIVAS-AGUIRRE et al., 2015).

**FIGURA 5: ácido gálico, ácido elágico e exemplos de galotaninos.**

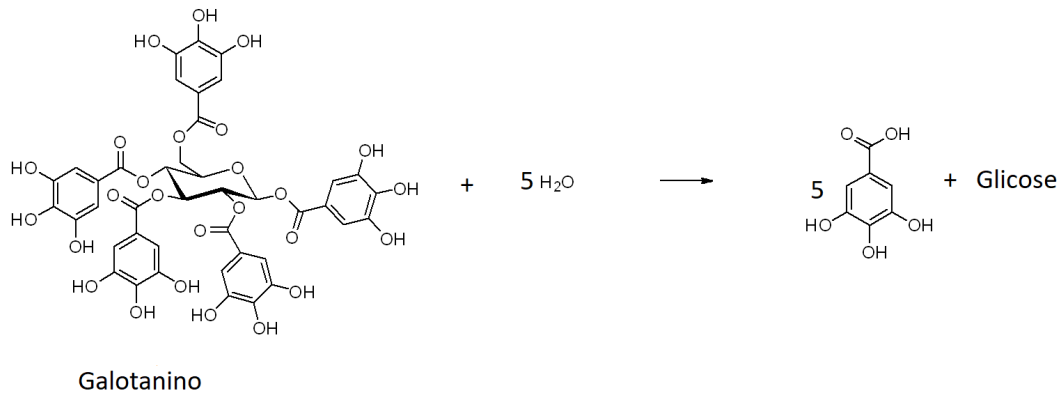


Fonte: adaptado de Hidalgo et al., (2018).

As principais fontes de polifenóis descritas pela literatura são as nozes de galha, obtidas de carvalhos (BULSKA; WAGNER, 2004; CARLOS; CORRÊA; SANT, 2017; HAHN et al., 2004). Das galhas são obtidos os galotaninos, que ao serem hidrolisados, na presença de ácidos, bases ou enzimas, têm como produtos o ácido gálico (AG) e a glicose, conforme o esquema da Figura 6 (OLIVAS-AGUIRRE et al., 2015). Nesse processo, as estruturas complexas de galotaninos são quebradas pela ação da água em estruturas mais simples (PRADES, 2015).



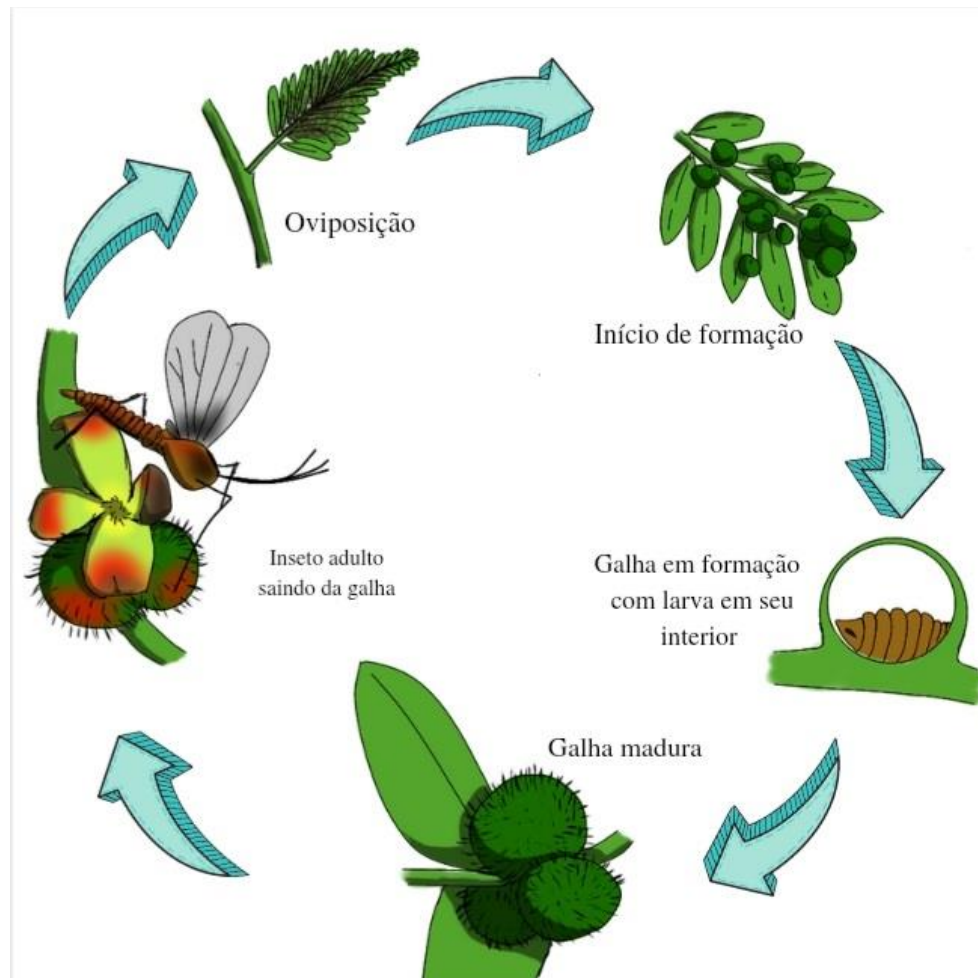
**FIGURA 6: Reação de hidrólise de um galotanino.**



Fonte: adaptado de Prades (2015).

Galhas são tumores vegetais induzidos por organismos hospedeiros, como bactérias, insetos, nematóides, entre outros. Esse crescimento anormal do tecido vegetal proporciona estruturas de abrigo e alimentação para esses organismos, denominados galhadores (CRISTINA; SOARES; WEISER, 2020). Na Figura 7 é descrito um esquema cíclico de formação das galhas para um inseto, desde a deposição de ovos até a eclosão do inseto maduro, as galhas que foram abandonadas pelos organismos já adultos eram normalmente utilizadas para elaboração da tinta (LEAL, 2010).

**FIGURA 7: Esquema de formação das galhas nas plantas.**



Fonte: Ilustração por Felipe Henrique.

Tintas metalogálicas são basicamente tintas ferrogálicas, porque os sais utilizados eram sais de ferro obtidos através do vitríolo ou caparrosa, sendo o segundo o nome em espanhol para esse ingrediente. Esses eram os nomes para designar os sais de sulfato, sendo eles o vitríolo branco, azul e verde, que correspondem respectivamente ao sulfatos de zinco, ao sulfato de cobre e ao sulfato de ferro (II) (LAURENCIN; JAMES, 2014).

Para a produção das tintas era, portanto, utilizado o vitríolo verde, mas como esse não era puro, grande parte dos contaminantes advinha desse ingrediente, como os metais de transição encontrados em amostras de tintas, tais quais: alumínio, manganês, zinco e principalmente o cobre (MANSO et al., 2015).

O principal aglutinante utilizado em diversos tipos de tintas e não somente nas ferrogálicas era a goma arábica, que são polissacarídeos obtidos através de gomas de acácias (CERES et al., 2008). Ela é um composto solúvel em água e atua em diversas propriedades da tinta: aumento de viscosidade da tinta, estabilização da suspensão – já que a cor é dada por partículas insolúveis – e auxilia na ligação da tinta à superfície de escrita (PROCHET et al., 2020).

### 1.1.2 Cor e produção

As tintas eram produzidas basicamente de acordo com o Esquema 1, no qual a coloração era obtida pela exposição ao ar da solução final. O ácido gálico e os polifenóis eram obtidos na etapa de extração, a qual era realizada com água, em temperatura ambiente ou quente. Várias receitas também citam o uso de vinho e vinagre associados a água como solventes na extração (PROCHET et al., 2020; TEIXEIRA et al., 2021) e em geral o pH relatado para a suspensão final de tintas ferrogálicas é inferior a 3 (ROUCHON et al., 2011a)



Fonte: Adaptado de Melo et al. (2019).

Galhas, vitríolo, goma arábica e água eram os ingredientes básicos, mas a quantidade de receitas era enorme e muitas vezes eram adicionados aditivos como casca de romã, índigo (TEIXEIRA et al., 2021) , urina (MALEŠIČ et al., 2014), entre outros. A seguir uma receita de tinta metalogálica empregada no Brasil.

#### Tinta dupla luzidia

Tomão-se uma libra de sulfato de ferro, 3 libras de nozes de galha mal pisadas, 12 libras d'agua, 2 libras de páu campeche, 1 onça de gomma arabica, 4 oitavas de anil, 2 libras de vinagre, tudo fervido, durante 2 horas; espreme-se e filtra-se por papel sem colla, que se póde conhecer, molhando-o com saliva, que deve passar ao outro lado. Lança-se em garrafas bem tampadas para conservar o lustre. ( LEAL, 2010, p 158)

Como supracitado, a obtenção da coloração da tinta se deve a formação de complexos insolúveis entre taninos e ferro(III). O ácido gálico, também denominado 3,4,5-triidroxibenzóico, é descrito pela literatura como o principal quelante na obtenção da cor

(MALEŠIČ et al., 2014; ZAMORANO, 2018) e a estrutura de Fe(III)-AG é denominada galato de ferro(III).

Não obstante, estudos recentes em Hidalgo et al., (2018) e Teixeira et al., (2021) propõem que a maior parte da coloração não advém da reação com o ácido gálico, obtido da hidrólise de galotaninos, Figura 6. As funções ésteres são mantidas e o complexo de formação da cor se dá majoritariamente com poligalatos de glicose, exemplificados nas Figuras 5a e 5b. Ambos os autores reproduziram receitas antigas e as analisaram via cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) e cromatografia líquida de alta eficiência por espectroscopia de massas com ionização eletrospray (HPLC-ESI-MS). No experimento proposto pelo grupo de Teixeira, o pH das tintas foi abaixo de 3.

O grupo utilizou-se de diferentes solventes na extração: água, água + vinho, água + vinagre, e vinho. E a maior parte das receitas possuíam uma concentração de poligalatos maior que a de ácido gálico, exceto em uma receita com água quente somente, na qual, apesar de conter a menor quantidade de compostos advindos dos taninos, o ácido gálico foi encontrado em maior quantidade em detrimento dos poligalatos (TEIXEIRA et al., 2021).

Para uma das tintas em que o experimento foi repetido, aumentando-se o tempo de extração, observou-se que a quantidade de ácido gálico era maior após 8 dias de extração à temperatura ambiente do que com 3 dias. As pesquisas concluíram que o sistema de coloração da tinta não pode ser representado por somente uma estrutura de complexo ferrogálico, e que eles são principalmente baseados em sistemas de ésteres poligálicos, como os presentes nas figuras 5a e 5b, do que a partir de ácido carboxílico (TEIXEIRA et al., 2021).

Todavia, o ácido gálico foi encontrado em todas as receitas testadas, o que indica que, apesar de uma participação possivelmente menor na coloração, o complexo de Fe(III)-AG é parcialmente responsável pela cor. A literatura descreve esse complexo como sendo um precipitado azul-escuro ou preto-azulado (BANIK, 2009; REHÁKOVÁ et al., 2015; ZACCARON; GANZERLA; BORTOLUZZI, 2013).

A maior parte da literatura descreve a tinta ferrogálica como negra (CRIADO VEGA, 2015; GHIGO; RABIN; BUZI, 2020; ZAMORANO, 2018), mas alguns relatos apontam que eram tintas escuras; a depender da fonte de taninos e aditivos, há descrições como por exemplo: cinza escuro, preto-amarronzado, azul-escuro, preto-azulado, vermelho-azulado muito escuro. (DÍAZ HIDALGO et al., 2018; ROUCHON-QUILLET et al., 2004).

