

Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Conservação e Restauro

# Conservação de Negativos em Triacetato de Celulose

**Joana Santos Lima da Silva**

**Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade  
Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro  
(Área de Fotografia)**

**Orientadores: Professora Doutora Ana Maria Ramos e Professor Doutor Jorge Parola  
Co-orientador: Eng. Luís Pavão**

Lisboa  
2009

## Agradecimentos

### Arquivo Fotográfico de Lisboa:

Dra. Isabel Corda, Margarida Duarte, Célia Liberato, Maria José Silva, Ana Luísa Alvim, Cláudia Damas.

### Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia:

***Departamento das Ciências da Terra:*** Doutor Nuno Leal.

***Departamento de Química:*** Doutora Maria Helena de Sá, Dr. Barbara Chagas.

***Departamento de Conservação e Restauro:*** Professora Doutora Maria João Melo, Doutora Márcia Vilarigues, Dra. Ana Isabel, Dra. Catarina Vilamariz, Dra. Joana Lia, Professora Doutora Maria Filomena Macedo.

***Centro do Vidro:*** José Luís Liberato

Aos meus Orientadores, Co-Orientador e Colegas.

## Sumário

---

Os negativos fotográficos em triacetato de celulose (TAC) apresentam uma deterioração rápida e irreversível, conhecida como *síndrome do vinagre*.

Os esforços feitos para contornar este perigoso fenómeno incidem essencialmente em processos de preservação, como é o caso do Arquivo Fotográfico de Lisboa, onde foi tratada uma colecção de negativos de acetato de celulose. Foi efectuada a sua descrição, digitalização e acondicionamento a baixa temperatura.

Foi ainda realizado um estudo da influência de diferentes tratamentos na conservação de negativos em TAC, procurando novas soluções para retardar a deterioração deste material. Para tal, realizou-se um envelhecimento acelerado de dois tipos de negativos em TAC, expostos a altas temperaturas (70°C e 90°C) e humidades relativas (60% e 80%). As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos de limpeza: i) água, ii) solução alcalina (NaCH<sub>3</sub>COO), iii) vapores alcalinos (NH<sub>3</sub>), e iv) nanopartículas de Ca(OH)<sub>2</sub> em isopropanol.

Foi feito um estudo comparativo entre as amostras tratadas e não tratadas, e com filmes de TAC manufacturados, através da sua análise por microscopia óptica, espectroscopia FTIR, viscosimetria capilar e digitalização. Quatro amostras do Arquivo em diferentes estados de conservação foram igualmente caracterizadas por FTIR. O tratamento das nanopartículas foi avaliado por microscopia electrónica de varrimento.

## Summary

---

Cellulose triacetate (CTA) based films, show a rapid and irreversible deterioration, known as vinegar syndrome.

The efforts done to conserve these negatives focus essentially in preservation procedures, such as in the Photographic Archive of Lisbon, where an untreated collection of cellulose acetate negatives has been characterized, digitized and stored in a conventional freezer.

A study of the influence of different treatments in the conservation of CTA negatives was also carried out, searching new solutions to slow the deterioration of this material, inducing an accelerated aging of two types of negative CTA, exposed to high temperatures (70 ° C and 90 ° C) and relative humidity (60% and 80%).

The samples were submitted to different cleaning treatments: i) water, ii) alkali solution ( $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ), iii) alkali vapor ( $\text{NH}_3$ ), and iv) nanoparticles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in isopropanol.

A comparative study of treated and untreated samples, and TAC handmade films was made using optical microscopy, FTIR spectroscopy, capillary viscometry. Four samples in different degrees of preservation of the Photographic Archive were also characterized by FTIR. The nanoparticles treatment was evaluated by SEM.

# Índice

---

Resumo	pág.7
Introdução	8
1. Contextualização Histórica dos Negativos em Película	8
2. Negativos em Triacetato de Celulose	9
2.1. O Material	9
2.1.1. Acetato de Celulose	9
2.1.2. Aditivos	10
2.2. Estratigrafia	11
2.3. Manufatura do Negativo	12
3. Conservação de Negativos em Triacetato de Celulose	
<i>Estudo de uma Coleção do Arquivo Fotográfico de Lisboa</i>	13
3.1. Deterioração	13
3.2. Conservação	15
3.2.1. Descrição	16
3.2.2. Digitalização	16
3.2.3. Acondicionamento a Baixa Temperatura	17
3.2.4. Ensaio de Envelhecimento	18
Materiais e Métodos	20
1. Caracterização de Negativos do Arquivo Fotográfico de Lisboa	20
1.1. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)	20
2. Envelhecimento Acelerado e Aplicação dos Tratamentos	20
2.1. Envelhecimento Acelerado	20
2.2. Tratamentos Aquosos	21
2.3. Tratamentos Não Aquosos	21
2.3.1. Síntese das Nanopartículas de Ca(OH) <sub>2</sub>	21
2.4. Testes Analíticos	22
3. Revelação dos Filmes em Triacetato de Celulose	22
4. Manufatura dos Filmes em Triacetato de Celulose sem Emulsão	23
Resultados e Discussão	24
1. Envelhecimento Acelerado	24
2. Efeito dos Tratamentos	24
2.1. Microscopia Óptica, Digitalização e Observações Macroscópicas	24
2.2. FTIR e Viscosimetria Capilar	25
2.3. SEM, $\mu$ -XRF	32
Conclusões	34

Bibliografia	35
--------------	----

Anexos	pág.38
--------	--------

Anexo I – Propriedades do Acetato de Celulose	38
Anexo II – Imagens de Negativos em Acetato de Celulose Deteriorados (Colecção do Arq. Foto.)	39
Anexo III – Digitalização (Colecção do Arq. Foto.)	40
Anexo IV – Acondicionamento a baixa temperatura (Colecção do Arq. Foto.)	41
Anexo V – Fotografia e revelação dos negativos Tri X PAN	42
Anexo VI – Preparação dos filmes em triacetato de celulose	44
Anexo VII – Planeamento do ensaio de envelhecimento acelerado	45
Anexo VIII – Síntese das nanopartículas de $\text{Ca(OH)}_2$	48
Anexo IX – Aplicação dos tratamentos	50
Anexo X – Amostras antes e após o envelhecimento	51
Anexo XI – Microscopia Óptica	53
Anexo XII – Imagens digitalizadas das amostras de negativos	56
Anexo XIII – Análises de FTIR	57
Anexo XIV – Viscosimetria Capilar	61
Anexo XV – Microscopia Electrónica (SEM)	64
Anexo XVI – Micro Fluorescência de Raios-X ( $\mu$ -XRF)	69

## Resumo

---

Apesar do panorama alarmante que se tem verificado nos espólios de fotografia e cinema ao longo dos anos com o envelhecimento do triacetato de celulose, material amplamente utilizado na indústria da fotografia e do cinema desde o século XX, sendo o material mais frequente em negativos fotográficos e películas de filme em meados do século, existem ainda hoje poucas soluções que retardem o conhecido *Síndrome do Vinagre*, deterioração característica deste polímero.

Através do estágio no Arquivo Fotográfico de Lisboa, foi possível contactar com algumas das metodologias aplicadas na conservação e restauro deste tipo de negativos, como sejam a digitalização, que permite “eternizar” a informação subjacente, e o acondicionamento a baixas temperaturas, com o qual se pretende “congelar” as reacções perigosas de degradação do triacetato de celulose.

Desta forma pretenderam-se estudar estratégias, que não passem simplesmente pela recolha da imagem (digitalização), ou inutilização (congelamento) do original, como até hoje se verifica, mas que incrementem efectivamente o tempo de vida útil destes objectos fotográficos, e que possam ser adaptadas a uma larga escala de objectos.

Optou-se por aplicar tratamentos aquosos, quer por imersão de amostras em água, quer pela sua simples limpeza mecânica por via húmida, e tratamentos alcalinos em meio aquoso, recorrendo a uma base fraca, o acetato de sódio, com duas concentrações e respectivo pH. Foi ainda testada a eficiência de vapores alcalinos, utilizando-se amoníaco, com dois tempos diferentes de exposição ao tratamento. Por fim, e à semelhança dos tratamentos realizados na desacidificação de documentos gráficos (celulose), procedeu-se à síntese e aplicação de nanopartículas de hidróxido de cálcio.

Para tal, foram utilizadas amostras de películas antigas de triacetato de celulose, os negativos TriX PAN da Kodak, de meados do século XX, e película recente, TriX 400 da Kodak, ambos com imagem, e filmes de triacetato de celulose, manufacturados com polímero puro, sem emulsão ou outras camadas adicionais. As diferentes amostras foram tratadas e envelhecidas artificialmente durante 7 meses, seladas em tinas colocadas numa estufa a 70°C e  $\pm 62\%$  de HR nos 3 primeiros meses e 90°C e  $\pm 80\%$  nos restantes 4 meses, para se poder estudar a eficiência dos diferentes testes. O estudo foi seguido por técnicas analíticas, nomeadamente espectroscopia FTIR-ATR, viscosimetria capilar, microscopia óptica, electrónica e digitalização. Alguns negativos do Arquivo Fotográfico envelhecidos naturalmente foram também analisados e caracterizados por FTIR (célula de diamante).

A partir dos espectros obtidos por ATR calculou-se o grau de substituição das diferentes amostras envelhecidas, o que permitiu determinar a eficiência dos tratamentos. Os resultados obtidos não foram muito conclusivos, designadamente no caso dos negativos TriX 400. De um modo geral, estes negativos apresentam-se, contudo, menos deteriorados que os Tri X PAN, e denotam um comportamento diferente aos tratamentos em comparação com os negativos TriX PAN, o que se deverá com certeza à diferente formulação dos filmes. No caso dos negativos TriX PAN há, porém, um retardamento global da degradação nos negativos tratados, destacando-se os tratamentos com as soluções  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  a 0,5M com resultados bastante favoráveis na conservação dos negativos.

### 1. Contextualização Histórica dos Negativos em Película

O primeiro negativo fotográfico foi desenvolvido por Talbot, em 1841, tomando o nome de calótipo. Este negativo, em suporte de papel, rapidamente será substituído pelo negativo em vidro, surgido na última década do século, por apresentar características mais vantajosas, como a transparência, e viria a dominar o mercado da fotografia durante três décadas. Contudo, as chapas em vidro eram pesadas, caras, muito frágeis, e limitativas, no sentido em que só se podia sensibilizar reduzido número de negativos de cada vez. Neste contexto, a indústria dos plásticos desenvolve estudos na área da fotografia, até conseguir otimizar um filme fotográfico fino, transparente e resistente aos produtos químicos do processamento fotográfico. Depois de alguns anos de aperfeiçoamento, a indústria das películas de plástico trouxe negativos mais fáceis de manusear, leves e flexíveis. Os primeiros negativos de plástico, em nitrato de celulose, aparecem já no final do século XIX [21].

Os negativos em acetato de celulose surgem no início do século XX, mas só se estabelecem definitivamente para o uso fotográfico depois da II Guerra Mundial, sobretudo devido à excelência técnica do nitrato. O **triacetato de celulose (TAC)**, primeira variante desenvolvida deste material, foi inicialmente rejeitado devido à sua difícil dissolução em solventes comuns e baratos, optando-se pelo **diacetato de celulose (DAC)** nos primeiros anos de produção deste tipo de películas.

A Kodak, mais precisamente George Eastman, tem uma importância incontornável na história da fotografia, tanto na sua industrialização como no seu desenvolvimento, e especificamente nos negativos fotográficos em acetato de celulose. Em 1878, George Eastman foi o primeiro a demonstrar o sucesso das chapas de vidro com emulsão em gelatina, que viriam a destronar as até então usadas chapas em colódio húmido. Este projecto abriu as portas à produção industrial deste tipo de produtos, permitindo a Eastman abrir o primeiro núcleo fabril, em Rochester, EUA, juntamente com o seu parceiro Henry A. Strong, na década de 80. Em 1885, Eastman introduz o primeiro filme fotográfico transparente, em nitrato de celulose. Pouco depois, viria a ser o primeiro industrial a financiar pesquisas científicas para auxiliar o desenvolvimento e produção das películas. Em 1889 o primeiro rolo fotográfico em película transparente é comercializado, fruto da investigação até então realizada pelos cientistas da Eastman Company. Nesta altura, surge o tão conhecido nome Kodak, simultaneamente com o nascimento da câmara fotográfica Kodak, sendo vendida no mercado com o slogan "*You press the button - we do the rest*". Através da simplificação dos processos associados à captura da imagem, Eastman colocou a primeira máquina fotográfica instantânea nas mãos do consumidor, tornando acessível o seu uso a todos e abrindo as portas ao mercado dos fotógrafos amadores [20,28].

Em 1923, a Kodak é a primeira firma a desenvolver um filme em DAC, a que chama *Safety Film* para enfatizar a sua qualidade relativamente aos inflamáveis nitratos. Contudo o DAC não era o filme ideal, pois era pouco resistente à humidade, sendo muito deformável, além de apresentar outras características físicas qualitativamente inferiores relativamente à dos nitratos de celulose. Por outro lado, a sua produção era bastante cara. Desta forma, a Kodak deixou de fabricar esta película após a década de 40, quando outros ésteres de celulose foram introduzidos [16].

A equipa científica da Kodak, mais precisamente H. Clarke e Carl Malm, investiga a mistura de diferentes ésteres de celulose até conseguir um material com os requisitos desejados: transparente, flexível, homogéneo e resistente. Em 1927 produzem o acetato de celulose propionato, sobretudo aplicado a filmes amadores, e em 1936 o acetato de celulose butirato, frequentemente aplicado a folhas de raios-X e também a películas de filme de 35 mm profissionais, sendo estes os suportes mais utilizados pela empresa nos anos 40, embora a utilização do nitrato ainda fosse dominante nessa altura [20,22].

A necessidade de desenvolver uma película de cinema para profissionais, com propriedades melhoradas, foi a força motriz do trabalho experimental que levou ao desenvolvimento de um produto com elevada percentagem de grupos acetilo, um triacetato não completamente esterificado, que dará origem ao aperfeiçoamento e uso do TAC. Embora o propionato e butirato acetato de celulose fossem quimicamente mais estáveis que o DAC, não tinham resistência nem rigidez suficientes para suportar as tensões e temperaturas desenvolvidas durante as projecções dos filmes. Com o melhoramento do TAC em meados dos anos 40, o nitrato de celulose é definitivamente substituído [20,33].

A partir de 1960, com a primeira comercialização do filme em poliéster, que permanece em uso até aos nossos dias, o acetato de celulose vai sendo destronado. A sua utilização mantém-se porém à actualidade, devido à sua flexibilidade, superior à do poliéster, exigida sobretudo pelo enrolamento das bobines de cinema [33].