No entanto, com o envelhecimento, a coloração muda de “preta” para tons amarronzados. Ela torna-se marrom devido à alta reatividade do ferro com os componentes da tinta e do papel, como por exemplo: processos de quelação, precipitação – em diversas amostras de manuscritos históricos foram identificados precipitados, por vezes cristalinos (LA CAMERA, 2007) – reações de oxidação, entre outras, pois as reações de degradação não são totalmente compreendidas (ROUCHON et al., 2011b).

Essas reações levam a decomposição da tinta em produtos de coloração amarronzada (REHÁKOVÁ et al., 2015), como ferríco oxido-hidróxidos (GIMAT et al., 2017) e ferrugem (NEEVEL, 1995). Uma molécula muito encontrada em amostras de manuscritos antigos de TFG é o oxalato de ferro(II), que apresenta coloração alaranjada (LERF et al., 2021).

Na Figura 8 tem-se um desenho de Jean de Bisschop em que o uso de colorações marrons ou avermelhadas era característico de suas obras, entretanto, análises demonstraram que o seus desenhos eram normalmente feitos em tinta ferrogálica (LA CAMERA, 2007). É possível, portanto, que a cor original fosse mais próxima do preto que do marrom ou vermelho.

**FIGURA 8: Jan de Bisschop (Holanda, 1628-1671), *The Wagon*.**

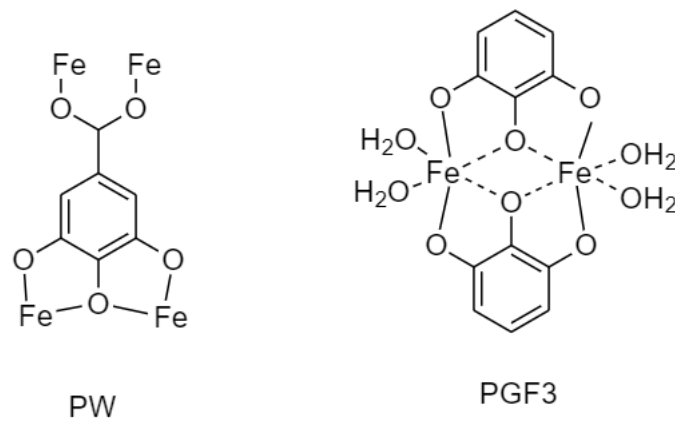


Fonte: retirado de Camera (2007).

## 1.2 Estruturas de galato de ferro(III)

Há duas principais estruturas na literatura de conservação do patrimônio cultural: a estrutura polimérica de Wunderlich (PW) de 1993, e o pirogalato férrico de Krekel (PGF3) de 1999 (PONCE et al., 2016). Ambas as propostas são para o complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  com o 3,4,5-triidroxibenzoico, e ambas as estruturas estão representadas na Figura 9.

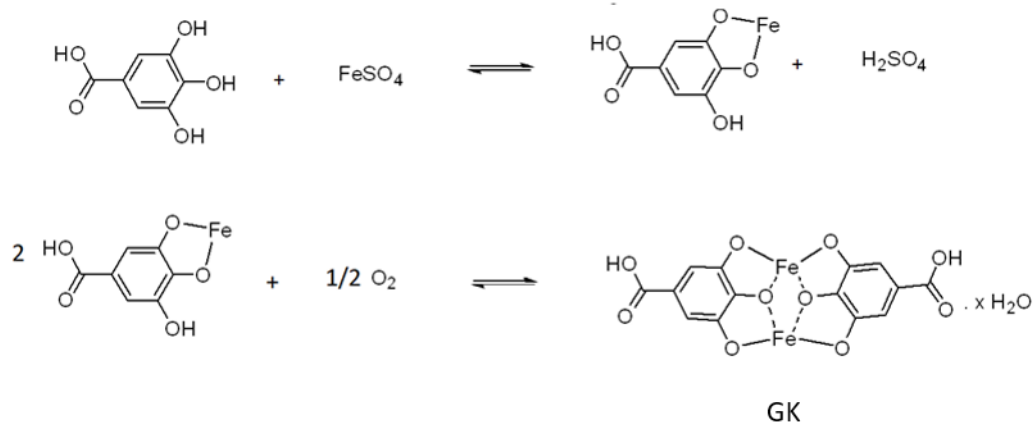
**FIGURA 9:** Estrutura do complexo de pirogalato de férrico proposto por krekel (PGF3), a direita, e o monômero da estrutura polimérica descrita por Wunderlich (PW) a esquerda.



Fonte: ilustração própria.

Krekel obteve um precipitado preto amorfo ou policristalino de tinta ferrogálica, no qual ele partiu de quantidades equimolares de sais de sulfato de ferro(II) e AG (1999 apud ROUCHON-QUILLET et al., 2004). A reação está representada no Esquema 2, na qual um complexo solúvel de galato de ferro(II) seria formado primeiro, e da reação desse primeiro complexo com  $\text{O}_2$  seria obtido o galato de ferro(III) (Fe(III)-AG) (ROUCHON-QUILLET et al., 2004). Entretanto a coloração “preta” do precipitado, adviria da descarboxilação do galato férrico, o pirogalato férrico, no qual o  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa um sítio octaédrico distorcido, Figura 9 (PONCE et al., 2016).

**ESQUEMA 2: Equilíbrio de formação proposto por Krekel para o galato de ferro (III).**



Fonte: Adaptado de Ceres et al., (2008).

Entretanto, essa proposta tem poucas evidências espectrométricas (PONCE et al., 2016), a descarboxilação não é suportada pela literatura, devido a presença do grupo carboxila em análises de espectrometria de massas por ESI (MARIE-ANNE LUTUI, 2008) e Raman (PONCE et al., 2016).

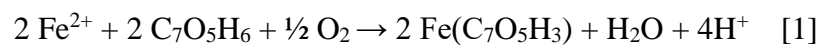
Ainda assim, Hsu et al., (2020) em um estudo de espectroscopia de massas utilizando a técnica de bamboo nib-spray (PS-MS), detectaram um pico que seria correspondente à estrutura PGF3 de Krekel (Figura 9). Foram utilizados como reagentes  $\text{FeSO}_4$  e AG, para a síntese da tinta. Eles estabeleceram que o complexo é formado por uma hidroxila e  $\text{H}_2\text{O}$ , no entanto, o grupo carboxilato não participa da reação. Ao reproduzirem o experimento com pirogálico ao invés de ácido gálico, uma coloração mais escura que a do complexo de Fe(III)-AG foi obtida.

Wunderlich et al. propõe que estruturas macromoleculares são formadas na proporção 1:1 de Fe(III) e AG (1993 apud PONCE et al., 2016). A cor “preta” seria devido a um mecanismo reversível de transferência eletrônica do ácido gálico para o cátion sob absorção de luz (NEEVEL, 1995), também denominado transferência de carga ligante-metal, TCLM (JONES, 2002). Ele obteve um material polimérico insolúvel e a princípio amorfo – embora não seja possível comprovar esta propriedade sem análise por difração de raio-x em pó - assim como alguns cristais, com fórmula molecular  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Entretanto esse experimento foi realizado a partir de sais de cloreto de ferro (III) (PONCE et al., 2016) .

Feller e Cheethan (2006), através de um método hidrotermal e partindo de sais de cloreto de ferro (II), obtiveram cristais que foram caracterizados através de difração de raio-X (DRX), com a mesma estrutura polimérica proposta por Wunderlich et al. (Figura 9).

Ponce et al., (2016) partindo de sais de  $\text{FeSO}_4$  e AG, obtiveram um cristal e um precipitado em consonância com a proposta do grupo de Wunderlich e o estudo de Feller e Cheethan, o cristal foi novamente obtido pelo método hidrotermal. O precipitado foi sintetizado simulando uma TFG, pela mistura dos reagentes em meio aquoso submetidos a oxidação pelo ar. Os cristais foram caracterizados por DRX de monocristal e suportam a estrutura de Wunderlich et al. (Figura 9), com uma fórmula molecular,  $\text{Fe}(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ( $x \approx 1,5 - 3,2$ ), no qual o ferro ocuparia um sítio octaédrico distorcido.

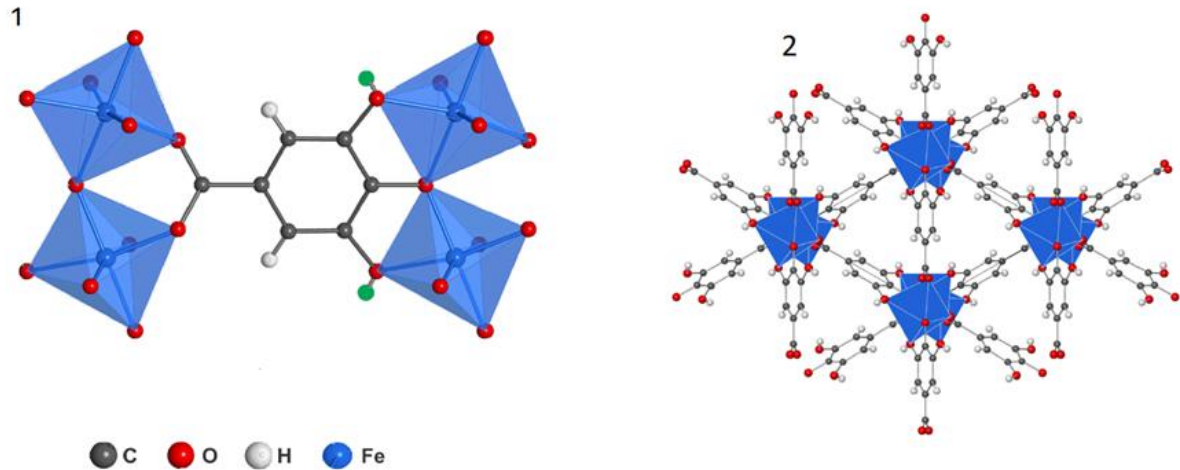
O precipitado foi separado da solução por centrifugação a  $4^\circ \text{C}$  e seco sob vácuo e a análise elementar demonstrou uma taxa de 7:1 de C e Fe, respectivamente, com a reação 1 sendo proposta. O pH da solução contendo precipitado de TFG, foi ácido e abaixo de 3, tanto no início quanto ao final da reação, sendo que o pH diminui ao logo do tempo reacional (PONCE et al., 2016).



O precipitado de TFG foi analisado por Mössbauer, espectroscopia de fotoelétrons na região do raio-x (XPS), Raman e IV, assim como os cristais que foram analisados com os mesmos métodos. Os espectros de XPS e Raman de ambas as estruturas foram muito parecidos, assim sendo os pesquisadores sugeriram que ambas as estruturas possuem a mesma composição e que os modos de coordenação são os mesmos. O monômero e a estrutura cristalina, obtidas pelo grupo de Ponce em concordância com o grupo de Wunderlich, estão representados na Figura 10. No estudo, a estrutura pirogalata de ferro(III) de Krekel (Figura 9) foi descartada, devido a detecção da carbonila em todas as estruturas.



**FIGURA 10: monômero em 1 e estrutura cristalina em 2, obtidas por Ponce et al, em acordo com a proposta de Wunderlich et al**



Fonte: Retirado de Ponce et al., ( 2016).

Tanto Feller, Wunderlich e Ponce obtiveram pequenas quantidades da estrutura cristalina, sendo a maior parte um sólido, considerado pelos autores como amorfo.

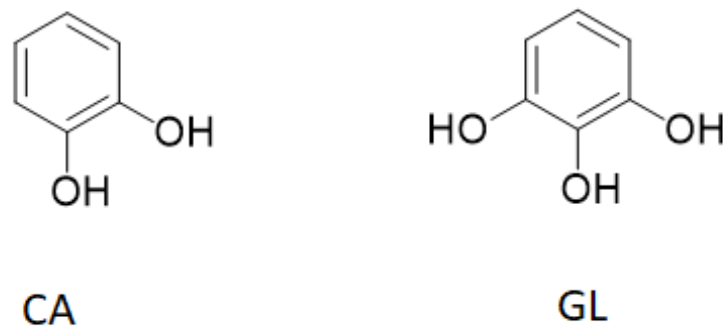
Lerf e Wagner, ao prepararem receitas de TFG com taninos, mas também com AG, descartaram a formação do complexo PW, e não encontraram evidências do complexo PGF3, o precipitado foi retirado da solução por filtração e centrifugação e analisado por Mössbauer. Todas as soluções de TFG apresentaram pH menor que 3 (LERF; WAGNER, 2016).

Lutui (2008) em um experimento de espectrometria de massas por ESI, designou que, em um sistema de TFG a partir de  $\text{FeSO}_4$  e AG, os sítios de coordenação do ferro, no complexo de galato de ferro(III), eram preferencialmente pelas hidroxilas e não pela carbonila.

Uma outra proposta para o complexo de galato férrico provém da literatura de saúde e alimentação. É relatado que a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  em soluções de polifenóis ocorre rapidamente na presença de  $\text{O}_2$ , pois os ligantes de polifenóis estabilizam fortemente os complexos férricos em relação aos complexos ferrosos (DÍAZ HIDALGO et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2021).

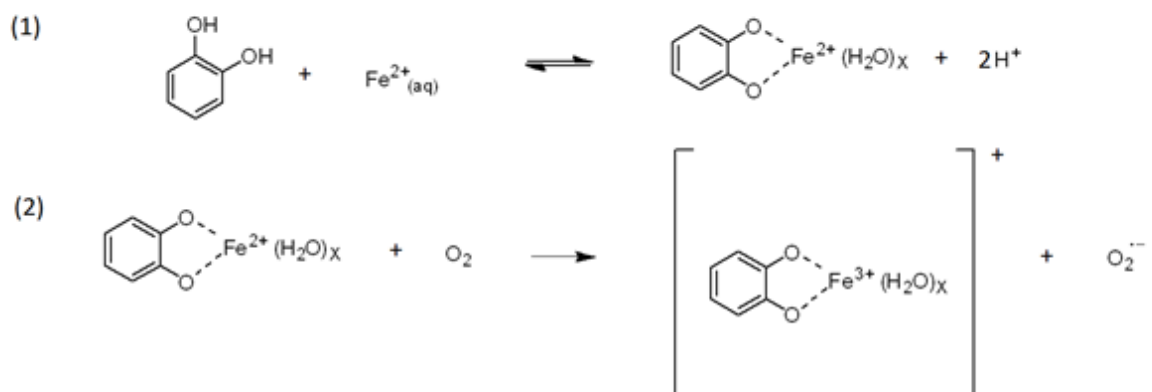
Desse modo, polifenóis, assim como o ácido gálico, reagiriam com íons de ferro em uma proposta semelhante ao que ocorre com moléculas de catecol (CA) e galol (GL), Figura 11, no qual os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  sofrem uma oxidação a íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de oxigênio. Uma proposta de reação de oxidação de cátions ferrosos a férricos na presença de  $\text{O}_2$  para o catecol é demonstrada no Esquema 3 (PERRON et al., 2010).

**FIGURA 11: Estruturas das moléculas de catechol, em CA, e galol, em GL.**



Fonte: Adaptado de Perron et al., (2010)

**ESQUEMA 3: (1) complexação do catecol (CA) com o  $\text{Fe}^{2+}$ . (2) Proposta de reação de  $\text{Fe}^{2+}$ - CA com  $\text{O}_2$ .**



Fonte: Adaptado de Perron et al. (2010)

O ácido gálico e íons ferrosos reagiriam de modo semelhante ao catecol para a formação do complexo Fe(III)-AG, em TFG (HYNES; Ó COINCEANAINN, 2001; KIM; LEE; CHOI, 2019; NKHILI et al., 2014; PERRON et al., 2010). Para moléculas parecidas com o GL, Figura 11, o ferro se complexaria somente em duas hidroxilas, igual ao CA, devido ao alto valor de pKa para a terceira hidroxila (HYNES; Ó COINCEANAINN, 2001).

Na primeira reação do Esquema 3, é proposto a formação de um complexo de ferro(II), o qual, com taninos em meio neutro, seria um complexo solúvel (LEE et al., 2018; REHÁKOVÁ et al., 2015), e após exposto a oxidação seria obtido um complexo insolúvel de tanino com ferro(III).

A formação de compostos galatos ferrosos solúveis é suportada devido a aceleração da oxidação de  $Fe^{2+}$  na presença de polifenóis, em relação a oxidação de complexos aquosos de  $Fe^{2+}$  (PERRON et al., 2010). Em estudos de reatividade, em ambiente neutro com o ácido gálico, a formação do complexo foi mais rápida partindo de cátions de  $Fe^{2+}$  do que com  $Fe^{3+}$  (NKHILI et al., 2014).

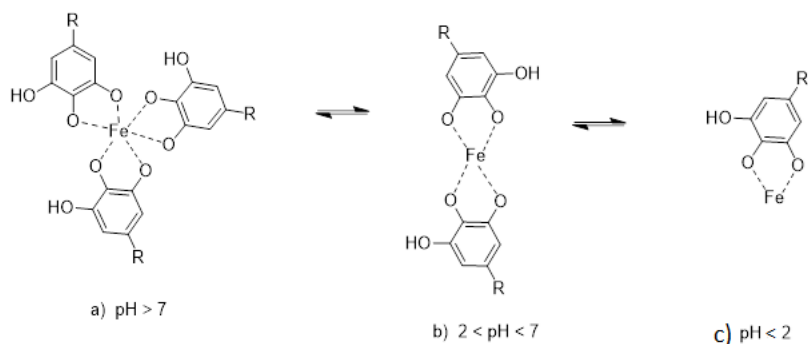
Lerf e Wagner (2015) encontraram evidências de formação do composto galato ferroso (Fe(II)-AG) em meio alcalino. A reação entre o AG e  $Fe^{2+}$  em meio aquoso foi processada em um ambiente anaeróbico, sob atmosfera de  $N_2$ , em que foi obtido um precipitado verde-azulado que, ao ser analisado por Mössbauer em situação de congelamento, teve resultado compatível com um complexo Fe(II)-AG.

Entretanto, Lerf e Wagner (2016) ao repetirem o experimento em meio ácido, não obtiveram nenhum precipitado; a solução foi novamente analisada em situação de congelamento por Mössbauer e nenhuma evidência de formação do complexo de Fe(II)-AG foi encontrada.

As TFGs são sistemas majoritariamente ácidos devido a presença de ácidos orgânicos, como o ácido gálico, e aos íons Fe(II) e Fe(III) que atuam no sistema como ácidos de Lewis (ROUCHON et al., 2011a), além disso, o pH decai ao longo da formação da cor (TEIXEIRA et al., 2021), o que indica que íons hidrônios ( $H_3O^+$ ) são liberados na reação de complexação, o que justifica os baixos valores de pH encontrados (ROUCHON et al., 2011).

A complexação do ferro(III) a moléculas similares ao GL ou ao CA é fortemente direcionada pelo pH, como demonstrado no Esquema 4, com a formação de diferentes complexos de Fe(III), a depender do pH.

**ESQUEMA 4: Formação dos complexos, mono (c), bis (b) e tris (a) galatos de Fe (III), em função do pH.**

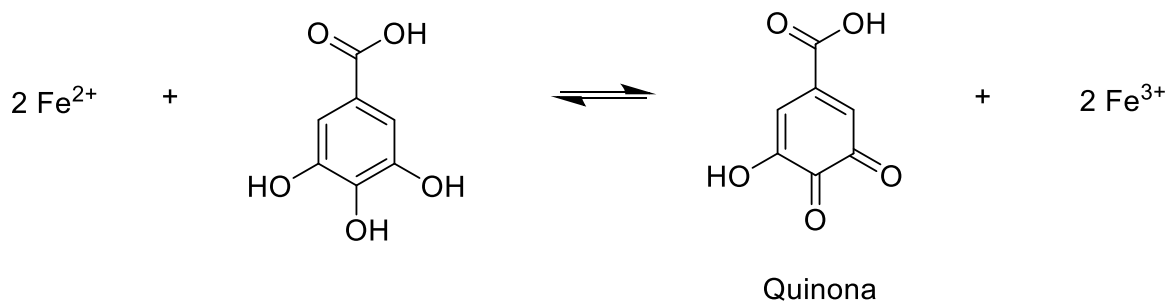


Fonte: adaptado de Kim et al., (2015).

Portanto, o Fe(III)-AG em TFG teria apenas um ligante galato semelhante a estrutura 4c, nesse complexo o ferro ocupa provavelmente um sítio octaédrico (PONCE et al., 2016) no qual, os outros ligantes seriam moléculas de água.

Não obstante, em meio ácido, a formação de quinonas na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  é um processo favorecido (KROGSGAARD; NUE; BIRKEDAL, 2016; ROUCHON-QUILLET et al., 2004), tendo em consideração que polifenóis, assim como o ácido gálico são agentes redutores (ROUCHON-QUILLET et al., 2004). No Esquema 5 uma reação de redução de íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , com formação de quinonas é evidenciada para o ácido gálico.

**ESQUEMA 5: Redução de íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  pelo AG com formação de estruturas do tipo quinona.**



Fonte: Adaptado de Quillete et al., (2004).

Estudos de reatividade com ácido gálico e sais de ferro mostram que a reação de oxidação – Esquema 3 – diminui em meio ácido (PERRON et al., 2010), o que pode indicar o mecanismo de formação de quinonas, Esquema 5. Ademais, as TFGs, após serem envelhecidas artificialmente por um processo de aquecimento, apresentaram ions de Fe(II) que anteriormente não estavam presentes (PONCE et al., 2016).

Em valores baixos de pH, devido a reação de redução, Esquema 5, compostos similares ao catecol poderiam atuar como ligantes monodentados de Fe(III), ao invés de bidentados (HYNES; Ó COINCEANAINN, 2001).

Reações de formação de quinonas, como demonstradas no Esquema 5, podem ser o porquê na reprodução de receitas de tintas ferrugálicas antigas, as funções ésteres não são quebradas, e galotaninos, Figura 5a e 5b são encontrados em maior proporção que o ácido gálico 5c (TEIXEIRA et al., 2021).

### **1.3 Corrosão por tinta metalogálica**

Manchas marrons são os primeiros sinais de corrosão por TFG (BULSKA; WAGNER, 2004; REHÁKOVÁ et al., 2015). Os produtos coloridos são decorrentes da degradação da tinta, através da reação do ferro com os inúmeros componentes presentes na tinta e no substrato. Esses produtos migram ao longo do papel para áreas onde não havia aplicação de tinta (KOLAR et al., 2006).

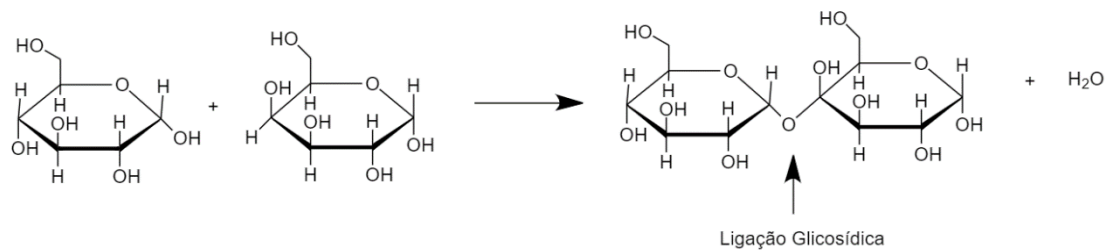
Tintas ferrogálicas são um sistema complexo devido à grande variedade de substâncias presentes, considerando que os ingredientes eram obtidos de recursos naturais - como já descritos no tópico cor e produção - resultavam em inúmeros contaminantes agregados à tinta. Ademais, a quantidade de receitas disponíveis ao longo dos séculos de uso, com inúmeros aditivos além dos quatro ingredientes básicos, contribuíram para a complexidade da química do sistema (VÖLKEL; PROHASKA; POTTHAST, 2020). No ano de 1626 houve uma tentativa do governo francês de padronizar as receitas desse tipo de tinta, visto que elas eram numerosas e diversas (BANIK, 2009).