## 2. Negativos em Triacetato de Celulose

### 2.1. O Material

#### 2.1.1. Acetato de Celulose

O acetato de celulose é um polímero termoplástico, semi-sintético, pertencente à família dos ésteres de celulose, ou seja, é um derivado da celulose (polímero natural). A celulose é uma macromolécula com unidades repetitivas de anidroglicose, que contém três grupos hidroxilo que podem ser esterificados de forma a serem convertidos em grupos acetilo. Os ésteres de celulose tomam diferentes propriedades químicas e físicas consoante o grau de esterificação dos grupos hidroxilo em cada unidade de anidroglicose [15,41].

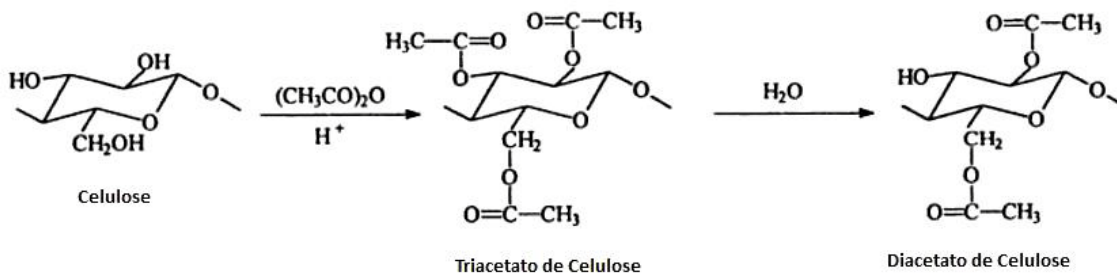


Figura 1 – Obtenção do acetato de celulose, por transformação da celulose [41].

Os derivados de acetato de celulose foram amplamente utilizados durante a 1ª guerra mundial na fabricação de películas fotográficas e de cinema, mas também em aplicação em asas de aviões, fibras têxteis, folhas de desenho técnico, pentes, etc. [45].

O acetato de celulose foi descoberto em 1869 pelo químico alemão Schutzenberger, através da acetilação da celulose com ácido acético. Contudo esta reacção demonstrou ser muito lenta e difícil de controlar, e só no final do século XIX é que o procedimento industrial é patenteado por Charles Cross e Edward Bevan. O tratamento da celulose com ácido acético e anidrido acético, mais fácil de processar, leva à substituição dos três grupos hidroxilo da celulose por três grupos acetilo, de modo a formar triacetato, material apenas solúvel em solventes clorados, compostos ácidos, tóxicos e de elevado custo. Em 1904, Miles descobre que, se após a acetilação total da celulose se procedesse a um segundo tratamento com ácido sulfúrico para hidrolisar parcialmente o produto resultante, se obtinha o DAC (dois grupos acetilo e um grupo hidroxilo), solúvel em acetona e outros solventes comuns [41].

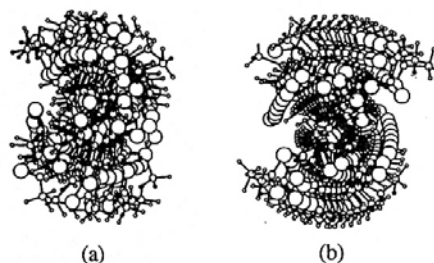
**Tabela 1** – Grau de Substituição do mono-, di-, e tri-acetato de celulose [22].

GS	% de grupos acetilo	% de ácido acético
1.0	21,1	29,4
2.0	34,9	48,8
3.0	44,8	62,5

À semelhança de outros materiais poliméricos, o acetato de celulose pode ser caracterizado em função do seu grau de polimerização (GP) e grau de substituição (GS). O GP descreve o comprimento das cadeias poliméricas que, no caso específico do acetato de celulose, é relativo ao número de unidades de anidroglicose por cadeia, enquanto que o GS se refere ao número de grupos acetilo por unidade de anidroglicose, ou seja, varia de 1, no caso do monoacetato de celulose, a 3, no caso do TAC. A distribuição dos grupos acetilo nas unidades de anidroglicose depende de factores extrínsecos, como sejam as condições de fabrico (ver em Anexo I as propriedades do TAC) [15,31].

O acetato de celulose é considerado um polímero semi-cristalino, pois ostenta zonas com micro-cristalinidade que actuam como pontos de junção da rede polimérica, o que influencia em grande parte as propriedades mecânicas do polímero. A distribuição dos grupos acetilo na macromolécula irá definir a estrutura quaternária do acetato de celulose. O acetato de celulose apresenta uma simetria em hélice, que é tanto mais compacta quanto maior o GS do polímero [10].

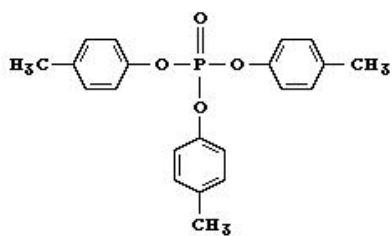
À semelhança de outros materiais poliméricos, o acetato de celulose pode ser caracterizado em função do seu grau de polimerização (GP) e grau de substituição (GS). O GP descreve o comprimento das cadeias poliméricas que, no caso específico do acetato de celulose, é relativo ao número de unidades de



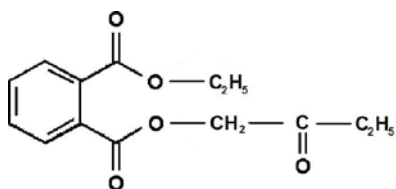
**Figura 2** – Estrutura quaternária do acetato de celulose parcialmente acetilada (a) e totalmente acetilada (b) [10].

### 3.1.2. Aditivos

As propriedades químicas e físicas de um polímero podem ser amplamente melhoradas por incorporação de aditivos durante o seu processamento. Os aditivos adicionados são de variadíssimas espécies, designadamente, anti-oxidantes, estabilizadores UV, opacificantes, plastificantes, etc. O tipo e quantidade de aditivos incluídos no polímero puro permitem conferir-lhe diferentes características e assim explorar amplamente cada polímero. Os plastificantes são os aditivos mais comuns, usados para alterar fisicamente as propriedades dos polímeros, quer antes, quer após a sua manufactura [41].



**Figura 3** – Estrutura química do trifenilfosfato [43].



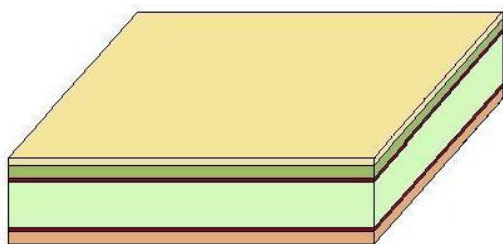
**Figura 4** – Estrutura química do dimetoxietilftalato [43].

Os aditivos mais utilizados nos negativos fotográficos em TAC são os plastificantes dimetoxietilftalato e trifenilfosfato, que consoante as propriedades exigidas para o produto final, poderão conter desde 5 até 25 % do seu peso em plastificantes [27].

Os plastificantes caracterizam-se por proporcionar uma maior flexibilidade ao material, maleabilidade e expansibilidade, e permitem ainda reduzir a viscosidade durante a manufactura, lubrificando o material e baixando a temperatura de processamento, uma vez que possuem baixo ponto de ebulição. Outras propriedades conferidas por estes compostos são o incremento da resistência ao impacto e diminuição da fragilidade do polímero [19].

O plastificante pode reduzir o peso molecular do polímero, pois a incorporação do composto na rede polimérica leva ao enfraquecimento/quebra pontual da rede e conseqüentemente à reorganização das cadeias moleculares. O plastificante irá inserir-se em zonas menos compactas das cadeias, ou fronteiras intramoleculares, levando a um aumento do espaço intramolecular ou volume livre, o que se traduz na elasticidade do material final [44].

## 2.2. Estratigrafia



- Camada de Protecção
- Emulsão (gelatina + sais de prata)
- Camada Adesiva (nitrato de celulose)
- Suporte (Acetato de Celulose + aditivos)
- Camada Adesiva (nitrato de celulose)
- Camada anti-curvatura e anti-halo (gelatina + corante)

**Figura 5** – Estratigrafia de um negativo em TAC [16].

Um negativo fotográfico apresenta uma série de camadas sucessivamente empilhadas, necessárias para permitir a observação, manuseamento, reprodução e estabilidade do objecto.

A emulsão é a camada que ostenta a imagem, e é composta por cristais fotossensíveis, mais especificamente halogenetos de prata, misturados com cloreto de potássio, brometo de potássio ou iodeto de potássio (consoante o sal de prata), em suspensão num meio ligante de gelatina. Quanto mais pequenos e estreitamente empacotados os cristais estiverem, melhor a definição da imagem [16].

A gelatina é derivada do colagénio, que consiste numa macromolécula composta por aminoácidos unidos por ligações peptídicas. A aplicação da gelatina revolucionou a fotografia, devido às suas propriedades químicas e físicas, o que faz com que seja o meio ligante dos sais de prata de eleição desde o final do século XIX até hoje. A gelatina utilizada em fotografia é geralmente do tipo-B [13,17].

A emulsão é colocada sobre uma camada mais resistente e espessa, um suporte flexível e transparente, como o acetato de celulose, que permita sustentar a imagem [13,16].

A camada de protecção, que permite precaver a deterioração mecânica da imagem, e a camada anti-curvatura (nem sempre utilizada), que contraria as tensões físicas que se desenvolvem (ex: encurvamento), são ambas em gelatina. A camada anti-curvatura contém normalmente corantes anti-halo, que permitem a absorção de luz e assim reduzem a sua dispersão, evitando o efeito de enevoamento da imagem nas zonas de luminosidade intensa [16,28].

As diferentes camadas são unidas ao suporte por finas camadas de adesão, normalmente constituídas por uma mistura de gelatina e ésteres de celulose, como o nitrato de celulose, de modo a formar uma camada que adere, tanto à camada em acetato de celulose, como à gelatina [12,16].

### 2.3. Manufatura do Negativo

Os ésteres de celulose são manufacturados utilizando o método de vazamento de solventes, que envolve a dissolução do polímero no estado sólido, até formar um fluido viscoso e transparente. O acetato de celulose é obtido por adição de polpa de madeira ou algodão e ácido acético, de modo a criar um xarope onde precipitam grânulos sólidos de acetato de celulose [29,41].

Parte dos plastificantes e restantes aditivos são adicionados ao xarope preparado, formando-se aglomerados de polímero/plastificante, nas zonas menos empacotadas da rede polimérica. As moléculas de plastificante ficam dispersas no polímero, mantendo-se fisicamente acopladas a pequenas partículas de polímero (interacções na ordem dos 20 kJ/mol, devido à diferente polaridade dos compostos). Estes “clusters” promovem uma alteração na conformação das cadeias do polímero, que deixam de estar perfeitamente e regularmente organizadas no espaço [41].

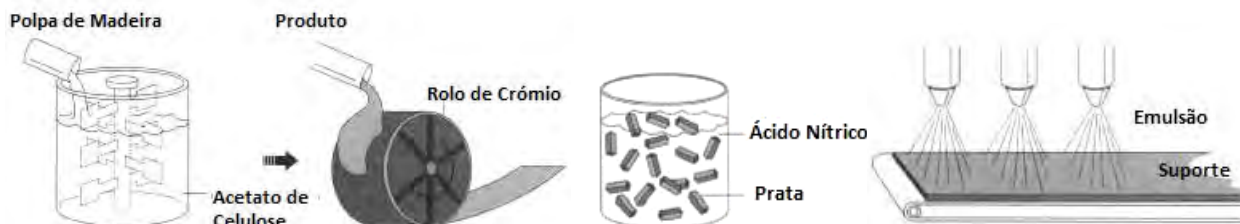


Figura 6 – Etapas da manufatura de um negativo em acetato de acetato de celulose [22].

A mistura, homogeneizada, é espalhada sobre um rolo rotativo de crómio. À medida que o solvente evapora, forma-se um fino filme de acetato de celulose, polido e uniforme. O suporte passa então por uma série de câmaras aquecidas para garantir a remoção dos solventes do filme [20].

A prata é obtida a partir de barras de prata pura, que são dissolvidas em ácido nítrico a elevadas temperaturas. Sempre em agitação, a solução é deixada a arrefecer, permitindo a cristalização da prata, em aglomerados de micro cristais, posteriormente separados com água [20,29].

A gelatina é produzida misturando água destilada, iodeto de potássio e brometo de potássio a ossos e peles de animais. O arrefecimento da solução e combinação da prata aos sais de halogenetos permite formar os finos sais de prata, fotossensíveis, em suspensão na matriz de gelatina [29].

A emulsão e restantes camadas são então bombeadas através de sistemas de tubos, sobre as folhas de acetato de celulose, colocadas em longas mesas, de modo a formar camadas com espessuras da ordem de apenas alguns microns [22].

### 3. Conservação de Negativos de Triacetato de Celulose

#### *Estudo de uma Colecção do Arquivo Fotográfico de Lisboa*

Parte do estágio foi realizada no Arquivo Fotográfico de Lisboa onde foi possível contactar com uma colecção de negativos em acetato de celulose, o que contribuiu para a familiarização com estes negativos, suas características, tipologia, e procedimentos habituais de conservação e restauro levados a cabo para este tipo de objectos de inestimável valor histórico, artístico e/ou documental.

#### 3.1. Deterioração

Embora os acetatos de celulose tenham vindo substituir os inflamáveis nitratos de celulose, os negativos *Safety* rapidamente mostraram não serem tão seguros como se tinha admitido. O acetato de celulose é deteriorado quer por factores químicos, quer por factores físicos, mas o que caracteriza a sua degradação é o *Síndrome do Vinagre (Vinegar Syndrome)*, nome surgido devido ao primeiro sintoma de deterioração deste suporte [33].

O cheiro a vinagre é uma consequência directa da hidrólise do acetato de celulose, mais precisamente da quebra dos grupos laterais acetilo, que em meio aquoso formam ácido acético. A desacetilação total do polímero levará à substituição dos grupos acetilo por grupos hidroxilo, processo oposto ao de manufactura. Isto significa que na presença de água, assim como de calor, ou de catalisadores químicos como ácidos ou bases, a hidrólise do acetato de celulose é induzida. Por outras palavras, a humidade relativa, a temperatura e o pH determinam a degradação do material [4,7].

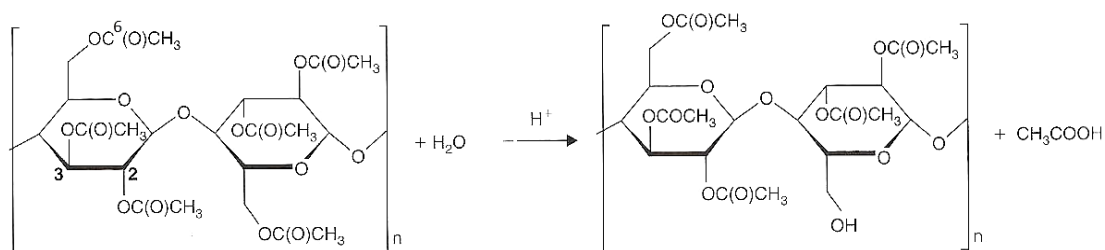


Figura 7 – Desacetilação do TAC [10].

Um estudo de RMN, realizado por Derham *et al.*, demonstra que a perda dos grupos acetilo não é aleatória. Verificou-se que o carbono da posição 2 do anel de anidroglicose é onde se verifica a primeira perda, seguido do carbono na posição 6, e por fim o da posição 3. Tal não seria de esperar, dado que o C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> são ambos secundários, enquanto o C<sub>6</sub> é primário. Uma vez que, segundo o mesmo autor, as posições C<sub>2</sub> e C<sub>6</sub> demonstraram ser as mais reactivas na espectroscopia de RMN, estas serão as primeiras a converter os grupos hidroxilo em grupos acetilo durante o processo de esterificação da celulose, e da mesma forma, as primeiras a hidrolisar durante o processo inverso, o que pode justificar este fenómeno [10].

O ácido formado, inicialmente retido na rede polimérica, vai gradualmente difundir-se para a atmosfera, provocando o típico cheiro a vinagre. A perda de uma molécula de ácido, numa determinada unidade repetitiva do polímero, irá destabilizar o vizinho, que acabará por perder também uma molécula



**Figura 8** – Comportamento do acetato de celulose: valor do tempo vs teor de acidez. [35]

de ácido. Os vapores de ácido, móveis, podem catalisar a hidrólise dos grupos acetato mais próximos [35,36].

Em condições adversas, e se o ácido produzido não for removido, a contínua formação de ácido, inicialmente lenta, pode atingir proporções drásticas, fazendo com que se atinja o ponto auto-catalítico, a partir do qual, a quantidade de ácido acelera exponencialmente a velocidade da reacção de deterioração irreversível do acetato de celulose. Este processo é favorecido pela elevada solubilidade do acetato de celulose em ácido acético. Por outro lado, os polímeros

tendem a ficar mais polares quando envelhecem o que irá aumentar a sua afinidade com água. Apesar das dimensões catastróficas que esta reacção pode proporcionar, o ácido acético é um ácido fraco, restringindo-se sobretudo à destruição gradual do suporte, pelo que não afecta consideravelmente a emulsão fotográfica: a prata não oxida e a gelatina pode não sofrer despolimerização [4,35,36].

A quebra das cadeias moleculares do acetato de celulose e evaporação do ácido formado irão levar à diminuição da rede polimérica, o que se traduzirá fisicamente no encurvamento e ondulação do suporte. O encarquilhamento do suporte pode chegar a atingir 10% do volume total, o que representa uma enorme alteração física. A emulsão tende contudo a ficar do tamanho original, o que leva frequentemente à ruptura da ligação entre ambos em zonas pontuais. Tal levará a uma deformação muito característica da emulsão: a formação de canais. A camada de gelatina anti-curvatura irá sofrer as mesmas consequências (ver em Anexo II imagens dos negativos deteriorados) [33,43].

Em certos casos, a progressiva diminuição do tamanho das cadeias moleculares pode levar à perda de elasticidade e resistência do material, resultando num objecto muito frágil e quebradiço. A quebra das cadeias moleculares centrais pode também ocorrer, embora as energias de activação necessárias para quebrar as ligações dos anéis de anidroglicose sejam muito mais elevadas do que as envolvidas na desacetilação. Esta ruptura irá levar à diminuição do peso molecular do polímero, e conseqüente fragilização e solubilidade do mesmo. Os grupos carbonilo, cetonas e aldeídos formados são cromóforos que propiciam o amarelecimento dos negativos [4,36,41].

O frequente aparecimento de manchas azuis ou cor-de-rosa é causado pela presença de corantes anti-halo aplicados na camada da gelatina anti-curvatura. Inicialmente transparentes, pois adicionados na forma leuco (base), estes corantes, em contacto com o ácido criado pela hidrólise do suporte, tornam-se azuis ou rosa, consoante a sua composição [36].

Outra patologia característica da degradação destes negativos é o aparecimento de bolhas causadas pelos plastificantes. Com o tempo, estes aditivos começam a ser expelidos do suporte devido à sua incompatibilidade química com o mesmo, levando ao aparecimento de pequenos depósitos circulares de líquido, em ambos os lados do negativo. Estes acabam por cristalizar, formando aglomerados brancos que ficam retidos na bolha criada, até que a gelatina se rompa. Consoante o tipo

de plastificante, podemos encontrar cristais de diferentes morfologias, designadamente cristais redondos ou em forma de agulha.




**Figura 9** – Negativo muito deteriorado, que apresenta canais, bolhas e cristais.

Esta patologia pode também ser vista como uma deterioração física, uma vez que a migração e consequente evaporação do plastificante levam ao encolhimento e incremento da fragilidade do suporte. Certos autores como Glastrup ou Shinagwa, defendem que a deterioração dos plastificantes contribui marcadamente para a desacetilação do acetato de celulose, podendo inclusivamente propiciar o início do processo. A degradação do trifenilfosfato, induzida pela hidrólise do composto, dá origem ao difenilfosfato, composto fortemente ácido e a fenol em solução. A gradual diminuição do pH do ácido associada à progressiva formação de

difenilfosfato pode agredir fortemente a rede polimérica, levando à sua degradação. Os ftalatos demonstram ter menos influência na deterioração deste material [19,36,43].

Além da hidrólise e derivados desta deterioração, alguns autores defendem que o processo de degradação do TAC pode ser originado por outras causas, nomeadamente a deterioração das camadas adesivas, geralmente em nitrato de celulose, cuja formação de ácido nítrico pode favorecer o processo de deterioração do acetato de celulose, ou ainda pelo processamento dos filmes, que recorre muitas vezes a produtos fortemente ácidos ou básicos, que ao penetrarem através da gelatina para reagir com a prata, acabam por contaminar o suporte. A emulsão pode ainda formar, com o seu envelhecimento, catalisadores químicos como aldeídos e ácidos carboxílico [12,13].

### 3.2. Conservação

Dado o enquadramento do estágio, a colecção tratada no Arquivo Fotográfico de Lisboa foi um acervo de negativos em acetatos de celulose, constituída por 366 objectos, de proveniências, autoria e temáticas variadas, que fora agrupada como colecção pela semelhança do seu suporte e estado de conservação, embora na realidade se tivessem encontrado negativos que apresentam diversos graus de deterioração. A maioria dos negativos data da década 50 do século XX, embora alguns sejam poucos anos anteriores ou posteriores. Os negativos encontravam-se na sua glassine de origem, onde muitas vezes constava a identificação numérica do negativo, o nome do autor, ou a data. A colecção é sobretudo composta por negativos de formato 9x12cm, embora haja negativos de 10x15cm e 6x9cm. Através dos códigos de fabrico recortados nos bordos dos negativos foi possível associar os objectos ao respectivo fabricante, sendo que, segundo o estudo de Horvarth, a maioria se pode atribuir à Kodak ou à Agfa (recorte identificado: ) [22].

Esta colecção foi tratada à semelhança dos tratamentos preventivos mais corrente em conservação e restauro de fotografia. Desta forma, procedeu-se à descrição da colecção na base de dados digital do Arquivo Fotográfico de Lisboa, o X-Arq, de seguida realizou-se a digitalização dos

negativos, cujo estado de conservação justificasse esta operação, e por fim o congelamento da globalidade da colecção, para a sua preservação a longo prazo.

### **3.2.1. Descrição dos Negativos na Base de Dados (X-Arq)**

As bases de dados são sistemas de gestão de informação, que permitem introduzir documentação essencial para a descrição dos objectos, desde a sua origem aos tratamentos de conservação a que foi e será sujeito. A descrição na base de dados foi feita de acordo com uma série de regras e convenções definidas a nível internacional para a arquivística, designadamente a ISAD(G) - *General International Standard Archival Description*, e obedece a especificidades próprias do Arquivo Fotográfico (linguagem, tipo de imagens, etc.), que devem ser respeitadas para a sistematização da informação. Os modelos standartizados permitem, por um lado, dar consistência à descrição, que é a chave para a boa passagem de informação, e por outro, facilitar a partilha/cruzamento/dinamização da informação com outras bases de dados e/ou outras instituições [8,23,26].

A descrição realizada consistiu essencialmente na avaliação individual do estado de conservação dos negativos, mas também na anotação das suas características (como o formato, dimensão, autoria, datação, etc.), assim como qualquer informação relevante associada à imagem. A colecção tratada encontra-se globalmente em mau estado de conservação, pois a maioria dos negativos que a compõe encontra-se deteriorado ou muito deteriorado. Segundo a avaliação estabelecida, cerca de 68% da colecção encontra-se *muito deteriorada*, ou seja praticamente inutilizada, e uma grande percentagem *deteriorada*. Apenas uma pequena percentagem desta colecção se pode considerar em *bom* ou *razoável* estado de conservação, sendo que não foi identificado nenhum negativo em *muito bom* estado. É possível observar na maioria da colecção os danos causados pelo *Síndrome do Vinagre*, designadamente o aparecimento de canais, bolhas e cristais, assim como o empeno físico. Raros foram os exemplos de negativos manchados pela presença de corantes halo.

### **3.2.2. Digitalização**

A digitalização foi a segunda fase do tratamento da colecção, e surge evidentemente associada à primeira, apresentando-se como uma estratégia de acessibilidade e divulgação da colecção. A evolução da deterioração dos suportes fotográficos tem demonstrado que, mais cedo ou mais tarde, a sua cópia se torna numa necessidade para a permanência das imagens. Ao criar uma imagem digital, está-se também a limitar o manuseamento dos originais, dando-se um contributo inquestionável para a preservação da fotografia. É preciso contudo, que este procedimento não ponha em risco a integridade física e química dos negativos. Por outro lado, a autenticidade e integridade da informação original não pode ser quebrada, sendo sempre preciso guardar uma cópia inviolável do original, recorrendo-se a outras cópias para possíveis tratamentos de imagem e para evitar a perda da informação [25,32,37].

Durante muitos anos, várias instituições utilizaram a duplicação como procedimento de replicação das imagens para sua preservação. A duplicação produzida segundo os standards da arquivística, é uma estratégia que produz filmes com qualidade e quando devidamente acondicionados, com elevada esperança de vida. Contudo, em espólios de grandes dimensões, como é o caso da colecção

em estudo, o tempo dispendido nesta operação e os custos associados tornam-se insustentáveis. Nesta perspectiva, a duplicação digital é mais viável [25,32].

Neste trabalho optou-se pela digitalização com câmara de luz e máquina fotográfica digital. Segundo Pavão, este processo tem revelado uma grande qualidade de imagem, que se traduz na melhor definição de todos os tons do negativo, relativamente ao scanner convencional. Neste processo de digitalização, os negativos são colocados sobre uma tampa de vidro de uma câmara de luz (caixa em madeira), dentro da qual é disparado um flash de uma lâmpada incandescente, permitindo a recolha de uma imagem captada por uma máquina fotográfica digital, colocada num suporte, perfeitamente paralela ao objecto. A máquina está ligada a um computador que através de um software especializado<sup>1</sup>, controla as suas propriedades de captura (ver Anexo III) [33].

A selecção dos negativos da colecção a digitalizar foi criteriosa. Uma vez que a colecção em estudo apresenta positivos, cuja imagem foi já inserida na base, optou-se por excluir os negativos muito deteriorados, cuja degradação perturba significativamente a leitura da imagem. Tendo em conta a progressão da doença do vinagre, torna-se urgente a digitalização dos espécimes cuja imagem, embora perturbada, possa ainda ter alguma legibilidade, antes que a mesma se torne absolutamente inutilizada. Foram assim digitalizados 118 negativos. As imagens foram captadas em formato *raw*, de modo a garantir a qualidade e inalterabilidade da cópia e a informação inerente à digitalização associada aos registos individuais dos negativos na base de dados.

### **3.2.3. Acondicionamento a baixa temperatura**

A última fase do tratamento da colecção dos negativos em acetato de celulose, que tem por objectivo a conservação a longo prazo destes espécimes instáveis, foi o acondicionamento a baixa temperatura. Este procedimento é a solução apresentada por um grande número de instituições a nível internacional, para retardar a degradação das colecções de películas em acetato de celulose [5,6].

Existem dois tipos de congelamento: o congelamento activo, no qual a humidade do espaço de acondicionamento é controlada, e passivo, no qual os materiais são acondicionados em bolsas seladas que criam barreiras ao ambiente exterior. Embora o primeiro seja mais recomendado, pois permite uma maior acessibilidade aos materiais, este é um procedimento de grande envergadura. Para colecções individuais, o método passivo, mais económico, permite o acondicionamento dos objectos em bolsas que podem ser colocadas em congeladores vulgares. O método escolhido foi um método passivo descrito por M. H. McCormick-Goodhart, o *Critical Moisture Indicator (CMI) Packaging Method* [27,30].

Os negativos são colocados num primeiro saco de polietileno (*zip lock*) de menor dimensão, que por sua vez é posto dentro de um segundo, de maior dimensão. Este é um material levemente permeável, o que significa que não é uma barreira efectiva à humidade relativa (HR) do ar, e ao longo do tempo haverá tendência para o microclima criado no interior da embalagem se equilibrar com o exterior. A HR influencia a quantidade de água dos objectos higroscópicos, como os materiais fotográficos, aumentando ou diminuindo a água disponibilizada para as reacções. A temperatura influencia a cinética das reacções químicas, sendo que quanto mais baixa a temperatura, mais lentas se tornam as reacções [5,6,27]. O *CMI Packaging Method* utiliza absorvedores de humidade (cartões de conservação) para a

---

<sup>1</sup> O programa utilizado foi o *Camera Control Pro*, programa fornecido pela Nikon (máquina usada no processo).

regulação da humidade existente no interior da embalagem, perfeitamente secos/desidratados. Junto aos absorvedores é colocado um indicador de humidade à base de  $\text{CoCl}_2$ , que irá detectar a partir de que ponto é ultrapassada a humidade tolerável para os negativos dentro dos sacos. O  $\text{CoCl}_2$  responde directamente ao valor de humidade do material higroscópico de absorção, semelhante ao valor sentido pelos materiais fotográficos, e só indirectamente à atmosfera circundante. O polietileno, transparente, permite a observação do interior das bolsas e assim o seu controlo, ao contrário do alumínio. Este método implica a monitorização das bolsas, de modo a detectar a variação da HR nas embalagens. Quando se der esta alteração, basta secar os cartões, recolocando-os depois nas bolsas (ver Anexo IV) [30].