Apesar da complexidade do sistema, dois mecanismos são descritos como os principais responsáveis pelo papel corrosivo da tinta: a hidrólise ácida e processos oxidativos catalisados por íons de ferro(II). Ambos os processos enfraquecem as fibras do papel, papiro ou pergaminho. A despolimerização do substrato a qual a tinta foi aplicada, no caso das cadeias de

celulose, é promovida em parte pela hidrólise ácida que quebra as ligações glicosídicas (KOLAR et al., 2006), ocasionando a cisão da cadeia.

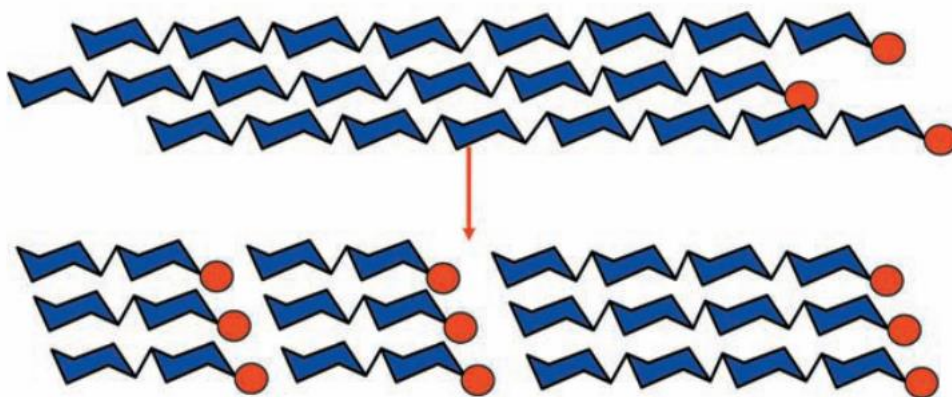
No Esquema 6 tem-se um exemplo da ligação glicosídica que une as moléculas de glicose para a formação das cadeias de celulose e na Figura 12, tem-se um esquema da cisão dessas cadeias poliméricas com novos grupos terminais sendo formados, a medida que as ligações glicosídicas são quebradas através de hidrólise ácida.

**ESQUEMA 6: Formação de ligações glicosídicas.**



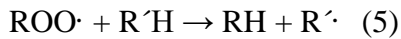
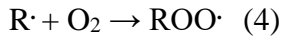
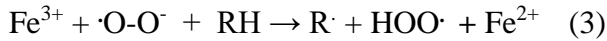
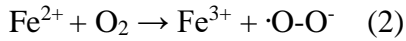
Fonte: ilustração própria

**FIGURA 12: Despolimerização da cadeia de celulose pela quebra de ligações glicosídicas, no qual as esferas laranjas representam os grupos terminais. Novos grupos terminais são formados à medida que ocorre a hidrólise da ligação glicosídica.**

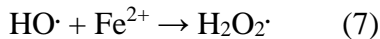
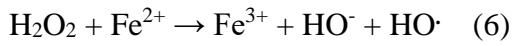


Fonte: Retirado de Hennigs e Potthast (2008).

No caso da participação do Fe(II) em mecanismos oxidativos, ele catalisa reações que liberam radicais orgânicos e outras moléculas oxidantes, como demonstrado nas equações de (2) a (5), degradando moléculas orgânicas como a celulose (NEEVEL, 1995) .



O  $\text{Fe}^{2+}$  pode catalisar reações do tipo Fenton, também categorizadas como processos oxidativos avançados, no qual ocorre a liberação de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) ou radicais semelhantes como ( $\text{H}_2\text{O}_2\cdot$ ), esses compostos degradam facilmente e de forma indiscriminada matéria orgânica (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). Reações do tipo Fenton estão representadas nas equações (6) e (7)



Na Figura 13 é possível observar manuscritos históricos com manchas marrons e buracos provocados por corrosão ferrogálica.

**FIGURA 13: Corrosão ferrogálica em manuscritos históricos demonstrada pela presença de manchas marrons e buracos.**



Fonte: Retirado de Edwards (2013).

As fontes de  $\text{Fe}^{2+}$  em manuscritos de tintas ferrogálicas podem provir do excesso de sais de  $\text{FeSO}_4$  usados em receitas históricas. Num estudo de amostras de manuscritos antigos, Neevel determinou que a maior parte das tintas analisadas continham um excesso de sulfato de ferro(II) e que a proporção para a produção de uma “boa” tinta era de 3,6:1 para uma taxa de Fe:TA, tintas nessa proporção são denominadas tintas balanceadas e apresentam menor potencial de corrosão, enquanto tintas não-balanceadas apresentam uma concentração maior de ferro. Na maior parte das amostras, Neevel encontrou uma taxa de 5,5:1 de Fe:TA, demonstrando assim que quantidades consideráveis de bens culturais foram feitos com tintas não balanceadas (NEEVEL, 1995).

Outra fonte de  $\text{Fe}^{2+}$  são os mecanismos de redução dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  por moléculas orgânicas, como é o caso da formação de quinonas demonstrada para o ácido gálico no Esquema 5 (ROUCHON-QUILLET et al., 2004).

Os processos oxidativos são o principal mecanismo de corrosão da celulose, pois Rouchon et al.,(2011), em experimentos envolvendo diferentes condições de humidade e níveis de oxigênio, determinou que a taxa de degradação é principalmente influenciada pelos níveis de oxigênio com a despolimerização da celulose ocorrendo mesmo em atmosferas com baixas concentrações de  $\text{O}_2$ . Enquanto, diferentes faixas de humidade não alteraram significativamente a taxa de degradação do papel.



## CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA

Métodos semiempíricos consistem no uso de soluções aproximadas para a equação de Schrödinger, ao utilizarem parâmetros empíricos e restrições matemáticas aplicadas ao cálculo (LASCHUK, 2005).

O GNF2-xTB, também referido com xTB, é um método semiempírico recentemente desenvolvido pelo grupo de Grimmes (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019), no qual ele reparametriza funcionais DFT (teoria do funcional de densidade) e introduz algumas correções, como por exemplo para interações dispersivas (LEACH et al., 2021)

O xTB segue uma estratégia de parâmetro global e específica do elemento, sendo parametrizado para todos os elementos abaixo do radônio (Rn, Z= 86) na tabela periódica. Segundo o grupo que o desenvolveu, o objetivo é um método robusto de cálculo computacional para geometria, frequência vibracional e energias de interação não-covalentes com uma descrição acurada de grandes sistemas em fase condensada.(BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019).

Uma grande vantagem do xTB é a obtenção de bons resultados a um baixo custo computacional e rapidez na realização dos cálculos, o que é importante em trabalhos, no qual os recursos computacionais são escassos. Ele também é descrito como um método robusto para otimização de estruturas organometálicas (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019), que é o caso desse estudo que compreende complexos organometálicos a base de ferro e ácido gálico.

Esse método foi usado por Leach *et al.*,(2021) para o estudo de mecanismos de reação envolvendo complexos a base de ouro. O método se mostrou eficaz no estudo de viabilidade dos mecanismos, principalmente devido a sua resposta rápida. Além disso, os resultados para cálculos de geometrias foram consistentes com outros métodos já bem estabelecidos como o DFT.

O método PM6 também é um método semiempírico que foi derivado do PM3, ampliando-se a quantidade de elementos parametrizados (SOUSA, 2019). O PM3 foi criado por James Stewart em 1989, ele descreve bem ligações de hidrogênio, mas não outras interações

intermoleculares, e foi amplamente utilizado para estimativa rápida de propriedades moleculares (ROGERS, 2003)

A dinâmica molecular de Bohr-Oppenheimer consiste em tratar a estrutura eletrônica como um problema quântico independente do tempo, enquanto o movimento dos núcleos é descrito pela mecânica clássica (MARX; HUTTER, 2009)

## 2.1 Metodologia experimental

Para o desenvolvimento deste estudo, foram aplicadas técnicas de Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) para modelar as reações de complexação, em ambiente aquoso, envolvendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e ácido gálico.

As simulações de BOMD foram desempenhadas usando um intervalo de 1500 *fs*, divididos em 3000 passos de 0.5 *fs* cada. As forças foram calculadas usando o método Semiempírico PM6 via módulo QuickStep (VANDEVONDELE et al., 2005). As simulações BOMD foram realizadas no ensemble NVT, com  $T=298,15$  K, usando a família de termostatos do tipo Nosè-Hoover, com temperatura constante no intervalo de simulação. Todos os cálculos de BOMD foram realizados através do código CP2K (HUTTER et al., 2014).

Cálculos para a determinação da constante de equilíbrio foram desenvolvidos a partir do método GFN2-xTB (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019) implementado no pacote Gaussian 09 (M. J. FRISCH et al., 2009), através do protocolo de Lu (LU, 2020).

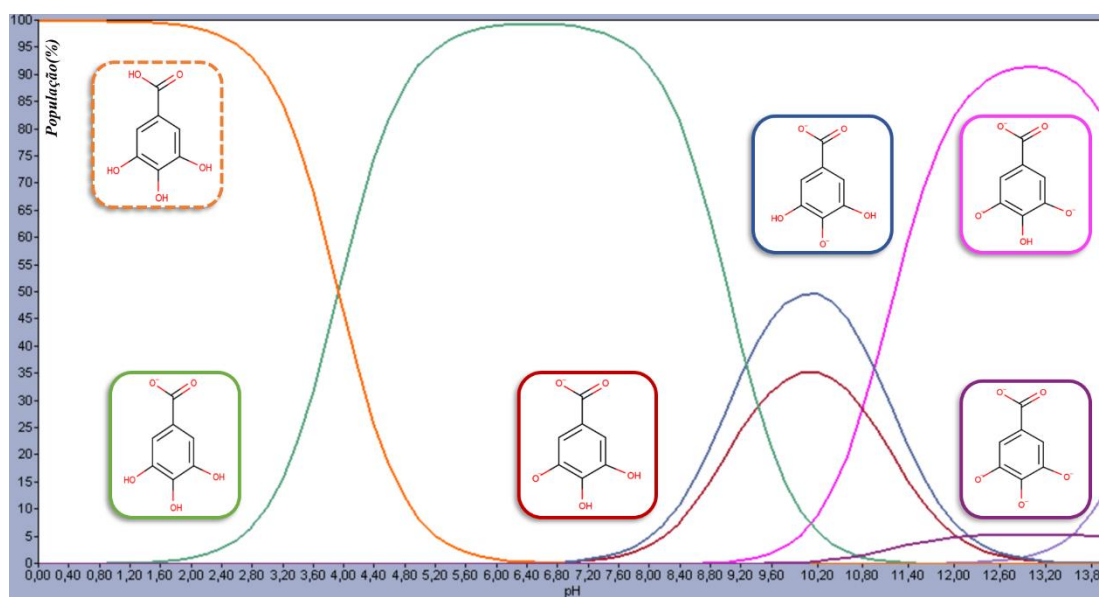
Para as simulações dos caminhos de reação entre os cátions livres de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e AG foram realizados cálculos de BOMD com PM6 e para as análises das energias livres de Gibbs na formação do intermediário Fe(II)-AG foram feitos cálculos de otimização das estruturas com o método xTB.

Cálculos de distribuição populacional das estruturas de AG puro e coordenadas ao Fe(II) em função do pH foram obtidos através do programa MevinSketch (CHEMAXON, [s.d.]). As tentativas de obter a energia do caminho de reação foram realizadas com método xTB no programa Gaussian 09 (M. J. FRISCH et al., 2009) e não foram bem-sucedidas, pois para os cálculos de caminho de reação não foi possível obter o estado de transição (TS).

## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ácido gálico é um ligante que pode ser descrito como  $[H_4L]$  (ZACCARON; VIENNA, 2013) quando na sua forma totalmente protonada, o gráfico da Figura 14 relaciona a distribuição de população das estruturas desprotonada:  $[H_3L]^-$ ,  $[H_2L]^{2-}$ ,  $[H_1L]^{3-}$  e  $[L]^{4-}$ , em relação ao pH do meio. As TFG têm um pH abaixo de 3, logo nessa faixa a forma totalmente protonada  $[H_4L]$  é predominante, mas há uma pequena porcentagem, em torno de 5%, da estrutura  $[H_3L]^-$ , na qual o grupo carboxilato está desprotonado, devido ao caráter mais ácido do hidrogênio desse grupo em relação as hidroxilas (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012).

**FIGURA 14:** Perfil de desprotonação do ácido gálico em relação ao pH do meio.



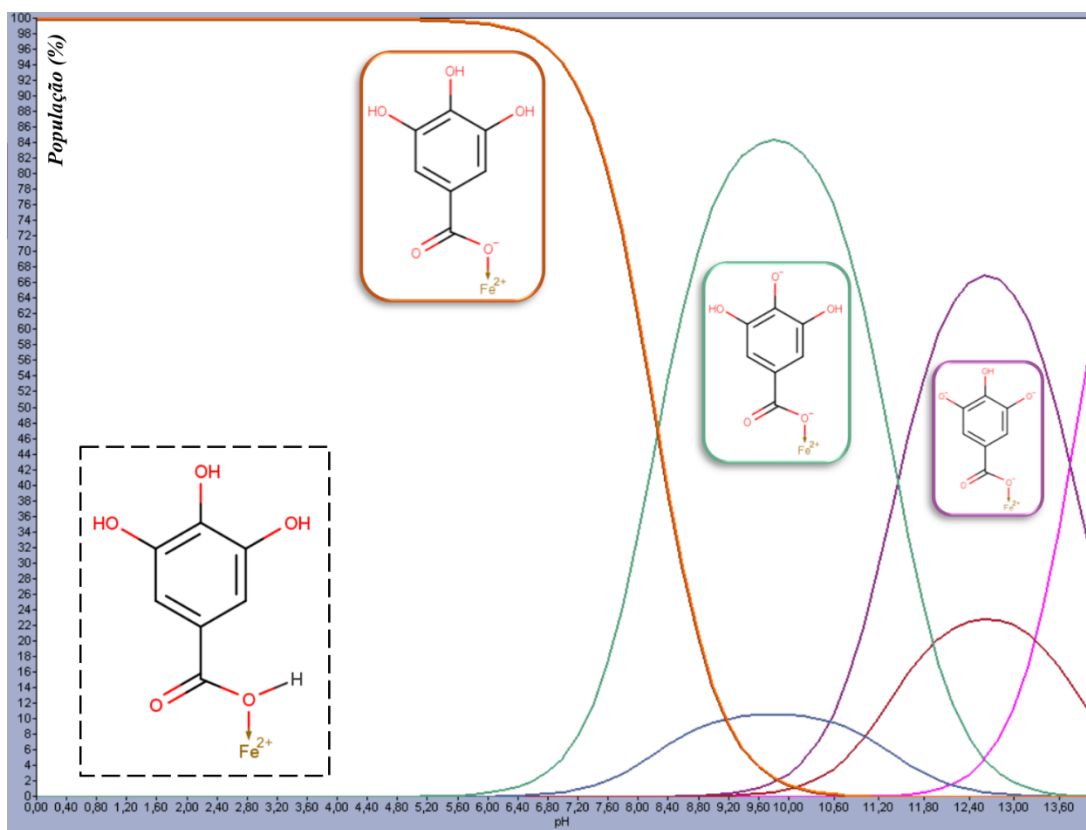
Fonte: Autor, através do software MarvinSketch

Esse perfil de distribuição indica uma preferência de coordenação do ferro no grupo carboxilato, entretanto na literatura (HYNES; Ó COINCEANAINN, 2001) a reação é descrita como Ferro-catalisada. Afim de observar a distribuição da população das estruturas protonadas e desprotonadas de AG, a distribuição em relação ao pH foi calculada para as duas hipóteses:

Fe(II) coordenando-se ao grupo carboxilato, como proposto na estrutura PW, e Fe(II) coordenando-se as hidroxilas, como proposto nos Esquema 3 para a formação de GC e Esquema 2 para a formação de GK.

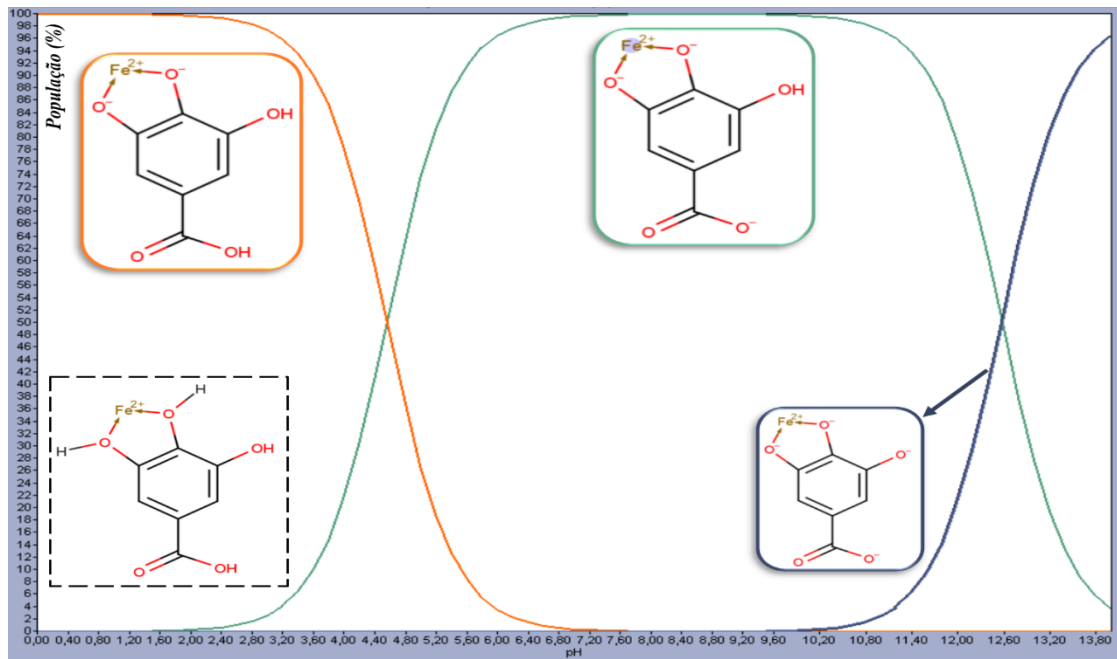
Para o caso do cátion de  $\text{Fe}^{2+}$  interagindo primeiramente com a porção do grupo carboxilato tem-se a distribuição populacional presente na Figura 15. Na faixa de pH das tintas as hidroxilas não são desprotonadas, e a única estrutura no meio é a  $[\text{H}_3\text{L}]^-$ . Na Figura 16, o cátion interage primeiro com as hidroxilas, e nessa nova distribuição populacional o meio é composto majoritariamente da forma  $[\text{H}_2\text{L}]^{2-}$ , na qual o grupo carboxilato continua protonado e apenas duas hidroxilas são desprotonadas, há ainda uma pequena porcentagem, menor que 2%, da estrutura  $[\text{HL}]^{-3}$ , no qual o grupo carboxilato está desprotonado.

**FIGURA 15: Perfil de distribuição do ligante galato caso a coordenação ocorra primeiramente pelo grupo carboxilato.**



Fonte: Autor, obtido pelo MarvinSketch

**FIGURA 16: Perfil de distribuição do ligante galato caso a coordenação ocorra primeiramente pelos grupos hidroxila.**



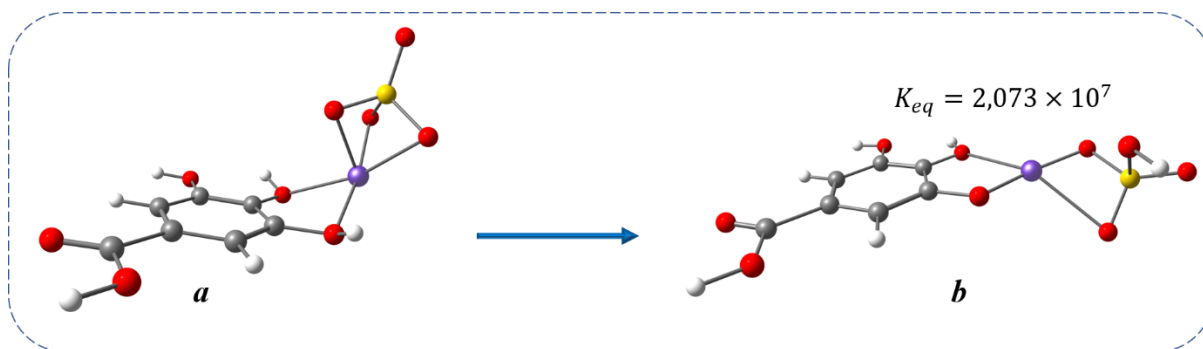
Fonte: Autor, obtido pelo MarvinSketch

A partir dos gráficos apresentados pode-se inferir que o ferro(II) em meio ácido pode se coordenar tanto aos grupos protonados do carboxilato, quanto das hidroxilas, tendo em vista que a desprotonação seria Ferro catalisada. A fim de verificar a interação preferencial do  $\text{Fe}^{2+}$  com as hidroxilas ou com o carboxilato, a energia livre de Gibbs molar ( $\Delta\bar{G}$ ) das reações foi calculada para as estruturas otimizadas das Figuras 17 e 18. A partir dos valores de  $\Delta\bar{G}$ , as constantes de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) foram calculadas de acordo com a equação 1.

$$\Delta\bar{G} = -RT \ln K_{eq} \quad (\text{equação 1})$$

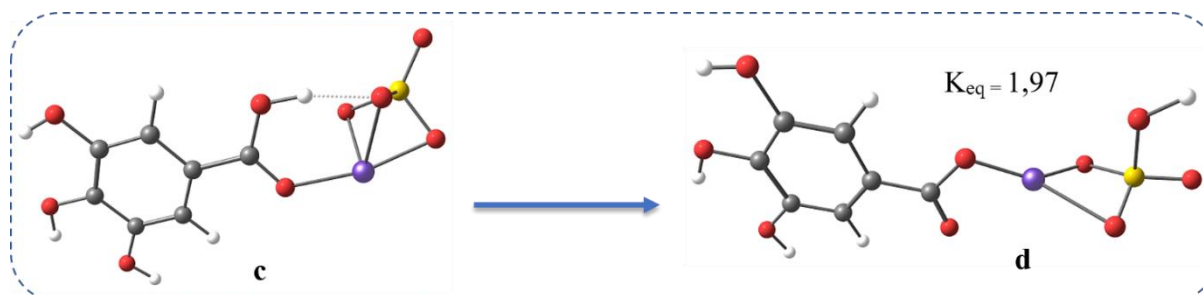
Na equação 1, R diz respeito a constante universal dos gases e T a temperatura em kelvin. Como a produção das TFGs muitas vezes se dá em temperatura ambiente (PROCHET et al., 2020; TEIXEIRA et al., 2021), o valor utilizado foi de 298,15 K. A partir dos valores apresentados das  $K_{eq}$  nas Figuras 17 e 18, é possível observar que a complexação do Fe(II) com o AG – o meio é ácido, no qual a desprotonação é ferro-catalisada - é favorecida pelas hidroxilas, pois  $K_{eq}$  é da ordem de  $10^7$ , relativa a complexação pelo grupo carboxilato.