Segundo uma ferramenta disponibilizada pelo IPI, o “Preservation Calculator for Photo Storage”, que permite calcular o índice de preservação (i.p.) dos objectos fotográficos e avaliar as condições de temperatura e HR adequadas para o acondicionamento dos objectos fotográficos, a 22°C e 50% HR, o i.p. estimado é de 34 anos, enquanto que a 50% HR e a -22°C, temperatura do congelamento observa-se um aumento do i.p. para 9999 anos, valor máximo do programa. Foi ainda escrito, em cada registo de negativo congelado, que este se encontra congelado, e em que bolsa especificamente. Para aceder aos negativos é preciso fazer-se um descongelamento muito lento, para que não ocorra condensação de água nos negativos. Contudo, com as etapas levadas a cabo para a disponibilização da informação pretende-se que esta operação seja evitada [30,36].

#### **3.2.4. Ensaios de Envelhecimento**

Numerosos foram os estudos e esforços realizados por investigadores como Adelstein, McCrea, Allen, Ram, Edge, Reilly, etc., com o intuito de diminuir a deterioração dos filmes em TAC, contudo, até hoje, nenhum tratamento de conservação, além de procedimentos preventivos como por exemplo o seu acondicionamento, foi considerado eficiente. Existe um tratamento descrito pela *Albúmen Works* que pode ser efectuado em negativos deteriorados e que consiste na separação da emulsão do suporte, através de sucessivos banhos em diferentes solventes. A emulsão é recolhida, salvaguardando-se a imagem. Contudo, o processo revelou-se inviável para grandes colecções, dada a sua morosidade, custo, limitações técnicas, além de colocar problemas deontológicos por excluir o suporte original [11].

É vulgar o recurso a ensaios de envelhecimento acelerado para compreender as propriedades dos materiais, o seu comportamento ao longo do tempo, tal como para testar a eficiência de novos tratamentos que permitam a sua preservação. Em particular no âmbito do estudo de películas de cinema, têm vindo a ser desenvolvidos testes com esta metodologia desde meados do século XX, e no caso específico de estudos focados na redução/prevenção do *síndrome do vinagre*, desde 1987. Alguns tratamentos para filmes em TAC foram já investigados, quer no caso de tratamentos indirectos das películas, por exemplo, a partir de absorvedores de vapores ácidos colocados nos locais de acondicionamento, com algum sucesso, quer no caso de tratamentos directos, como seja, com recurso a soluções neutras ou levemente ácidas (estearato de cálcio e de níquel, propanol/água, acetato de amónia e acetato de magnésio), sem resultados satisfatórios. No estudo realizado por Johansen é efectuado o envelhecimento de películas de cinema para testar tratamentos de conservação em filmes com diferentes graus de degradação, a partir de soluções levemente básicas, que demonstraram, no caso dos tratamentos com acetato de sódio e com água, poderem ser eficazes, embora os resultados

obtidos no seu trabalho sejam, por si só, insuficientes. Os testes desenvolvidos por Johansen serviram como referência para o presente trabalho, abrindo portas para novos testes, com carácter semelhante. Optou-se por aprofundar as limpezas com água e acetato de sódio, introduzindo também limpezas com vapores alcalinos e nanopartículas básicas, a partir do envelhecimento de negativos em TAC [24,42].

O tratamento com água tem o intuito de remover o ácido acético formado ao longo da deterioração das amostras, no caso do tratamento com pano húmido, e de dissolvê-lo, no caso da sua imersão num banho de água destilada. A adição de água ao ácido permite a dissolução dos iões formados em meio aquoso:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  [9].

O acetato de sódio, sal levemente básico, funciona como tampão, ao reagir com o ácido acético formado na hidrólise do polímero, como o descreve a seguinte reacção:  $\text{NaCH}_3\text{COO} (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ . Uma solução contendo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  é menos ácida devido ao deslocamento do equilíbrio de ionização do ácido acético, causado pela presença de iões acetato adicionais, provenientes do sal (efeito do ião comum). O facto de ser um sal de acetato permite criar alguma afinidade com o suporte [9].

O vapor alcalino, amoníaco, foi escolhido para evitar o recurso a uma solução aquosa, que pudesse favorecer a hidrólise do acetato de celulose. Por outro lado, em estado gasoso a difusão na rede polimérica tenderá a ser mais eficientemente. Ao interagir com o ácido, o amoníaco tenderá a formar acetato de amónia:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4$ . O acetato de amónia é um sal levemente básico que, tal como o acetato de sódio, funciona como tampão e permite assegurar alguma afinidade entre o tratamento e o suporte em acetato de celulose [9,24].

O recurso ao tratamento com nanopartículas tem por objectivo a criação de uma reserva alcalina na rede polimérica, evitando o uso de água. À semelhança dos tratamentos realizados com sucesso em papel, escolheu-se uma solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em dispersão de iso-propanol, solvente volátil. As nanopartículas depositadas permanecem ligadas ao substrato através de forças electrostáticas, que se criam com o suporte, e a interacções que se estabelecem com grupos hidroxilo, graças à carga positiva das nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A acção de neutralização do ácido acético é feita através da reacção entre os grupos  $\text{OH}^-$  das nanopartículas e o protão  $\text{H}^+$  do ácido acético ( $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ). As moléculas que não reagirem com espécies ácidas irão carbonatar com o  $\text{CO}_2$  atmosférico, segundo a reacção:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . O  $\text{CaCO}_3$  irá actuar como reserva alcalina, reagindo com o ácido que surgir com a hidrólise do TAC:  $2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . O acetato de cálcio, sal básico, funciona como tampão, e tem alguma afinidade com o acetato de celulose. [1,18, 40].

A escolha dos parâmetros de deterioração foi feita com base nos estudos realizados, fixando-se valores intermédios aos utilizados por Johansen e Shinagawa nos seus trabalhos (a segunda, utiliza os parâmetros usados na maioria dos ensaios realizados em filmes de TAC). No primeiro caso, é feito um pré-envelhecimento a algumas das amostras, a 90°C durante 20 dias. Estas, juntamente com os filmes novos, são então colocadas a 60°C durante 9 meses. No estudo realizado por Shinagawa, algumas das amostras são envelhecidas a 90°C e 100% HR, e 8 dias após o início do ensaio, obtém-se películas completamente deterioradas ( $\text{GS} < 1,80$ ) [24,42,43].

### 1. Caracterização de Negativos do Arquivo Fotográfico de Lisboa

#### 1.1. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

Foram retiradas micro amostras de alguns negativos do Arquivo Fotográfico de Lisboa, em estados de degradação diferentes (muito deteriorado, deteriorado, razoável e bom), para sua análise e caracterização por FTIR, recolhendo os diferentes espectros obtidos. Estes, através da aplicação da recta de calibração traçada por Samios *et al.*, permitiram calcular o GS do acetato de celulose dos diferentes negativos e assim caracterizar o seu estado de deterioração [38].

### 2. Envelhecimento Acelerado e Aplicação dos Tratamentos

#### 2.1. Envelhecimento Acelerado

De modo a estudar a eficiência de diferentes tratamentos na duração a longo prazo de negativos fotográficos em acetato de celulose, procedeu-se então ao envelhecimento acelerado de amostras de negativos deste material, em condições de elevada temperatura e humidade relativa permitindo assim retirar conclusões num espaço de 7 meses.

Os testes foram realizados em dois tipos de negativos diferentes, ambos fotografados e revelados como abaixo se descreve em *Revelação dos Filmes em TAC*, o TriX Pan da Kodak, negativos em folha de 4"x5" descontinuados e adquiridos no Ebay ainda virgens (a sua datação exacta é desconhecida mas sabe-se que a sua validade expirava em 1962), e o TriX 400 da Kodak, rolo de 35 mm ainda hoje comercializado. Foram cortadas amostras de 3x3 cm, no caso do TriX PAN e 3,5x3 cm, no caso do TriX 400. A diferente tipologia dos negativos, faz com que os negativos TriX PAN apresentem a estratigrafia esquematizada na introdução, e os negativos TriX 400 não apresentem camada anti-curvatura.

Foram envelhecidos brancos (sem tratamento) de cada tipo de negativo para comparação de resultados. Prepararam-se ainda filmes de TAC puro, sem a estratigrafia comum dos negativos, que foram envelhecidos sem tratamento. O envelhecimento das amostras de TAC começou 1 mês depois das restantes amostras. Todas as amostras foram triplicadas para garantir a fiabilidade e reprodutibilidade do ensaio. As diferentes amostras foram colocadas em suportes de vidro, material inerte, arrumados em tinas de vidro com tampa igualmente em vidro, e colocadas numa estufa a 70°C. No interior das tinas colocou-se ainda 10 ml de uma solução saturada de  $\text{CoCl}_2$ , de modo a criar uma atmosfera com  $\pm 62\%$  de HR. Após os 3 primeiros meses de envelhecimento, aumentou-se a temperatura da estufa para 90°C, e mudaram-se os sais para uma solução saturada de KCl, de modo a atingir  $\pm 80\%$  de HR, e duplicou-se a sua quantidade (20 ml). Os sais foram escolhidos de acordo com um estudo de Pollio *et al.* [34].

Para garantir que as tinas se encontravam perfeitamente estanques, selou-se a tampa com silicone comercial. É preciso ter em conta que a estufa é utilizada por todo o laboratório para secagem de material lavado, sendo que sofre oscilações diárias na ordem dos 10°C, devido às aberturas e colocação de material frio no interior.

Ao chegar aos 5 meses de envelhecimento, resolveu-se colocar uma amostra de cada tipo num ensaio paralelo ao decorrente, igualmente a 90°C, numa atmosfera ácida, colocando 60 ml de uma solução de ácido acético a 0,5 M, ou seja pH=2,5, em copos dentro das tinas (sem sais humidificantes).

## **2.2. Tratamentos Aquosos**

*1) Imersão dos negativos em água destilada, e limpeza mecânica com pano de algodão humedecido.*

*2) Lavagem com solução alcalina de NaCH<sub>3</sub>COO a 0,1 M e pH=7 e 0,5 M e pH≈ 8 (pH medido com tiras indicadoras, em papel).*

Os tratamentos foram aplicados após um mês de envelhecimento, num grupo de amostras, de TriX PAN e TriX 400, e após 2 meses de envelhecimento, para estudar a sua interacção em negativos mais e menos deteriorados.

## **2.3. Tratamentos não Aquosos**

*1) Contacto com atmosfera com vapores de amoníaco, durante 1 hora e 3 horas de exposição, criada num copo selado com parafilm e alumínio no qual foi colocado um copo com o reagente. Depois do contacto com os vapores, as amostras foram deixadas a arejar durante alguns minutos na hotte.*

*2) Vaporização e imersão de nanopartículas de hidróxido de cálcio em dispersão de iso-propanol.*

O tratamento de amoníaco foi aplicado após um mês de envelhecimento e após dois meses de envelhecimento, à semelhança com os tratamentos aquosos, nos dois tipos de filme. No caso do tratamento com nanopartículas, aplicou-se antes do ensaio, e após dois meses de envelhecimento, tal como nos restantes tratamentos, em ambos os tipos de negativos.

### **2.3.1. Síntese das Nanopartículas de Ca(OH)<sub>2</sub>**

Foi realizada a síntese de nanopartículas de Ca(OH)<sub>2</sub> para sua aplicação em dispersão de iso-propanol em algumas das amostras em estudo. Para tal seguiu-se o procedimento experimental realizado por Sílvia Sequeira no estudo do aperfeiçoamento da síntese deste tipo de nanopartículas para sua aplicação em celulose, escolhendo-se a receita com a qual se obteve uma menor dimensão de partícula e maior homogeneidade (ver Anexo VIII) [40]. Depois de aplicados os tratamentos, as amostras foram secas nos seus suportes de vidro, e arrumadas nas tinas.

## 2.4. Testes Analíticos

A eficácia dos testes de limpeza realizados foi monitorizada por métodos analíticos, como seja, o FTIR, viscosimetria capilar, microscopia óptica, microscopia electrónica e digitalização. As análises de FTIR e viscosimetria capilar permitiram um estudo aprofundado da variação da estrutura molecular do material. No caso do FTIR, efectuaram-se espectros por reflectância através da aplicação de ATR, antes de qualquer tratamento e envelhecimento, e mensalmente, aos negativos TriX Pan e TriX 400, assim como ao CA puro. Os negativos TriXPAN, tiveram de ser raspados, para análise do suporte, devido à camada anti-curvatura no verso, humedecendo ligeiramente o verso, e raspando com bisturi. À semelhança com os negativos do arquivo fotográfico analisados, foi calculado o GS.

Relativamente à viscosimetria capilar, foi determinado o GP dos diferentes polímeros (TriX Pan, TriX 400 e CA puro), antes e após o procedimento experimental, de modo a determinar a variação efectiva na estrutura macromolecular.

Todas as amostras sujeitas a tratamento foram fotografadas através de microscopia óptica, antes, durante (mensalmente) e após o envelhecimento, de modo a acompanhar microscopicamente a sua alteração morfológica. Antes de iniciar o envelhecimento, e no final do ensaio, foram ainda recolhidas imagens digitais das amostras dos negativos TriX Pan e de TriX 400, tendo em atenção a reprodutibilidade exacta deste processo, podendo assim determinar possíveis repercussões assinaláveis na imagem. As amostras tratadas com nanopartículas, foram analisadas por SEM no final do procedimento, de modo compreender se as nanopartículas ficaram retidas na rede polimérica e a observar a morfologia e distribuição da dispersão nos filmes. Através da rede de difracção de raios-X do aparelho de SEM, analisaram-se algumas amostras de negativos TriX PAN e TriX 400, revelados, com e sem tratamentos de nanopartículas para comparação de resultados, sendo que foi ainda analisada uma amostra de TriX 400 virgem.

## 3. Revelação dos Filmes em Triacetato de Celulose

Os filmes TriXPan e TriX 400, ambos da Kodak, foram impressionados no Arquivo Fotográfico de Lisboa. Os negativos TriXPan foram sensibilizados utilizando uma máquina pin-hole, construída a partir de uma lata de bolachas pintada com spray preto mate no seu interior e furada com agulha (diafragma). Os tempos de exposição foram empiricamente escolhidos, com a ajuda da experiência de uma fotógrafa do Arquivo, Cláudia Damas, tendo-se variado entre os 15 e 20 min. O rolo TriX 400 foi fotografado numa máquina analógica reflex, banal. Após a exposição dos negativos, revelaram-se os negativos novos numa loja de fotografia e os negativos antigos na instituição. Para tal, teve de se utilizar um revelador adequado a este tipo de negativos: o ainda hoje existente embora já antigo, D-76 da Kodak. Estes negativos continham um folheto informativo no interior da sua caixa de origem, o que facilitou o processamento (ver Anexo V). Relativamente ao banho de paragem e ao fixador, utilizaram-se produtos da Ilford, actuais, adequados para qualquer tipo de filmes.