FIGURA 17: Complexação do Fe(II)-AG pelas hidroxilas e sua constante de equilíbrio. Fe  $\bullet$ ; S  $\bullet$ ; O  $\bullet$ ; C  $\bullet$ ; H  $\circ$ .



Fonte: Autor, via xTB.

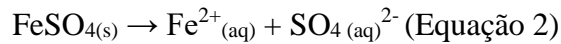
FIGURA 18: FIGURA 18: Complexação do Fe(II)-AG pelo grupo carboxilato e sua constante de equilíbrio. Fe  $\bullet$ ; S  $\bullet$ ; O  $\bullet$ ; C  $\bullet$ ; H  $\circ$ .



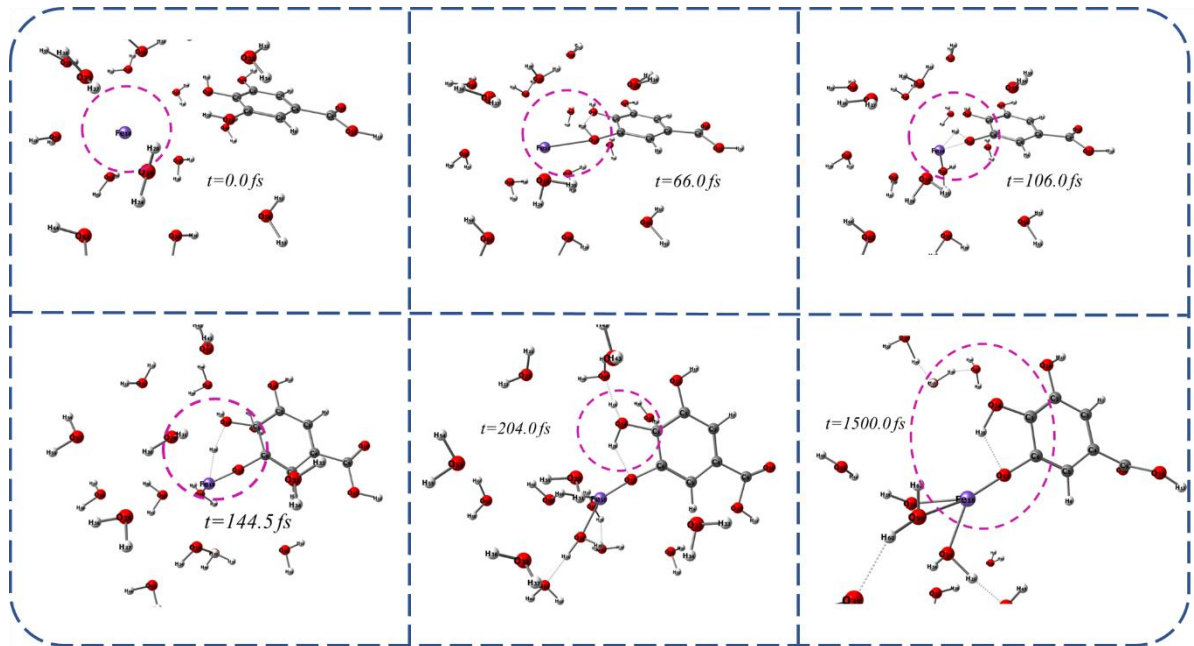
Fonte: Autor, via xTB

A dinâmica permite a obtenção de mecanismos de reação, no caso do intermediário de galato de ferro(II), como previsto acima pelo valor da constante de equilíbrio, a coordenação ocorre pela hidroxila e a reação é ferro catalisada. No entanto ao contrário do que prevê a literatura (CERES et al., 2008; PERRON et al., 2010), apenas uma hidroxila da porção *meta* foi coordenada ao  $\text{Fe}^{2+}$  e a hidroxila da posição *para* permaneceu protonada e sem se coordenar ao cátion de Fe(II). Na figura 19 foram retirados alguns *frames* ao longo do tempo para ilustrar o processo de dinâmica.

Em solução, o sal de  $\text{FeSO}_4$  encontra-se dissociado de acordo com o a equações 2 e em meio aquoso o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se apresenta na forma de hidrogenosulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ), equação 3. (VOGEL, 1981). Portanto somente o cátion de Fe(II) foi utilizado no cálculo de dinâmica molecular.



**FIGURA 19:** Frames ao longo do tempo do processo de dinâmica da reação de Fe(II) com AG, na qual as cores das esferas são definidas como: Fe ● ; O ● ; C ● ; H ○



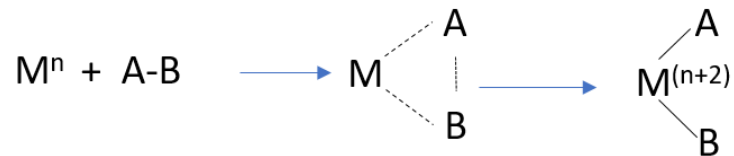
Fonte: Autor, via Dinâmica molecular por PM6

No tempo  $t=106.0 \text{ fs}$  acontece a inserção do Fe(II) na ligação O-H, através de uma adição oxidativa, removendo assim o hidrogênio da hidroxila da posição *meta* como demonstrado na *pose* em  $t=144,5 \text{ fs}$ . A hidroxila é transferida na forma de  $\text{H}^+$  ao longo de uma cadeia de ligações de H,  $t=204,0 \text{ fs}$ , para as moléculas de água da vizinhança, o que torna o meio ácido, uma vez que são formados íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), justificando assim o abaixamento do pH ao longo da reação de formação das tintas. Como observado no  $t=1500.0 \text{ fs}$  o intermediário de galato de ferro(II) se liga a apenas uma hidroxila. Logo o AG está na forma de  $[\text{H}_3\text{L}]^-$ , porém a porção desprotonada é a hidroxila e não o carboxilato.

A adição oxidativa, responsável pela complexação ser ferro-catalisada, pode ser definida como uma reação que aumenta o estado de oxidação do complexo metálico, além de promover a formação de novas ligações (LABINGER, 2015). No caso do mecanismo que ocorre entre  $t=106,0 \text{ fs}$  e  $t=144,5 \text{ fs}$ , há a inserção de dois ligantes referentes a ligação O-H promovendo assim a oxidação do Fe(II) a Fe(IV), de acordo com o Esquema 7. O complexo, ao transferir o hidrogênio na forma de  $\text{H}^+$  para as vizinhanças se rearranja reduzindo novamente

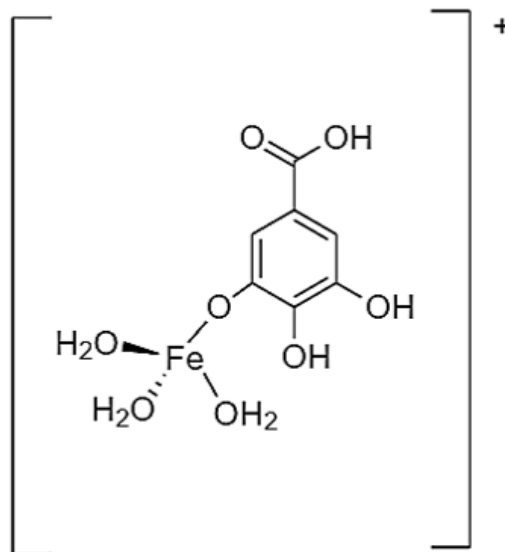
o Fe(IV) a Fe(II) de acordo com o balanço de cargas da reação. Na formação do intermediário, os produtos gerados são:  $\text{H}_3\text{O}^+$  e o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^+$ , como possível observar na Figura 20. A carga do complexo e, portanto, o número de oxidação (Nox) do metal foi determinado a partir do balanço de cargas, que ao final dever ser +2 como no início.

**ESQUEMA 7: Mecanismo geral de uma adição oxidativa**



Fonte: Modificado de Halpern (1970)

**FIGURA 20: Representação do  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^+$**



Fonte: Ilustração Própria



O Nox do metal também pode ser justificado pela regra dos 18 elétrons<sup>3</sup> ( $\bar{e}$ ) no qual o número de  $\bar{e}$  pelo método iônico e covalente deve ser o mesmo. A Tabela 1 mostra o cálculo<sup>4</sup> pelos dois métodos para o AG-Fe(II) obtido pela dinâmica. Para que ambos os valores coincidam o Nox do intermediário deve ser +2.

**TABELA 1: Regra dos 18 elétrons para o galato de Fe(II) obtido via dinâmica molecular**

Covalente	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^+$	Iônica	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^+$
Fe(0)	8 $\bar{e}$	Fe(II)	6 $\bar{e}$
·OR	1 $\bar{e}$	·OR	2 $\bar{e}$
H <sub>2</sub> O	3 x 2 $\bar{e}$ = 6 $\bar{e}$	H <sub>2</sub> O	3 x 2 $e^-$ = 6 $\bar{e}$
Carga do complexo	- 1 $\bar{e}$	-	-
Total	14 $\bar{e}$	Total	14 $\bar{e}$

O íon complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^+$  possui número de coordenação (NC) igual a 4 e geometria tetraédrica ao invés de octaédrica, a segunda é a mais comum para complexos de ferro(II) (LEE 1999). Como mostrado na Tabela 1 seu número de elétrons de valência é igual a 14, logo ele tende a ser um composto reativo. (HOUSECROFT; SHARPE, 2013).

Ao realizar o cálculo de dinâmica partindo do cátion livre de  $\text{Fe}^{3+}$  o tempo de complexação foi menor do que partindo do cátion livre de  $\text{Fe}^{2+}$  sendo, 718,5 fs e 1500.0 fs respectivamente. O que pode indicar que a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ocorre antes da complexação do cátion com o AG. Entretanto, para essa afirmação são necessários outros estudos envolvendo a oxidação dos aquacomplexos de Fe(II) a aquacomplexos de Fe(III).

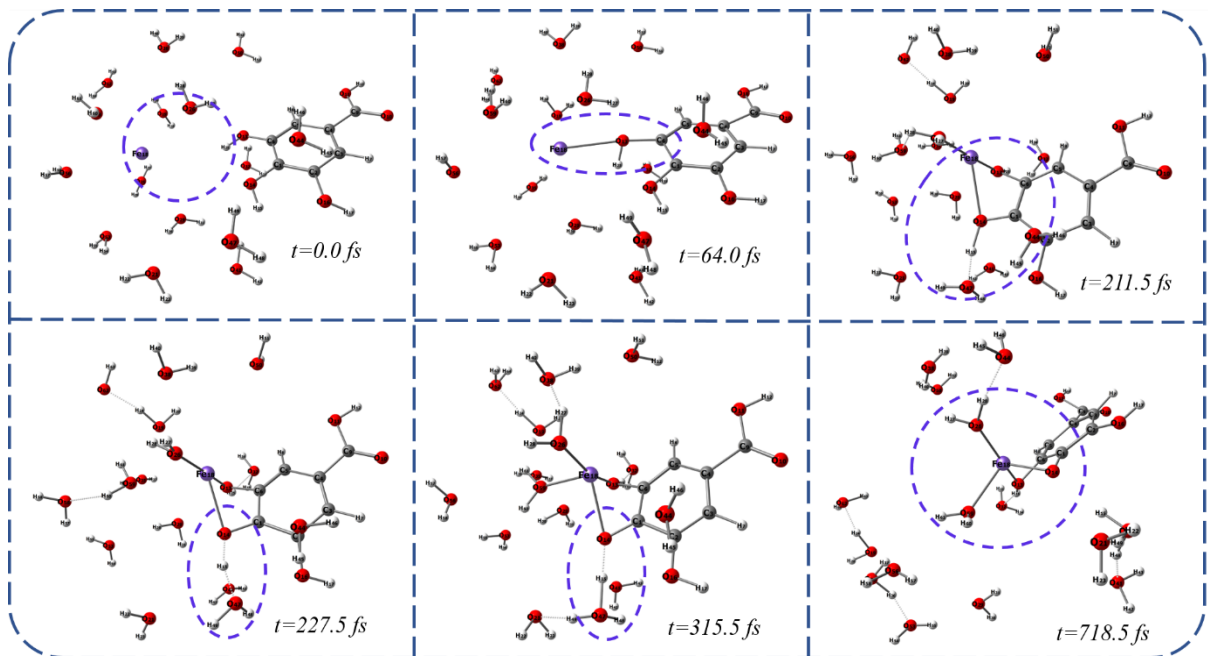
Na Figura 21 estão presentes alguns *frames* ao longo do tempo a fim de representar a dinâmica com  $\text{Fe}^{3+}$ . O Fe(III), em  $t=64$  fs, se liga a hidroxila *meta*, no entanto a desprotonação não ocorre. Em  $t=211,5$  fs, o  $\text{Fe}^{3+}$  coordena-se tanto a hidroxila *para e meta*, quanto a dupla do anel, e em  $t=227,5$  fs e  $t=315,5$  fs, ocorre apenas a desprotonação da hidroxila *para*, provavelmente devido ao efeito *Para* do grupo carboxílico que retira densidade eletrônica dessa

<sup>3</sup> A regra dos 18  $\bar{e}$  ou do número atômico efetivo diz que complexos organometálicos estáveis tendem a assumir a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo ao metal, e 18  $\bar{e}$  na camada de valência do metal de transição seria equivalente ao gás nobre (TOMA, 2013).

<sup>4</sup> Há dois métodos de calcular, considerando ligantes e metal como neutros, chamado covalente, ou o método iônico, no qual a carga dos ligante e do metal é considerada. Ambos os métodos devem apresentar o mesmo valor. No caso do intermediário calculado, as águas representam ligantes neutros do tipo L que fornecem 2  $\bar{e}$  ao cálculo independentemente do método, as hidroxilas desprotonadas (OR) representam ligantes do tipo X e são contabilizadas como ·OR no método covalente fornecendo apenas um elétron ou ·OR no método iônico fornecendo 2  $\bar{e}$ , a carga positiva do complexo é subtraída no método covalente e não é contabilizada no método iônico, pois já está imbuída. (HOUSECROFT; SHARPE, 2013)

posição do anel (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012) favorecendo assim a transferência protônica do ligante para o meio através de uma rede de ligações de hidrogênio.

**FIGURA 21:** *Frames* ao longo do tempo do processo de dinâmica da reação de Fe(III) com AG, na qual as cores das esferas são definidas como: Fe  $\bullet$  ; O  $\bullet$  ; C  $\bullet$  ; H  $\circ$



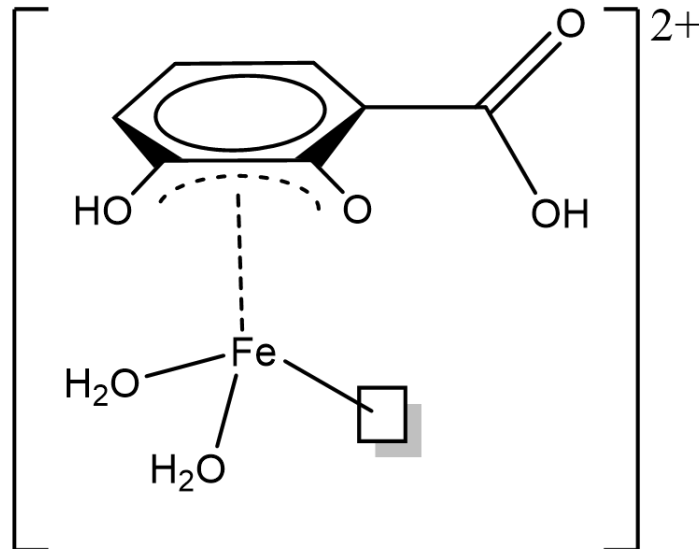
Fonte: Autor, via Dinâmica molecular por PM6

O íon complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^{2+}$ , calculado via dinâmica está representado na Figura 22 e possui um ligante quelato de hapticidade ( $\eta^4$ ), que tende a estabilizar o composto, devido ao efeito quelato (JONES, 2002). Seu  $\text{NC}=6$ , e ele possui 2 moléculas de água na estrutura de coordenação. Assim como discutido para o AG-Fe(II), o nox do metal e a carga do complexo foi determinada pelo balanço de cargas e pela regra dos  $18 \bar{e}$ , no qual o cálculo se encontra na Tabela 2.

Complexos organometálicos em que o metal tem um número ímpar de elétrons na camada de valência, como é o caso do Fe(III),  $d^5$ , em geral não seguem a regra dos  $18 \bar{e}$ , no entanto isso pode indicar a tendência desses a se rearranjarem através da formação de dímeros, cluster metálicos, ligações em pontes, entre outros (TOMA, 2013).

O complexo calculado é um galato de ferro(III), como demonstrado na Figura 22. No entanto, não se pode afirmar que ele é a estrutura responsável pela coloração da tinta, mas sim um candidato a investigação; para isso, são necessários mais estudos envolvendo o processo de oxidação na obtenção da tinta e a aglomeração das estruturas complexas.

**FIGURA 22: Representação estrutural do  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^{2+}$**



Fonte: ilustração própria.

**TABELA 2: Regra dos 18 elétrons para o galato de Fe(III) obtido via dinâmica molecular**

Covalente	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^{2+}$	Iônica	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\eta^4\text{-C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^{2+}$
Fe(0)	8 $\bar{e}$	Fe(III)	5 $\bar{e}$
·OR	1 $\bar{e}$	·OR	2 $\bar{e}$
HOR	2 $\bar{e}$	HOR	2 $\bar{e}$
H <sub>2</sub> O	2 x 2 $\bar{e}$ = 4 $\bar{e}$	H <sub>2</sub> O	2 x 2 $\bar{e}$ = 4 $\bar{e}$
R <sub>1</sub> C=CR <sub>2</sub>	2 $\bar{e}$	R <sub>1</sub> C=CR <sub>2</sub>	2 $\bar{e}$
Carga do complexo	- 2 $\bar{e}$	-	-
Total	15 $\bar{e}$	Total	15 $\bar{e}$

Em suma, o íon complexo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{O}_5\text{H}_5)]^{2+}$  é uma provável forma do AG-Fe(III). Assim como no cálculo de dinâmica molecular, outros estudos espectroscópicos cristalográficos também partiram de sais de Fe(III) ao invés de Fe(II), como é o caso do PW (WAGNER; LERF, 2015). A partir de sais de Fe(III), também foram obtidos compostos de coloração preto-azulado, assim como descrito para TFG (NEEVEL, 1995).

Não foi possível descartar as propostas presentes na literatura como o PW, GK, e GC. Entretanto a formação de complexos envolvendo a coordenação pelo carboxilato, PW, parece improvável em meio aquoso e ácido, devido ao baixo valor de  $K_{eq}$  do carboxilato em comparação ao alto valor de  $K_{eq}$  das hidroxilas, além disso nos cálculos de dinâmica tanto com  $\text{Fe}^{2+}$ , quanto com  $\text{Fe}^{3+}$  a porção do carboxilato não é desprotonada.

Não foi possível verificar a coordenação dos aquacomplexos de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , e  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  com o AG via dinâmica molecular porque durante o cálculo uma hidroxila do ligante era descoordenada do sistema, o que não está de acordo com as evidências experimentais (PONCE et al., 2016), na qual o ligante na TFG possui cinco oxigênios.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises populacionais de distribuição de estruturas de ácido gálico, tanto coordenadas ao Fe(II) quanto sozinhas determinou-se que a formação do intermediário é Ferro-catalisada e a coordenação poderia ocorrer tanto pelas hidroxilas quanto pelo carboxilato. Os cálculos de otimização das estruturas com xTB mostraram, no entanto, que a  $K_{eq}$  para coordenação nas hidroxilas é maior que para a coordenação na carboxilato, numa uma ordem de  $10^7$  maior.

A dinâmica molecular de Bohr-Oppenheimer com PM6 com os cátions livres permitiu a obtenção de mecanismos de reação para a formação do galato de Fe(II) distinto da literatura. A estrutura  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_5\text{H}_3)]^+$ , na qual o ligante é monodentado e se coordena pela hidroxila. E a obtenção do galato de Fe(III),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^4\text{-C}_2\text{O}_5\text{H}_3)]^{2+}$ , também diverso da literatura com o ácido gálico atuando como ligante tetradentado coordenando-se tanto pela hidroxila quanto pela dupla do anel.

Apesar de ser ter obtido uma estrutura para o Fe(III)-AG, não se pode afirmar que o complexo calculado é a estrutura da tinta, uma vez que são necessários mais estudos envolvendo as condições de formação da tinta, oxidação do Fe(II) e a interação das estruturas de complexo entre si.

Não foi possível calcular os mecanismos de reação via dinâmica molecular de Bohr-Oppenheimer com PM6 para os aquacomplexos de Fe(II) e Fe(III) interagindo com o ácido gálico. Também não foram obtidos os caminhos de reação para o intermediário via xTB no gaussian 09, visto que não foram encontrados os estados de transição.

Em resumo, o  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\eta^4\text{-C}_2\text{O}_5\text{H}_3)]^{2+}$ , obtido via esse estudo teórico, é um candidato a ser investigado para o posto de galato de ferro(III), complexo responsável pela cor das tintas ferrogálicas, porém mais estudos devem ser feitos afim de determinar se a oxidação dos cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre antes da complexação com AG, se os complexos interagem entre si, como ocorre a oxidação do intermediário e como os aquacomplexos reagem com o ácido gálico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMADA, M. A mão, o olho e a matéria: reflexões sobre a identificação das técnicas e materiais da pintura em documentos históricos. **Anais do Museu Paulista: História e Cultura Material**, v. 26, n. 0, p. 1–30, 2018.
- ANGUERA, M. C. S. Structure of paper fibres in ancient manuscripts: Acidic decomposition and deacidification. **Restaurator**, v. 17, n. 2, p. 117–129, 1996.
- BANIK, G. Scientific conservation: Transfer of scientific research on ink corrosion to conservation practice - Does it take place? **Restaurator**, v. 30, n. 1–2, p. 131–146, 2009.
- BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB □ An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* 15, 1652–1671 (2019).
- BOYATZIS, S. C.; VELIVASAKI, G.; MALEA, E. A study of the deterioration of aged parchment marked with laboratory iron gall inks using FTIR-ATR spectroscopy and micro hot table. **Heritage Science**, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2016.
- BÜLOW-JACOBSEN, A. Photography of Papyri and Ostraca. **De Gruyter**, p. 59–86, 2020.
- BULSKA, E.; WAGNER, B. Chapter 17 A study of ancient manuscripts exposed to iron-gall ink corrosion. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 42, p. 755–788, 2004.
- BYINGTON, E. L. **O projeto do renascimento**. 1. ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editor Ltda, 2009.
- CARLOS, A.; CORRÊA, N.; SANT, D. S. A Timeline of Analytical Techniques for Characterization and Treatment of Iron-gall Ink – A Brief Overview of the Last Two Decades. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences**, v. 31, n. 1, p. 249–264, 2017.
- CERES, G. et al. Imidazolium-based ionic liquids for the efficient treatment of iron gall inked papers. **ChemSusChem**, v. 1, n. 11, p. 921–926, 2008.
- CHEMAXON. **MarvinSketch**, versão 22.16; Disponível em: <<https://www.chemaxon.com/>>
- CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2012.
- COTTE, P.; SIMONOT, L. Mona Lisa's spolvero revealed. **Journal of Cultural Heritage**, v.