#### **4. Manufactura dos Filmes em Triacetato de Celulose sem Emulsão**

A preparação dos filmes em TAC foi feita através da dissolução de grânulos do polímero puro (5% p/v) em clorofórmio (95%), a fim de se obter um filme relativamente homogêneo por vazamento da solução e evaporação do solvente (ver Anexo VI). O filme foi cortado em amostras 3x3 cm.

Dadas as condições de avançado estado de degradação em que muitos dos acervos de negativos ou filmes em acetato de celulose se encontram, pretendeu-se com este trabalho desenvolver novas estratégias que permitam precaver o aparecimento do *Síndrome do Vinagre*, ou retardar o seu desenvolvimento caso este já tenha se tenha desencadeado.

### 1. Envelhecimento Acelerado

O envelhecimento acelerado foi pensado com o intuito de promover artificialmente um desgaste químico e físico no material, sem com isso causar um sistema excessivamente agressivo, no qual o material sofreria reacções características apenas de elevadas temperaturas e HR. Quanto mais próximo das condições reais de envelhecimento se estiver, mais fiáveis serão os resultados obtidos [14].

Arrhenius demonstrou que a velocidade de uma dada reacção química aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, o que nos permite extrapolar o tempo de envelhecimento acelerado pela temperatura, para o tempo real. Contudo, quando é introduzida mais uma variável como é o caso da HR, a sua teoria torna-se insuficiente e a previsão muito difícil. Desta forma, os valores de temperatura e HR utilizados inicialmente para o ensaio, foram escolhidos tendo por base alguns estudos realizados, como foi explicado acima. Após os primeiros 3 meses de ensaio, dada a quase inalterabilidade das amostras, aumentaram-se os parâmetros de deterioração iniciais de 70°C e  $\pm 62\%$  de HR para 90°C e  $\pm 80\%$  HR [14].

### 2. Efeito dos Tratamentos

#### 2.1. Microscopia Óptica e Digitalização e Observações Macroscópicas

Ao longo dos 7 meses de envelhecimento, as únicas alterações assinaláveis e expectáveis, características da deterioração dos negativos em acetato de celulose, foram a deformação física/encurvamento gradual das amostras e o forte cheiro a vinagre, ambas presentes logo a partir do 1º mês de envelhecimento e tornando-se gradualmente mais intensas ao longo do tempo. Todos os filmes, em análise revelaram a deformação física, independentemente do tratamento a que foram sujeitos, tal como todas as tinas, aquando da sua abertura, apresentaram um forte odor a ácido acético (ver Anexo X).

A microscopia óptica permitiu uma observação mais aprofundada da superfície dos filmes fotográficos e particularmente da evolução da emulsão ao longo dos 7 meses de envelhecimento (ver Anexo XI). Durante o primeiro mês não foi assinalado qualquer tipo de alterações morfológicas, nem do acetato de celulose, nem da gelatina. A partir do 2º mês, os filmes começaram a apresentar algumas partículas de sujidade à superfície, talvez devidas à manipulação. No final do 3º mês, além de sujidade, é visível alguma abrasão da superfície dos filmes, apresentando-se bastante riscados em algumas zonas,

provavelmente devido ao manuseamento das amostras durante as paragens do ensaio para aplicação dos tratamentos e análises. São também observadas zonas pontuais de reticulação da gelatina, que podem ser atribuídas ao excesso de HR presente nas tinas, a qual promove a formação de pontes de hidrogénio entre a água e a gelatina. A partir de 4 meses e 3 semanas, depois de aumentar os parâmetros de envelhecimento, detectou-se uma total alteração da emulsão, formando-se aglomerados de gelatina com aparência fundida. A partir desta fase, deixa de ser possível a boa legibilidade da imagem [47].

Em alguns estudos realizados através de envelhecimentos acelerados foram já apontados problemas relacionados com a degradação descontrolada da gelatina, associados à ultrapassagem do valor de Tg da mesma. Embora a gelatina apresente uma Tg bastante elevado em condições atmosféricas normais ( $\pm 200^\circ\text{C}$  consoante a sua tipologia), este valor tende a baixar significativamente com o aumento da HR e consequente teor de água no material, podendo baixar até valores inferiores aos utilizados no envelhecimento, tornando-se viscosa e pegajosa. Esta patologia da emulsão poderá ter impedido o aparecimento dos característicos canais e bolhas que se formam à superfície da camada de emulsão dos negativos deteriorados, uma vez que esta já não existia como um filme liso e homogeneamente distribuído sobre o suporte [35].

Não foi assim possível observar qualquer influência dos tratamentos aplicados na morfologia dos filmes em acetato de celulose. As imagens microscópicas registadas nos primeiros 3 meses mostraram, contudo, não haver alterações físicas indesejáveis devido à aplicação dos tratamentos, como por exemplo o amarelecimento dos filmes ou aparecimento de manchas, tal como idealmente se pretende que seja um tratamento. Porém, por observação macroscópica durante a aplicação das limpezas, constatou-se que a aplicação das nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em dispersão em iso-propanol deve ser feita homogeneamente e a secagem muito controlada, para que não se formem manchas brancas.

Ao longo do 6º e 7º mês de envelhecimento a tendência é para um agravamento da deterioração da gelatina, acrescido no ensaio do pH.

A digitalização das diferentes amostras, confirma aquilo que as imagens obtidas em microscopia óptica demonstraram, como seja, uma perda parcial ou, na maioria dos casos, global da imagem a partir do 4 mês, devido à degradação da gelatina, acentuada nos negativos sujeitos a uma atmosfera ácida forçada (ver Anexo XII).

## 2.2. FTIR e Viscosimetria Capilar

Ao longo do envelhecimento, a deterioração do TAC leva à formação de ácido acético, devido à hidrólise dos grupos acetilo da cadeia principal e à sua mistura com água (HR). Os grupos acetilo serão substituídos por grupos hidroxilo e o ácido acético formado irá difundir-se na atmosfera. Desta forma, as análises de FTIR realizadas irão dar origem a espectros com bandas do grupo hidroxilo gradualmente maiores e picos de carbonilo do TAC progressivamente menores, ao longo do envelhecimento [38].

Através da recta de calibração apresentada por Samios *et al.* (ver Gráfico 1), que relaciona o GS com a razão entre a altura da banda de absorvância do OH e a área do pico do C=O, calculou-se o GS das diferentes amostras recolhidas no Arquivo Fotográfico e das amostras envelhecidas no ensaio [38].

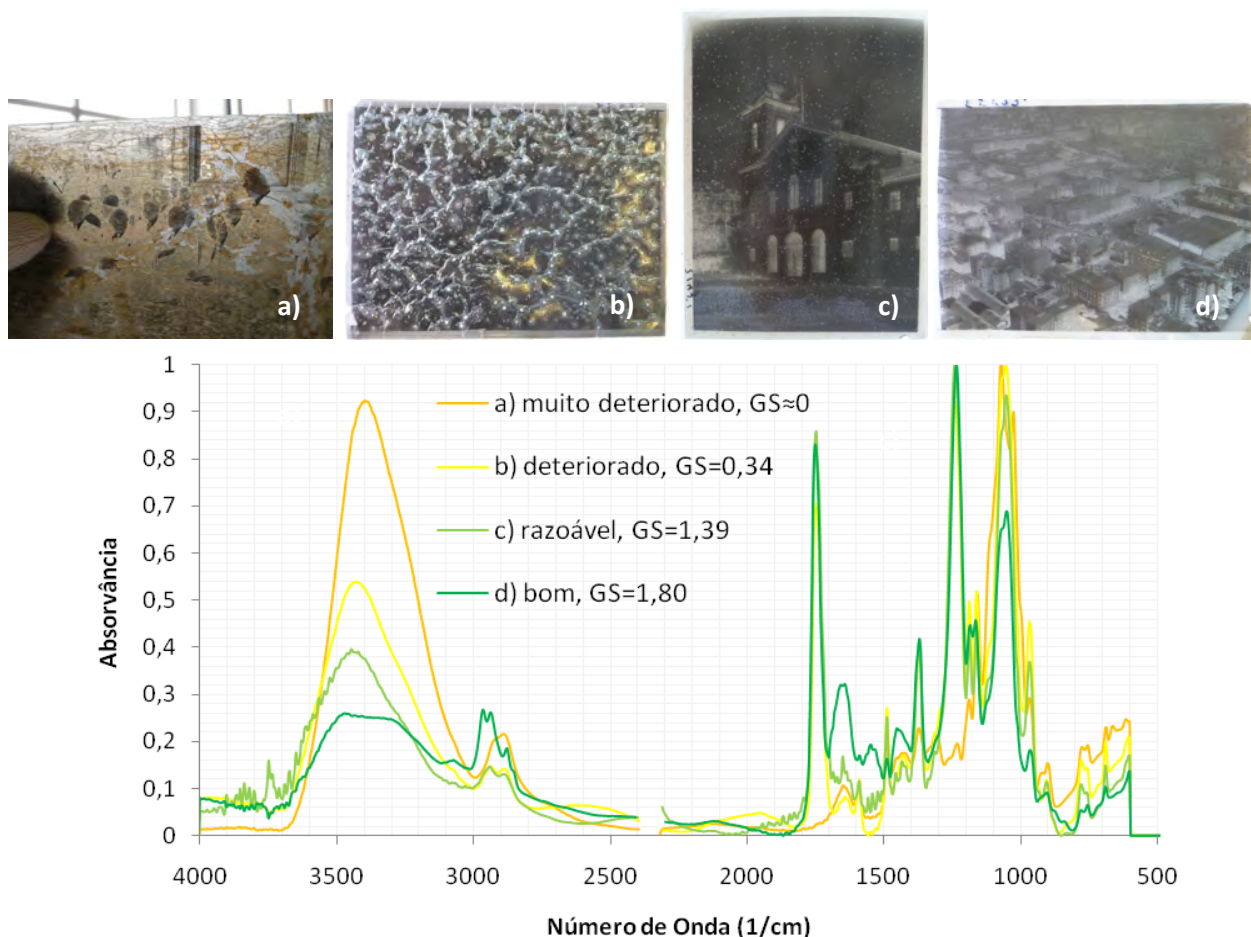
Os aditivos irão influenciar o espectro IV de acetato de celulose, nomeadamente no que se refere à intensidade do pico C=O, ligações características de ambos os plastificantes mais utilizados em

negativos fotográficos (diminui com a deterioração), e consequentemente influenciar a quantificação do GS. Contudo, segundo o estudo realizado por Sara Babo, para caracterização de amostras em acetato de celulose da obra *De la Plage* de José Escada através de FTIR (com célula de diamante), esta influência é desprezável [2].

Os espectros realizados nas amostras dos negativos recolhidos no Arquivo Fotográfico (Gráfico 2), com atribuição de diferentes estados de conservação, mostram a variação esperada, embora no caso da amostra cujo estado de conservação atribuído foi razoável, o grupo carbonilo permaneça um pouco mais intenso por comparação à amostra em bom estado de conservação.

No caso do espectro do negativo muito deteriorado, o pico do carbonilo desaparece totalmente, à semelhança dos resultados obtidos por Yamashita e Endo, em que amostras de acetato de celulose (GS=2,5) colocadas durante 10 dias numa solução de HCl a 6,0 M apresentam um espectro de IV com estas características. Verifica-se assim uma substituição total dos grupos acetilo pelos grupos hidroxilo, o que significa que a desacetilação do negativo deu origem a celulose [46].

Os valores do GS das diferentes amostras variam entre o zero (muito deteriorado) e 1,80 (bom), o que sugere que, apesar dos negativos datarem da década de 50, podemos estar perante negativos em DAC. Esta suposição leva-nos também a concluir que os negativos desta colecção serão da Agfa, uma vez que a Kodak deixou de utilizar este tipo de éster de celulose desde os anos 40 [22].



**Figura 11** – Espectros FTIR (célula de diamante) dos negativos do Arquivo Fotográfico em diferentes estados de conservação, respectivo grau de substituição e imagem. [2,41].

**Tabela 2** – Picos identificados nos espectros das amostras dos diferentes filmes em TAC [2,41].

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de Vibração	Intensidade	Ligação
<b>3450</b>	<b>Distensão</b>	<b>Média</b>	<b>OH...O</b>
3000 a 2840	Distensão simétrica e assimétrica	Média	$\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$
<b>1740</b>	<b>Distensão</b>	<b>Forte</b>	<b>C=O</b>
1430	Flexão simétrica ou assimétrica	Média	$\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$
1370	Flexão simétrica	Média/forte	$\text{CH}_3$
1240	Distensão	Forte	C=O e C-O
1160	Distensão	Média	C-O-C
1050	Distensão	Forte	C-O-C
905	Distensão assimétrica ou flexão	Fraca	Anel ou C-H

A absorção de água pelos derivados de celulose é atribuída a pontes de hidrogénio que se formam entre as moléculas de água e os grupos hidroxilo do substrato. Desta forma, quanto menor for o GS do acetato de celulose, maior o número de grupos hidroxilo, tornando-se menos resistente à humidade e favorecendo a hidrólise do material. O facto de a colecção ser composta maioritariamente por negativos em DAC, poderá explicar o elevado grau de deterioração do conjunto [12].

Relativamente ao ensaio de envelhecimento acelerado, apesar de se terem aumentado os parâmetros de degradação ao fim do 3º mês, a variação no GS sofrida pelos negativos é bastante baixa, não se tendo atingido o ponto auto-catalítico (ver Fig. 8).

No caso dos negativos TriX PAN há uma variação no GS, entre o branco inicial e envelhecido, de 0,53, enquanto que os negativos TriX 400 apresentam uma variação de 0,38, e por fim o TAC puro, com menos um mês de ensaio, apresenta uma descida de apenas 0,20. Tendo em conta os parâmetros de envelhecimento utilizados na bibliografia, já referidos acima, a baixa deterioração sofrida pelas amostras do ensaio, que não atingem a perda média de um grupo acetilo por unidade de anidroglicose, pode estar associada a uma HR insuficiente, ou uma temperatura efectiva dentro das tinas de vidro bastante inferior à temperatura dentro da estufa. É preciso ainda não esquecer que a estufa é utilizada para secagem de material de vidro, sendo frequentemente introduzidas grandes quantidades de material molhado no seu interior, baixando a temperatura efectiva na estufa.

Pode contudo afirmar-se que há um retardamento global da deterioração nos negativos TriX PAN com aplicação de tratamento (ver Fig. 12). Os resultados obtidos podem dividir-se em 3 grupos distintos.

Em primeiro lugar, os tratamentos  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  0,5M (mês 2),  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  0,5M (mês 1), imersão na solução de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (antes do ensaio), contacto com vapores de  $\text{NH}_3$  durante 3 horas (mês 1) e limpeza com pano humedecido (mês 1), destacam-se positivamente dos restantes tratamentos, apresentando um nítido atraso na hidrólise dos negativos, relativamente ao branco. Deste conjunto, sobressaem as limpezas com  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  a 0,5M, quer na sua aplicação após 1 mês, quer após 2 meses, demonstrando estar criada uma barreira efectiva à progressão da deterioração causada pela formação de ácido acético, através da criação de uma solução tampão. Contudo, os tratamentos com o mesmo composto, com concentração mais baixa (0,1M), não surtiram qualquer efeito positivo durante o período de envelhecimento, revelando a dependência da concentração deste tratamento [9,24].

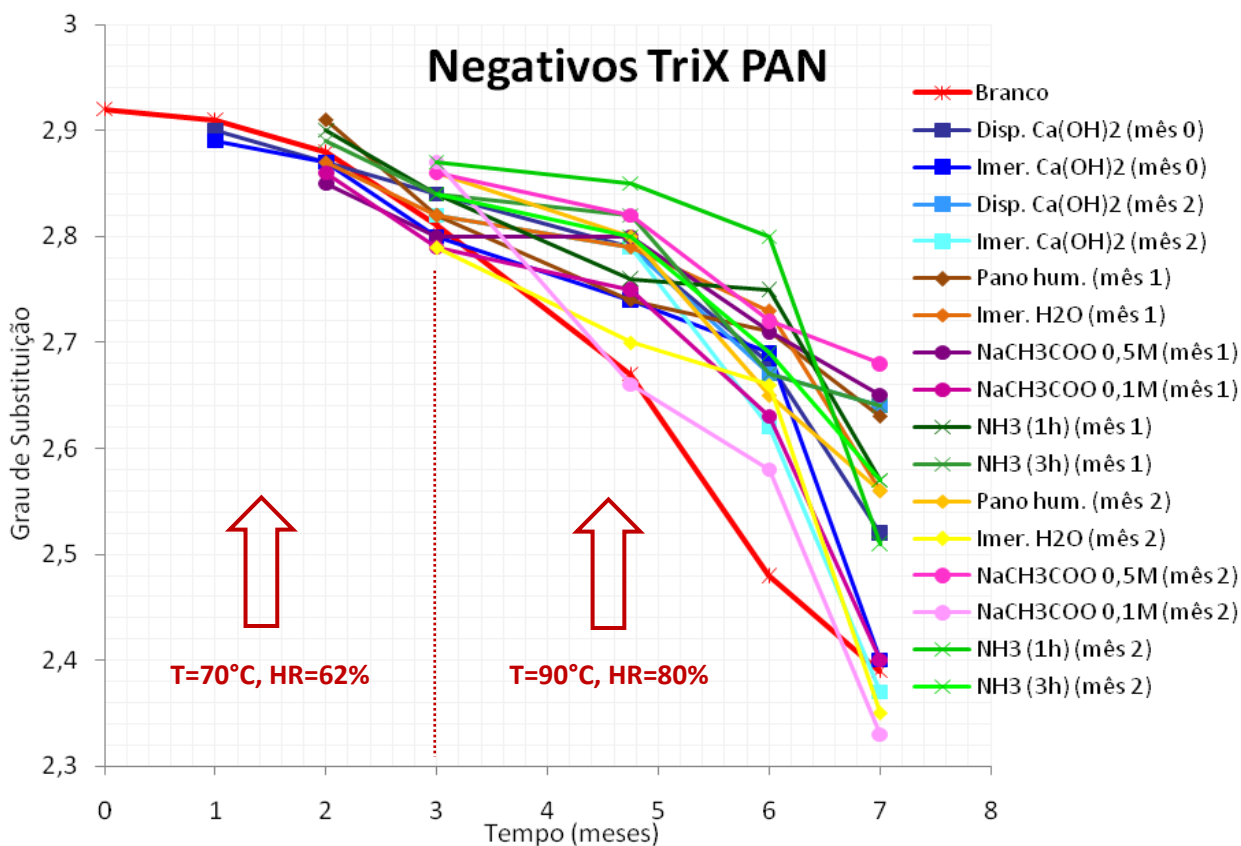


Figura 12 – Evolução do GS das diferentes amostras de TriX PAN testadas no ensaio de envelhecimento.

Num segundo grupo de resultados, que se distinguem ainda dos resultados mais desfavoráveis, embora a variação entre estes resultados e o branco seja inferior a 10% (erro experimental), podem referir-se os restantes tratamentos à base de vapores alcalinos, a imersão em água (mês 1), a limpeza com pano humedecido (mês 2) e a dispersão de nanopartículas antes do ensaio.

Os tratamentos com vapores de NH<sub>3</sub> parecem levar, à semelhança dos tratamentos com a solução alcalina, a um adiamento na progressão do *síndrome do vinagre*, designadamente nos primeiros meses de envelhecimento, sobretudo nas amostras que estiveram em contacto mais prolongado com os vapores. A permeabilidade da gelatina (proteína) das camadas mais externas dos filmes TriX PAN ao vapor de NH<sub>3</sub>, dado a semelhança entre as suas polaridades, pode estar na origem do sucesso do tratamento.

Quer neste segundo grupo de resultados favoráveis, quer no primeiro, a limpeza das amostras com um pano humedecido (após o 1º e 2º mês de envelhecimento) mostram alguma eficácia, provavelmente devido à remoção/dissolução do ácido formado. Os tratamentos com nanopartículas, também se revelaram eficientes, em particular a imersão na solução de nanopartículas de Ca(OH)<sub>2</sub> (antes do ensaio), o que aponta para a criação efectiva de interacções entre as nanopartículas e o substrato em TAC ou gelatina, embora os resultados relativos a este tipo de tratamento não pareçam seguir nenhuma tendência lógica [9,18]. Os restantes tratamentos aplicados, correspondentes ao último grupo de resultados, demonstraram não causar nenhuma influência na evolução da deterioração, quer negativa quer positiva, pois a variação relativamente ao branco é desprezável, sendo por isso considerados ineficientes, pelo menos no que respeita a esta fase da degradação dos filmes.

De um modo geral, não é possível discriminar variações entre os tratamentos aplicados no primeiro mês e os tratamentos aplicados ao fim do segundo, ou seja, entre negativos mais ou menos deteriorados, o que se deverá à quase inalterabilidade do GS dos suportes no 1º e 2º mês.

Os resultados dos tratamentos aplicados aos negativos TriX 400 têm uma leitura mais complexa (ver Fig. 13), pois não há limpezas que se diferenciem particularmente. Por outro lado, as variações no GS oscilam numa menor amplitude, como fora referido.

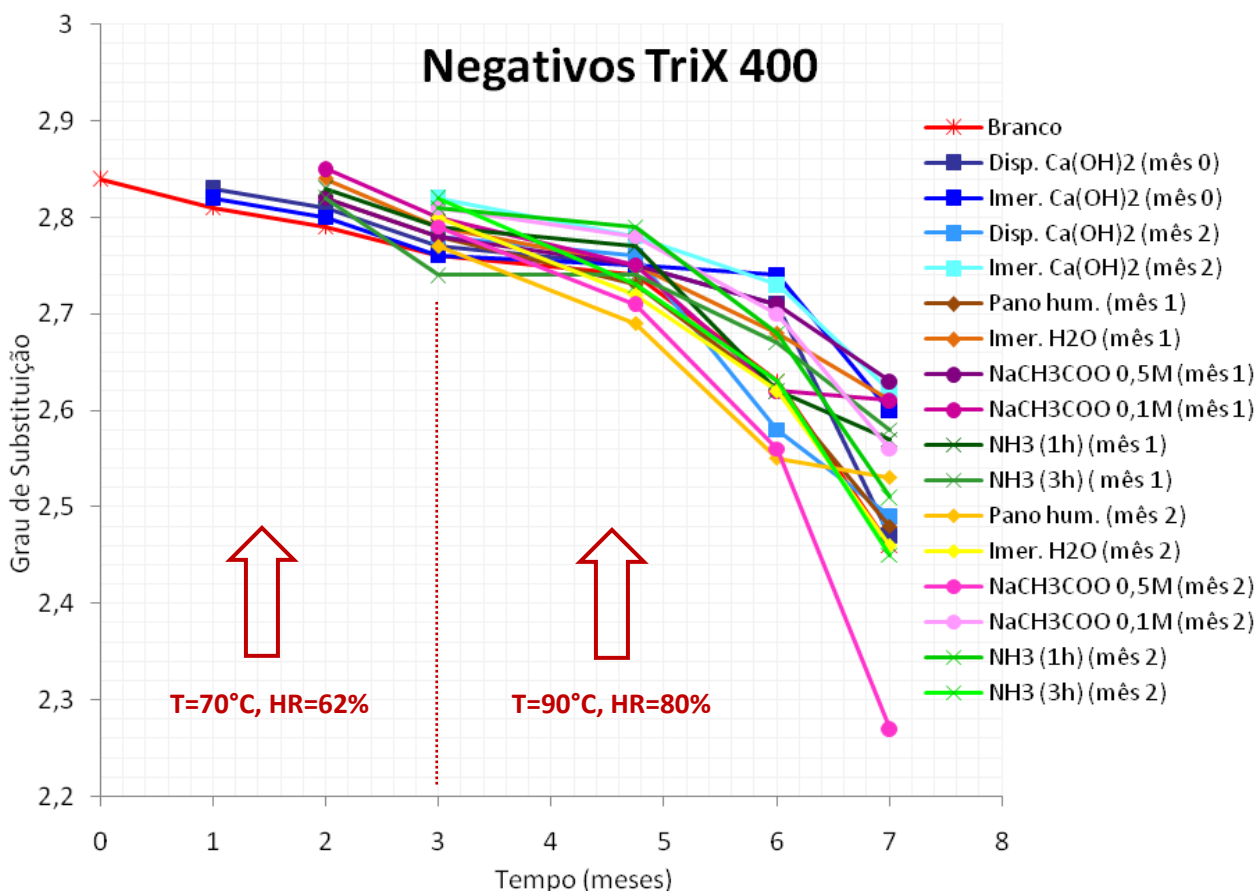


Figura 13 – Evolução do GS das diferentes amostras de TriX 400 testadas no ensaio de envelhecimento.

Todavia, observa-se um forte decréscimo do GS nas amostras tratadas com NaCH<sub>3</sub>COO a 0,5M (mês 2). As bases, à semelhança com os ácidos, podem propiciar a desacetilação, funcionando como catalisadores químicos no processo de hidrólise do TAC. Desta forma, o recurso a tratamentos muito básicos pode levar a um processo desfavorável na conservação dos negativos fotográficos. Curiosamente, os negativos que mantêm um GS mais elevado no final do ensaio, embora de forma pouco destacada, são aqueles que foram sujeitos à mesma limpeza, mas ao fim do primeiro mês. Esta discrepância pode ser devida à baixa quantidade de ácido formado no primeiro mês, que levaria a um ataque do suporte pela base, ao invés de uma neutralização do ácido. É também possível que pequenas variações na aplicação dos tratamentos, como o tempo de imersão na solução, levem a resultados distintos [46].

Existe ainda uma contradição, relativamente às amostras de TriX PAN que mostraram benefícios com o tratamento de NaCH<sub>3</sub>COO a 0,5M, que poderá estar relacionada com dois factores. Em primeiro

lugar, os negativos podem apresentar composições diferentes no que se refere por exemplo aos aditivos, o que não surpreende, dado que os negativos TriX PAN foram fabricados em meados no século XX, enquanto que os TriX 400 são contemporâneos. Esta diferença pode dar origem a reacções divergentes aos tratamentos por bases. Os diferentes GS dos negativos apontam aliás de imediato para polímeros distintos. A própria tipologia dos negativos, em folha e rolo, pode exigir diferentes características físicas, conseguidas por manipulação das propriedades químicas, melhoradas por aditivação. Em segundo lugar, a estratigrafia dos negativos é distinta, ou seja, o contacto do suporte em TAC com os tratamentos não é igual. No caso do TriXPAN, existe uma maior protecção do suporte (é necessário que a solução aquosa de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  se difunda através da gelatina até que entre em contacto com o TAC), enquanto que no caso dos negativos TriX 400, numa das faces o contacto é directo [41].

Os tratamentos de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  com menor concentração apontam contudo para um favorável, embora ligeiro, retardamento da desacetilação do suporte, contrariamente aos negativos TriX PAN que demonstraram a ineficiência deste tratamento. Esta variação é porém bastante baixa, relativamente ao branco, deixando margem para erro experimental.

Talvez se possam ainda destacar os tratamentos por imersão de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que em ambas as variantes (dispersão e imersão), parecem estabelecer, mesmo que numa amplitude bastante baixa relativamente ao branco, uma reserva alcalina que possibilita o atenuamento da degradação das amostras [1,18,40].

As amostras de TriX 400 não apresentam nenhum benefício relativamente às amostras tratadas com vapores alcalinos, nem tratamentos aquosos. É possível que o sal formado na reacção do  $\text{NH}_3$  com o ácido tenha uma maior afinidade com as camadas à base de gelatina, presentes em ambas as faces externas do TriX PAN. A solução tampão criada poderá assim estar alojada nas camadas de gelatina ou na interface suporte/gelatina, o que significa que no caso do TriX 400, a protecção alcalina será menor, devido à ausência da camada anti-curvatura. Por outro lado, o contacto directo da água com uma das faces do negativo, pode disponibilizar condições propícias ao avanço da hidrólise.

De um modo geral, apesar de terem um GS inicial inferior ao TriX PAN, os negativos TriX 400 apresentam uma menor desacetilação do suporte no final do ensaio. Além dos diferentes negativos poderem apresentar uma formulação diferente, os filmes TriX 400, não contendo camada anti-curvatura, podem difundir mais facilmente as moléculas de ácido formadas, assim como outras moléculas voláteis desenvolvidas durante o envelhecimento, diminuindo a sua influência auto-catalítica [12,13].

Nas tinas onde foram colocadas amostras em atmosfera ácida, formaram-se ciclos de evaporação/condensação das soluções ácidas, que levaram ao contacto directo de ácido acético aquoso com as amostras, de forma aleatória e heterogénea. Os negativos ficaram na sua maioria bastante mais deteriorados, e fisicamente fragilizados (mais quebradiços); contudo dadas as condições do ensaio, os resultados são irreproduzíveis. Os negativos TriX PAN tornaram-se opacos, devido ao contacto com o ácido, o que poderá eventualmente explicar-se, mais uma vez, pela sua composição.