45, p. 1–9, 2020.

CRIADO VEGA, T. Una receta de tinta de escritura procedente del archivo de la Casa de Alba. **Historia. Instituciones. Documentos**, v. 42, n. 42, p. 111–128, 2015.

CRISTINA, E.; SOARES, L.; WEISER, V. D. L. O que é galha ? **Aprendendo Ciência**, v. 8, n. 1, p. 27–30, 2020.

DA COSTA, A. C. A. et al. Iron-gall ink studies on acid and alkaline papers and their relation to cellulose microbiological degradation. **International Journal of Conservation Science**, v. 9, n. 3, p. 413–428, 2018.

DÍAZ HIDALGO, R. J. et al. New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions. **Heritage Science**, v. 6, n. 1, p. 1–15, 2018.

EDWARDS, H. G. M. Ancient Inks: A Forensic Art Historical Perspective Howell. **Encyclopedia of Scientific Dating Methods**, p. 1–7, 2013.

FELLER, R. K.; CHEETHAM, A. K. Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials. **Solid State Sciences**, v. 8, n. 9, p. 1121–1125, 2006.

GÁL, L. et al. Chemometric tool for identification of iron-gall inks by use of visible-near infrared fibre optic reflection spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 28, p. 9085–9091, 2013.

GHIGO, T.; RABIN, I.; BUZI, P. Black Egyptian inks in Late Antiquity: new insights on their manufacture and use. **Archaeological and Anthropological Sciences**, v. 12, n. 3, 2020.

GIMAT, A. et al. Behavior of cellobiose in iron-containing solutions: towards a better understanding of the dominant mechanism of degradation of cellulosic paper by iron gall inks. **Cellulose**, v. 24, n. 11, p. 5101–5115, 2017.

HAHN, O. et al. Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v. 33, n. 4, p. 234–239, 2004.

HALPERN, J.; HALPERN, J. Oxidative-Addition Reactions of Transition Metal Complexes. n. 17, p. 386–392, 1970.

HENNIGES, U.; POTTHAST, A. Phytate treatment of metallo-gallate inks: Investigation of its effectiveness on model and historic paper samples. **Restaurator**, v. 29, n. 4, p. 219–234, 2008.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química Inorgânica**. 4, Vol 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HSU, Y. T.; LEE, W. Z.; LIN, C. H. Insights into the chemistry and structure of iron gall ink

based on “two-step” bamboo nib-spray/mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 451, p. 116325, 2020.

HUTTER, J. et al. Cp2k: Atomistic simulations of condensed matter systems. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 4, n. 1, p. 15–25, 2014.

HYNES, M. J.; Ó COINCEANAINN, M. The kinetics and mechanisms of the reaction of iron(III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 85, n. 2–3, p. 131–142, 2001.

JONES, C. J. **A química dos Elementos dos blocos d e f**. Bookman ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de química, 2002.

KIM, B. J.; LEE, J. K.; CHOI, I. S. Iron gall ink revisited: hierarchical formation of Fe(III)-tannic acid coacervate particles in microdroplets for protein condensation. **Chemical Communications**, v. 55, n. 15, p. 2142–2145, 2019.

KIM, S. et al. PH- and glutathione-responsive release of curcumin from mesoporous silica nanoparticles coated using tannic acid-Fe(III) complex. **RSC Advances**, v. 5, n. 110, p. 90550–90558, 2015.

KOLAR, J. et al. Stabilisation of corrosive iron gall inks. **Acta Chimica Slovenica**, v. 50, n. 4, p. 763–770, 2003.

KOLAR, J. et al. Historical iron gall ink containing documents - Properties affecting their condition. **Analytica Chimica Acta**, v. 555, n. 1, p. 167–174, 2006.

KROGSGAARD, M.; NUE, V.; BIRKEDAL, H. Mussel-Inspired Materials: Self-Healing through Coordination Chemistry. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 3, p. 844–857, 2016.

LA CAMERA, D. Crystal formations within iron gall ink: Observations and analysis. **Journal of The American Institute for Conservation**, v. 46, n. 2, p. 153–174, 2007.

LABINGER, J. A. Tutorial on Oxidative Addition. **Organometalics**, v. 34, p. 4784–4795, 2015.

LASCHUK, E. F. **Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

LAURENCIN, C. T.; JAMES, R. Composites and structures for regenerative engineering. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 1618, n. Iii, p. 31–41, 2014.

LAURENTINO, L. D. S. **Estudos arqueométricos e de conservação preventiva do patrimônio cultural do papel**. IQ, UERJ centro de tecnologia e ciência, Rio de Janeiro, 2016.

LEACH, I. F. et al. Efficient Computation of Geometries for Gold Complexes.



- ChemPhysChem Articles**, p. 1262–1268, 2021.
- LEAL, J. E. F. TINTAS PARA ESCREVER. **Revista eletrônica Documento/Monumeto**, v. 2, n. 1, p. 147–150, 2010.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5 edição inglesa, Blucher, São Paulo, 1999.
- LEE, H. et al. Iron Gall Ink Revisited: In Situ Oxidation of Fe(II)–Tannin Complex for Fluidic-Interface Engineering. **Advanced Materials**, v. 30, n. 49, p. 1–8, 2018.
- LERF, A. et al. Mössbauer study of iron gall inks on historical documents. **Heritage Science**, v. 9, n. 1, p. 1–14, 2021.
- LERF, A.; WAGNER, F. E. Model compounds of iron gall inks – a Mössbauer study. **Hyperfine Interactions**, v. 237, n. 1, p. 13–18, 2016.
- LU, T. **Gaussian 09**, 2020. A Gaussian interface for xtb code. (acessado em 30/09/2022).
- M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HAD, AND D. J. F. **Gaussian 09** Wallingford CT, 2009.
- MALEŠIČ, J. et al. Evaluation of a method for treatment of iron gall ink corrosion on paper. **Cellulose**, v. 21, p. 2925–2936, 2014.
- MANSO, M. et al. The mysterious halos in iron gall ink manuscripts: an analytical explanation. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 118, n. 3, p. 1107–1111, 2015.
- MARIE-ANNE LUTUI, F. G. AND M. S. Can electrospray ionization help the characterization of iron gall inks? Investigation on the interactions of gallic acid with iron ions in aqueous solutions. **Journal of mass spectrometry**, v. 43, n. March, p. 1123–1131, 2008.
- MARX, D.; HUTTER, J. **Ab Initio Molecular Dynamics Basic Theory and Advanced Methods**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.
- MELO, M. J. et al. The conservation of medieval manuscript illuminations: A chemical perspective. **Physical Sciences Reviews**, v. 4, n. 8, p. 1–13, 2019.
- MONTEIRO, J. M. et al. TANINOS: UMA ABORDAGEM DA QUÍMICA À ECOLOGIA Quim. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892–896, 2005.
- MORAES, J. G. V. DE. **Caminhos das Civilizações História integrada Geral e Brasil**. 2. ed. São Paulo: Atual Editora, 1998.
- MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo

avanzado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370–1377, 2011.

NEEVEL, J. G. Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron Gall Inks. **Restaurator**, v. 16, n. 3, p. 143–160, 1995.

NKHILI, E. et al. Reactivity of food phenols with iron and copper ions: Binding, dioxygen activation and oxidation mechanisms. **Food and Function**, v. 5, n. 6, p. 1186–1202, 2014.

OLIVAS-AGUIRRE, F. J. et al. Taninos hidrolizables; bioquímica, aspectos nutricionales y analíticos y efectos en la salud. **Nutricion Hospitalaria**, v. 31, n. 1, p. 55–66, 2015.

PERRON, N. R. et al. Kinetics of iron oxidation upon polyphenol binding. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 41, p. 9982–9987, 2010.

PONCE, A. et al. Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 10, p. 5152–5158, 2016.

PRADES, S. P. Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas, June 2015.

PROCHET, B. et al. Non-destructive Characterisation of Inks by Spectroscopy and Surface Analyses. **Proceedings - 2020 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2020 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe, IEEEIC / I and CPS Europe 2020**, v. 0007, p. 18–22, 2020.

REHÁKOVÁ, M. et al. Study of stability of brown-gray inks on paper support. **Heritage Science**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2015.

REISSLAND, B, A.N. PROAÑO GAIBOR, F. LIGTERINK, J. G. N. Exploring the late 19th-century landscape of ink manufacturing via a collection of 90 bottles. **ICOM-CC 18th Triennial Conference**, 2017.

RIBEIRO, T.; FBN, C. Projeto Inquisição de Goa Introdução de novas metodologias no tratamento de documentos à tinta ferrogálica, Laboratório de Restauração da Fundação Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro. 2013.

ROGERS, D. W. **Computational Chemistry Using the PC** . 3. ed. Hoboken, New Jersey.: A John Wiley & Sons, InC.,Publication, 2003.

ROUCHON-QUILLET, V. et al. The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 79, n. 2, p. 389–392, 2004.

ROUCHON, V. et al. Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 7, p. 2589–2597, 2011a.

ROUCHON, V. et al. Combining XANES, ICP-AES, and SEM/EDS for the study of phytate

- chelating treatments used on iron gall ink damaged manuscripts. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 12, p. 2434–2441, 2011b.
- SCHWAB, N. V. et al. Energy dispersive x-ray fluorescence profile of some brazilian postage stamps. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 7, p. 1305–1310, 2016.
- SOUSA, G. B. DE. **Cinética, magnetoquímica e topologia de cicloadição [2+2+2] catalisada por Ródio**. Univesidade de Brasília (UnB), Brasília, 2019.
- TEIXEIRA, N. et al. In-depth phenolic characterization of iron gall inks by deconstructing representative Iberian recipes. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2021.
- TOMA, H. E. **Química de Coordenação organometálica e Catálise**. v 4, Blucher, São Paulo, 2013.
- VANDEVONDELE, J. et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. **Computer Physics Communications**, v. 167, n. 2, p. 103–128, 2005.
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. Editora mestre Jou, São Paulo, 1981.
- VÖLKEL, L.; PROHASKA, T.; POTTHAST, A. Combining phytate treatment and nanocellulose stabilization for mitigating iron gall ink damage in historic papers. **Heritage Science**, v. 8, n. 1, p. 1–15, 2020.
- WAGNER, F. E.; LERF, A. Mössbauer Spectroscopic Investigation of FeII and FeIII 3,4,5-Trihydroxybenzoates (Gallates) - Proposed Model Compounds for Iron-Gall Inks. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 641, n. 14, p. 2384–2391, 2015.
- ZACCARON, S.; GANZERLA, R.; BORTOLUZZI, M. Iron complexes with gallic acid: A computational study on coordination compounds of interest for the preservation of cultural heritage. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 66, n. 10, p. 1709–1719, 2013.
- ZACCARON, S.; VIENNA, L. S. DFT calculations using periodic boundary conditions on an iron gall 3D coordination polymer of interest for cultural heritage conservation. **Sciences at Ca' Foscari**, n. June 2015, 2013.
- ZAMORANO, G. M. C. The presence of iron in inks used in Valencian manuscripts from the 13th to 17th century. **Microchemical Journal**, v. 143, n. May, p. 484–492, 2018.