Relativamente à viscosimetria capilar, observa-se uma diminuição de cerca de 25% na massa molecular média dos dois negativos, e de 54% no caso do TAC puro. Contudo, apesar do TAC puro ter menos um mês de envelhecimento, apresenta uma menor diminuição do GS ao longo do tempo, o que se deverá à ausência, ou a uma menor quantidade, de aditivos neste polímero. Embora o GS não seja directamente proporcional à massa molar média, pois a perda dos grupos acetilo pode não ser a única cisão sofrida nas cadeias poliméricas, calculou-se o valor da massa molecular média teórico esperado,

tendo em conta o GS obtido no final do ensaio, para cada uma das três amostras (Anexo XIV, Tabela 3). Os cálculos remeteram para valores teóricos mais elevados do que os obtidos experimentalmente, ou seja, para além da desacetilação das unidades de glucose, houve quebra significativa das cadeias poliméricas.

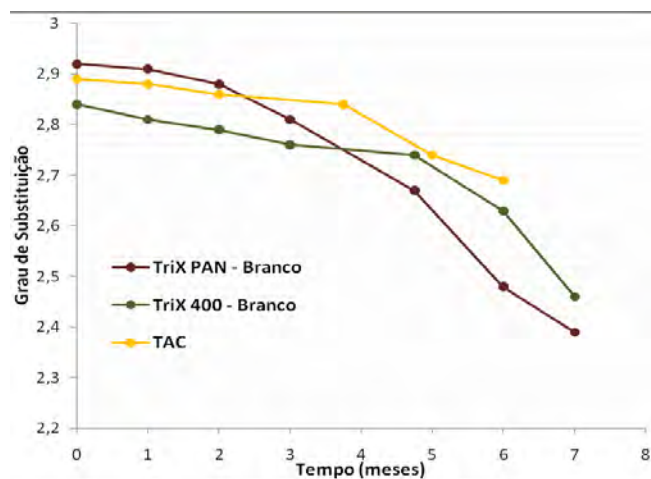


Figura 14 – Evolução do GS dos 3 filmes ao longo do t.

Tabela 4 – Energia de dissociação das ligações existentes no acetato de celulose [41].

Ligação	Energia de dissociação (kJ/mol <sup>-1</sup> )
C-H	416
O-H	464
C-C	348
O-O	139
C-O	361
C=O	732

Estiver num grupo lateral ou terminal do polímero, ao invés de no centro da rede polimérica, tornando-se difícil prever quais as ligações mais afectadas.

Desta forma, embora se preveja que os grupos acetilo sejam os primeiros a quebrar por acção da temperatura elevada, em detrimento das ligações da cadeia de anidrogucose, certas ligações como C-C podem levar à ruptura do anel de anidrogucose. A quebra das cadeias moleculares envolve a perda de pequenas moléculas de baixo peso molecular, bastante móveis, e a eventual formação de radicais livres extremamente reactivos (cisão homolítica), que facilmente reagem com a sua vizinhança, favorecendo o processo de despolimerização que se traduz na perda das propriedades mecânicas do material [36, 41].

Conclui-se assim que o envelhecimento acelerado promovido vai muito além da hidrólise dos negativos, e que se por um lado os aditivos prejudicam a longevidade do acetato de celulose, em alguns casos, conferem-lhe, como pressuposto, uma maior resistência física e química.

Tabela 3 – Massa molecular média viscosimétrica, Mv, dos 3 filmes (brancos), antes e após envelhecimento (gmol<sup>-1</sup>), e valor de Mv esperado de acordo com o GS.

Negativo	Antes do Ensaio	Depois do Ensaio
<b>TriX PAN</b>	<b>723869</b>	<b>541875</b>
	Mv esperado	662463
<b>TriX 400</b>	<b>639109</b>	<b>485685</b>
	Mv esperado	600671
<b>TAC</b>	<b>1195068</b>	<b>548949</b>
	Mv esperado	1157514

Todos os polímeros se degradam por acção de temperaturas elevadas, como aquelas induzidas no envelhecimento acelerado. Ao aumentar a temperatura, fornece-se energia suficiente para quebrar determinadas ligações do polímero, promovendo a formação de moléculas de menor dimensão, ou seja, reduzindo-se o tamanho da rede polimérica original. Embora as ligações mais fracas sejam mais susceptíveis, a vizinhança é determinante no fenómeno de despolimerização, designadamente, no caso da mesma ligação, que tenderá a ser quebrada mais facilmente se

### 2.3. SEM e $\mu$ -XRF

Todas as amostras analisadas por SEM apresentaram percentagens predominantes de carbono e oxigénio, associados ao suporte em TAC, ou à gelatina (da camada anti-curvatura), que perfazem cerca de 90 % da composição da amostra. Em alguns negativos a presença de fósforo, em quantidades que oscilam entre os 0,55 e os 1,55 %, parece estar associada à presença de aditivos no suporte como o trifenilfosfato. Os negativos TriX PAN, cuja camada anti-curvatura impede a análise directa sobre o TAC, também exibem níveis de fósforo, o que pode dever-se ao facto da análise ter alguma profundidade, e a espessura desta camada de gelatina ser apenas de alguns micron (ver gráficos no Anexo XV) [17].

Com menor expressão, alguns dos negativos analisados apresentaram níveis de Br, em quantidades que variam dos 0,35 aos 1,15 %, e de Ag com percentagens entre os 0,1 e os 2,45 %, que podem surgir como resíduos de brometo de prata (meio formador da imagem) associados à má lavagem dos negativos, uma vez que a análise não foi feita do lado da emulsão. Durante o processo de fabrico e aplicação das diferentes micro-camadas constituintes dos filmes, é também possível que haja contaminações. No caso dos rolos de TriX 400, o enrolamento próprio do acondicionamento dos mesmos, colocando a camada de emulsão em contacto com o suporte, pode provocar contaminações. Por outro lado, o recurso a brometo de potássio para a síntese da gelatina pode estar na origem destes valores [17,13].

Foram igualmente assinaladas pequenas percentagens de ferro, que variam maioritariamente entre os 0,38 % e os 1,73 %, mas em alguns casos são praticamente desprezáveis (inferiores a 0,3 %). No caso de uma amostra de TriX PAN novo, revelado e sem tratamento, detectou-se uma quantidade próxima dos 5 %. Estes valores podem ser justificados pela presença residual de constituintes do revelador dos filmes, como o oxalato de ferro, devido a uma má lavagem dos negativos durante o seu processamento. Alguns sais de metais pesados, como o ferro, são também frequentes na gelatina como impurezas. Identificaram-se ainda outros metais como seja o Al (entre 0,75 e 1,35 %), o zinco (entre 1,35 e 2,65 %) e o Cu (entre 1,50 e 3,30 %). No caso do Al, estas percentagens podem ser derivadas do alumén, composto usado para melhorar as propriedades mecânicas da gelatina [13,17].

De modo a verificar se o Cu e o Zn eram provenientes de contaminações das embalagens dos respectivos negativos, procedeu-se à sua análise por  $\mu$ -XRF, assim como à dos negativos (ver Anexo XVI). Como seria de esperar, sendo uma técnica inadequada para amostras constituídas por elementos leves, os espectros dos negativos não têm legibilidade, pelo que não foram considerados. A embalagem dos negativos TriX PAN apresentou uma grande percentagem de Ti, Cr, Cu, Fe, Zn, Pb, o que poderá justificar a contaminação dos negativos pelos elementos pesados detectados na análise de SEM. Contudo, o rolo de TriX 400 apresentou apenas um pico muito intenso de Fe, e um pico de fraca intensidade de Cr.

Desta forma, dado que as percentagens estimadas na análise de SEM para os elementos pesados nos dois tipos de negativos são semelhantes, e as percentagens baixas, é fortemente provável que a presença dos iões metálicos seja devida a impurezas próprias da manufactura dos filmes.

Os iões metálicos têm um efeito muito perigoso nas redes poliméricas, devido à produção de radicais hidroxilo (reacção Fenton:  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^\bullet$ ), e desencadeamento cíclico de outros radicais muito reactivos como os hidroperóxidos. Outros metais de transição além do ferro, cuja reacção oxidativa se encontra bem estudada, demonstraram um comportamento catalítico na degradação de materiais poliméricos como a celulose, em ambientes alcalinos, nomeadamente o Cu e o Zn, entre

outros. No caso do Fe, a sua actividade catalítica é reduzida em meios fortemente básicos, sendo o expoente da sua actividade a 80°C e pH=7,7. A produção de radicais hidroxilo é própria de cada metal, o que se deve também ao potencial da reacção redox, característico de cada metal. Para a reacção de Fenton ocorrer, os metais de transição têm de estar na forma reduzida; esta pode ser favorecida pelos tratamentos alcalinos e pelos sais de humidificação utilizados (cloretos). Num estudo realizado por Edge *et al.*, verifica-se a influência de iões metálicos na degradação de amostras em contacto com pequenas porções destes iões (na ordem dos ppm) [13,39].

A análise de SEM permitiu estudar a impregnação dos tratamentos de  $\text{Ca(OH)}_2$  nos filmes em estudo. A micro-análise elementar revelou valores de Ca mais elevados para a imersão (Ca=0,94% no caso do TriX PAN e Ca=0,73% no caso do TriX 400) relativamente à nebulização (Ca=0,44% para o TriX PAN e Ca=0,04%, valor praticamente desprezável, para o TriX 400), sendo que nos negativos não tratados não foi detectada a presença deste elemento. Estas baixas concentrações confirmam a hipótese estabelecida a partir dos resultados de FTIR, de que a afinidade entre este agente alcalino e o substrato é bastante baixa. Estes valores permitem contudo afirmar que o tratamento de nanopartículas de  $\text{Ca(OH)}_2$  em dispersão em iso-propanol, permite uma impregnação mais eficiente quando as amostras são imersas, como é bastante claro por análise de IV nas amostras de TriX PAN.

Conseguiu capturar-se uma imagem da amostra do negativo TriX 400 (ver Anexo XV) tratado com nanopartículas por imersão, que apresentava um depósito de partículas brancas à superfície, onde foi também realizada uma análise elementar localizada. Detectaram-se nesta zona concentrações de mais elevadas de Ca (superiores a 3,40 %), que apontam para a presença de nanopartículas nestes depósitos. A imagem capturada permite ainda constatar que o depósito é constituído por uma aglomeração heterogénea de partículas. Não foi identificado nenhum cristal hexagonal definido, característico do  $\text{Ca(OH)}_2$ . O facto de se terem formado aglomerados de partículas de grande dimensão poderá estar a impedir a formação de forças electrostáticas, e a limitar a interacção entre o tratamento e o suporte [17,18].

O contacto com o Arquivo Fotográfico de Lisboa na primeira fase do estágio contribuiu para uma experiência enriquecedora, pois permitiu o manuseamento de uma colecção de negativos em acetato de celulose, material central deste estudo. Deste modo foi possível aprofundar conhecimentos acerca destes objectos, no seu contexto museológico/arquivístico, lidando com as dialécticas subjacentes à descrição de conteúdos e à caracterização física dos mesmos, através da inserção de informação na base de dados do Arquivo. Os procedimentos de conservação levados a cabo, de carácter preventivo, possibilitaram experienciar as metodologias comumente efectuadas pelos conservadores responsáveis por colecções de negativos em TAC, designadamente a digitalização, etapa de preservação da imagem (conteúdo), protecção do original e abertura das colecções, e o acondicionamento a baixas temperaturas, etapa de prevenção. Foi assim possível consolidar noções de base, imprescindíveis para a segunda fase do estágio, que consistiu no desenvolvimento de novas soluções, de teor mais interventivo, que atacassem de raiz o problema do *síndrome do vinagre*, de modo a actuar directamente na evolução da deterioração das espécies, retardando a sua progressão.

Procedeu-se a um envelhecimento acelerado de dois tipos de negativos tratados com diferentes tipos de agentes alcalinos, e de um filme em TAC puro, que permitiu retirar conclusões num curto espaço de tempo. Contudo, os parâmetros de envelhecimento, escolhidos de acordo com a bibliografia e os trabalhos realizados até hoje, revelaram-se um pouco insuficientes para ilações claras e objectivas, dado que os negativos apresentaram apenas uma ligeira deterioração, embora globalmente os valores apontem para uma influência positiva dos tratamentos. No caso dos negativos TriX PAN esta influência é mais óbvia, e permite inclusive destacar a relevância do tratamento aquoso de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  a 0,5M no retardamento da hidrólise do TAC. Os tratamentos à base de vapores alcalinos ( $\text{NH}_3$ ), que mostraram algum atraso do processo de desacetilação, deixam a possibilidade da sua exploração para protecção deste tipo de negativos. Da mesma forma, os tratamentos à base de nanopartículas de  $\text{Ca(OH)}_2$ , mais subtilmente, parecem poder surtir algum benefício nos negativos. Seria interessante aprofundar e aperfeiçoar este tratamento, tentando criar filmes de nanopartículas mais finos e homogéneos, de modo a confirmar as suas potencialidades, recorrendo a condições de envelhecimento mais agressivas. Os resultados obtidos para os negativos TriX 400, mais ambíguos, apresentaram uma menor degradação geral no final do ensaio, apesar do GS inicial inferior ao dos TriXPAN.

O FTIR revelou ser uma ferramenta indispensável para este estudo, devido à sua capacidade de quantificação da degradação dos negativos. O ATR, técnica que permite análises sem preparação de amostra, tornou possível este estudo, que envolveu a análise de grandes quantidades de amostras. Ficou assim demonstrada a utilidade desta técnica, que pode ser validada para a monitorização das colecções de negativos em TAC, através do cálculo de GS dos objectos.

Fica também patente a complexidade do tratamento dos negativos em TAC, que se intensifica devido às variações composicionais das diferentes espécies, designadamente no que diz respeito ao GS do acetato de celulose, à sua aditivação e à estratigrafia do filme, e que os torna materiais distintos com comportamentos, interacções e reacções diferentes, ao tempo e aos tratamentos. Este facto valoriza as metodologias levadas a cabo pelas instituições, que promovem a conservação de grandes colecções.

## Bibliografia

---

- [1] Ambrosi, M., Dei, L., Giorgi, R., Neto, C., Baglioni, P., "Colloidal Particles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : Properties and Applications to Restoration of Frescoes", *Langmuir*, 17, (14), (2001) 4251-4255.
- [2] Babo, S., "Estudo e Conservação da obra *De la Plage* de José Escada – a Degradação do Acetato de Celulose e o Tratamento de Deformações em Materiais Termoplásticos, Relatório de Estágio, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa (2006).
- [3] Bigelow, S., "Cold Storage of Photographs at the City of Vancouver Archives", Canadian Council of Archives, Vancouver (2004).
- [4] Bigourdan, J. L., "Vinegar Syndrome: An Action Plan", The GAMMA Group, Bolonha, (2000) 45-59.
- [5] Bigourdan, J. L., e J. M. Reilly, "Effectiveness of Storage Conditions in Controlling the Vinegar Syndrome: Preservation Strategies for Acetate Base Motion-Picture Film Collections," *Proceedings of the Joint Technical Symposium Paris 2000: Image and Sound Archiving and Access, the Challenges of the 3rd Millenium -*, ed. M. Aubert, e R. Billeaud, Paris, (2000) 14-34.
- [6] Bigourdan, J. L., Adelstein, P. Z., e Reilly, J. M., "Use of Microenvironments for the Preservation of Cellulose Triacetate Photographic Film", *Journal of Imaging Science and Technology*, 42, (2), (1998) 155-162.
- [7] Bigourdan, J.L., Adelstein, P. Z., e Reilly, J. M., "Moisture and Temperature Equilibration: Behavior and Practical Significance in Photographic Film Preservation," *La Conservation: Une Science en Evolution, Bilans et Perspectives, Actes des Troisiemes Journées Internationales d'Etudes de l'ARSAG*, Paris, (1997) 154-164.
- [8] Casellas i Serra, L.E, "La gestión archivística de los fondos y colecciones fotográficas", em *Jornadas de Los archivos y el documento fotográfico: retos y fundamentos*, Arquivo Municipal de Girona, Las Palmas (2005).
- [9] Chang, R., "Química", McGraw-Hill, 5ª edição, Lisboa, 1994.
- [10] Derham, M., Edge, M., Williams, D. A. R., Williamson, D. M., "The Degradation of Cellulose Triacetate Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Molecular Modeling", em *Polymers in Conservation*, ed. N. S. Allen, M. Edge e V. Horie, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992) 125-137.
- [11] Eaton, G. T., Bard, C. C., Lee, W. E., "Conservation of Photographs", Library of Congress Catalog, Eastman Kodak Company, Rochester (1985).
- [12] Edge, M., Allen, N. S., Jewitt, T. S., "Fundamental Aspects of the Degradation of Cellulose Triacetate Base Cinematograph Film", *Polymer Degradation and Stability*, 25, (1989) 345-362.
- [13] Edge, M., Allen, N. S., Jewitt, T. S., "The Inhibition of Oxidative and hydrolytic Degradation Pathways in Archival Cellulose-Triacetate Base Cinematograph Films", *Polymer Degradation and Stability*, 29, (1990) 31-48.
- [14] Feller, R. L., "Accelerated Aging, Photochemical and Thermal Aspects", *Research in Conservation*, The Getty Conservation Institute, USA (1994).
- [15] Feller, R. L., Wilt, M., "Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation", *Research in Conservation*, The Getty Conservation Institute, USA (1990).

- [16] Freeman, M., "Film – Collins Photography Workshop", William Collins Sons & Co Ltd, London (1990).
- [17] Gaspard, S., Oujja, M., Rebollar, M., Abrusci, C., Catalina, F., Castillejo, M., "Characterization of Cinematographic Films by Laser Induced Breakdown Spectroscopy", em *Lasers in the Conservation of Artworks*, ed. J. Nimmerichter, W. Kautek e M. Schreiner, Springer Berlin Heidelberg, Berlin (2007) 421-428.
- [18] Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C., Baglioni, P., "Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification", *Langmuir*, 18, (21), (2002) 8198-8203.
- [19] Glastrup, J., "Analysis of Gaseous Degradation Products Generated During Accelerated Ageing of Cellulose Acetate", em *Research Techniques in Photographic Conservation - Proceedings of the Conference in Copenhagen*, Denmark, 14-19 Maio (1995), ed. M. S. Koch, T. Padfield, J. S. Johnsen, e U. B. Kejser, The Royal Danish Academy of Fine Arts, Copenhagen (1995) 93-95.
- [20] Goldstein, L., "The Strategic Management of Environmental Issues: A Case Study of Kodak's Single-use Cameras", Master Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Sloan School of Management, Massachusetts (1994).
- [21] Hendricks, K. B., "The Preservation and Restoration of Photographic Materials in Archives and Libraries: A RAMP Study with Guidelines", <http://unesdoc.unesco.org/images/0005/000586/058641E.pdf> (consultado a 8 Junho 2009).
- [22] Horvarth, D. G., "The Acetate Negative Survey", Final Report, University of Louisville, Louisville (1987).
- [23] "ISAD(G): Norma geral internacional de descrição arquivística", Ministério da Cultura, Segunda Edição Adoptada pelo Comité de Normas de Descrição, Estocolmo, Suécia, 19-22 de Setembro de 1999, Lisboa (2002).
- [24] Johansen, K.B. "Effect of Washing Cellulose Triacetate Films with Different Degrees of Degradation", Master Thesis, The Royal Danish Academy of Fine Arts, School of Conservation, Copenhagen (2004).
- [25] Klijn, E., Lusenet, L., "In the picture - Preservation and Digitization of European Photographic Collections", European Commission on Preservation and Access, Amsterdam (2000).
- [26] Klijn, E., Lusenet, L., "SEPIADES: Cataloguing photographic collections", European Commission on Preservation and Access, Amsterdam (2004).
- [27] Lavédrine, B., "A Guide to the Preventive Conservation of Photograph Collections", The Getty Institute, Los Angeles (2003).
- [28] Lavédrine, B., "(re)Connaître et Conserver les Photographies Anciennes", CTHS, Paris (2007).
- [29] Leyshon, W. E., "Photographs from the 19<sup>th</sup> Century: A Process Identification Guide", <http://sharlot.org/archives/photographs/19th/book/index.html>, (consultado a 8 Junho 2009).
- [30] McCormick Goodhart, M. H., "On the Cold Storage of Photographic Materials in a Conventional Freezer Using the Critical Moisture Indicator (CMI) Packaging Method", Smithsonian Institute, Washington (1994).
- [31] McNeill, I., "Fundamental Aspects of Polymer Degradation", em *Polymers in Conservation*, ed. N. S. Allen, M. Edge e V. Horie, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992) 14-30.
- [32] Moore, M., "Conservation Documentation and the Implications of Digitisation", em *Journal of Conservation and Museum Studies*, Issue 7, (2001).

- [33] Pavão, L., “Conservação de Coleções Fotográficas”, Dinalivro, Lisboa (1997).
- [34] Pollio, M. L., Kitic, D., Resnik, S. L., “Aw Values of Six Saturated Salt Solutions at 25°C. Re-examination for the Purpose of Maintaining a Constant Relative Humidity in Water Sorption Measurements”, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 29, (4), Academic Press Limited (1996) 376–378.
- [35] Ram, A. T., “Archival Preservation of Photographic Films – A Perspective”, *Polymer Degradation and Stability*, 29, (1990) 3-29.
- [36] Reilly, J. M., “IPI Storage Guide for Acetate Film”, Image Permanence Institute, Rochester (1993).
- [37] Reilly, J. M., Frey, F., “Digital Imaging for Photographic Collections”, Image Permanence Institute, Rochester (2006).
- [38] Samios, E., Dart, R. K., Dawkins, J. V., “Preparation, Characterization and Biodegradation Studies on Cellulose Acetates with Varying Degrees of Substitution”, *Polymer*, 38, (12), (1997) 3045-3054.
- [39] Selih, S. V., Strli, M., Kolar, J., Pihlar, B., “The Role of Transition Metals in Oxidative Degradation of Cellulose”, *Polymer Degradation and Stability*, 92, (2007) 1476-1481.
- [40] Sequeira, S., Casanova, C., Cabrita, E. J., “Deacidification of Paper using Dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles in Iso-propanol”, *Journal of Cultural Heritage*, 7, (4), (2006), 264-272.
- [41] Shashoua, Y., “Conservation of Plastics - Materials Science, Degradation and Preservation”, Butterworth-Heinemann, Oxford (2008).
- [42] Shashoua, Y., “Investigation of ATR-FTIR Spectroscopy as an Alternative to the Wash-leach Free Acidity Test for Cellulose Acetate Based-film, em *15th Triennial Conference vol. II*, 22-26 September (2008), ICOM Committee for Conservation, New Delhi (2008) 549 - 555.
- [43] Shinagawa, Y., Murayama, M., Sakaino, Y., “Investigation of the Archival Stability of Celulose Triacetate Film: The Effect of Additives to TAC Support”, em *Polymers in Conservation*, ed. N. S. Allen, M. Edge e V. Horie, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992) 138-150.
- [44] Skornyakov, I. V., Komar, V. P., “IR Spectra and the Structure of Plasticized Cellulose Acetate Films”, *Journal of Applied Spectroscopy*, 65, (6), (1998) 869-876.
- [45] Williamson. C. J., “150 Years of Plastic Degradation”, em *Polymers in Conservation*, ed. N. S. Allen, M. Edge e V. Horie, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992) 1-12.
- [46] Yamashita, Y., Endo, T., “Deterioration Behavior of Cellulose Acetate Films in acidic or Basic Aqueous Solutions”, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, (2004) 3345-3361.
- [47] [http://www.nfsa.gov.au/preservation/decomposing\\_cellulose.html](http://www.nfsa.gov.au/preservation/decomposing_cellulose.html) (consultado a 10 de Junho de 2009).

## Anexo I – Propriedades do Acetato de Celulose

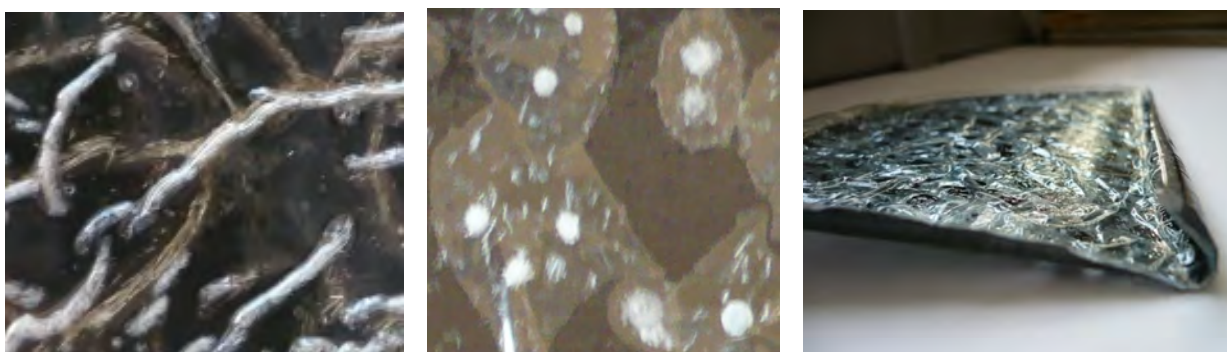
Tabela I.1 – Propriedades do triacetato de celulose [39].

Índice de Refracção (ND 20°C)	1,46 – 1,50
Transmissão de Luz (%)	88
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,3
Tg (°C)	120
Tm (°C)	232
Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	15 – 65
Alongamento na ruptura (%)	5 – 8
Permeabilidade ao Oxigénio a 30°C (10 <sup>10</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> mm cm <sup>-2</sup> cmHg <sup>-1</sup> )	7,8
Permeabilidade à água a 25°C (10 <sup>10</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> mm cm <sup>-2</sup> cmHg <sup>-1</sup> )	75000
Absorção de humidade a 21°C/80% HR durante 24 horas (%)	2,1 – 3,2
Grau de cristalinidade (%)	baixo
Solubilidade (Polymer Handbook)	<p><b>GS = 3:</b> Acetona/água (4/1), clorofórmio/alcool (1/1), clorofórmio, dioxano, acetato de etilo, etileno glicol éteres de acetato, carbonato de etileno, acetato de metilo, cloreto de metileno, THF, tricloroetano.</p> <p><b>GS = 2 – 2,3:</b> Ácido acético (glacial), acetona, anilina, álcool benzílico, clorofórmio/metanol (1/1), ciclohexanona, dietanolamina, dioxano, acetato de etilo/nitrobenzeno (1/1), etileno glicol éteres, ácido fórmico, glicol monoetil éter acetato, acetato de metilo, cloreto de metileno (4/1), nitrometano, fenóis, piridina.</p> <p><b>GS = 1.3 – 1.7:</b> 2-metoxietanol.</p> <p><b>GS = 0,6 – 0,8:</b> água.</p>

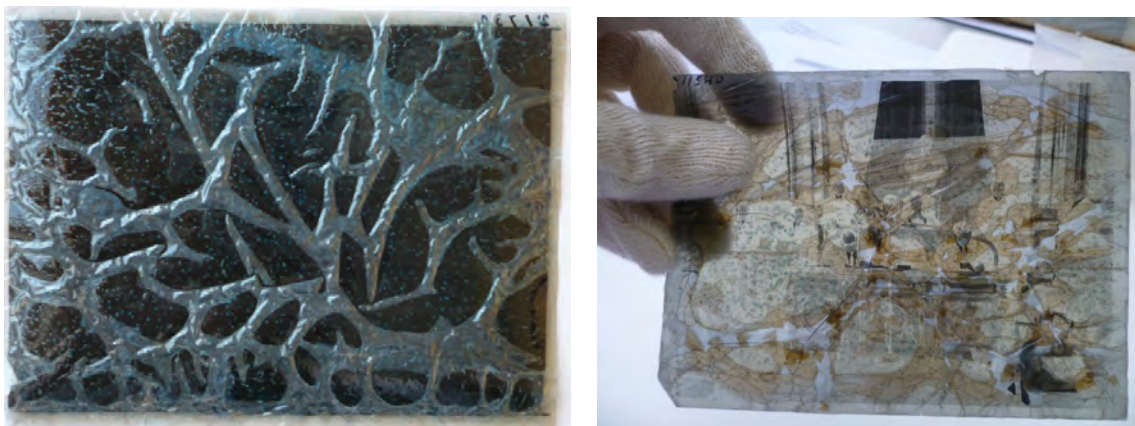
## Anexo II – Imagens de Negativos em Acetato de Celulose Deteriorados Colecção do Arquivo Fotográfico de Lisboa



**Figura II.1** – Negativos do Arquivo Fotográfico de Lisboa onde é visível a formação de canais e a formação de bolhas, respectivamente.



**Figura II.2** – Negativos do Arquivo Fotográfico de Lisboa, observados à lupa com ampliação de 30x, onde se pode observar a morfologia dos cristais formados; à esquerda cristais em forma de agulha, ao centro cristais granulados. À direita, negativo do Arquivo Fotográfico de Lisboa encurvado e com ondulação dos bordos.



**Figura II.3** – À esquerda, negativo do Arquivo Fotográfico de Lisboa com manchas azuis, e à direita negativo com suporte muito fragilizado que apresenta craquelé e que levaram a alguma perda.

## Anexo III – Digitalização Colecção do Arquivo Fotográfico de Lisboa

---



**Figura III.1** – Câmara de Luz e câmara fotográfica Nikon D70 montadas para a digitalização. Por baixo da tampa de vidro, é colocado um vidro branco que permite a atenuação dos riscos. A caixa é branca no seu interior para nele se difundir a luz.



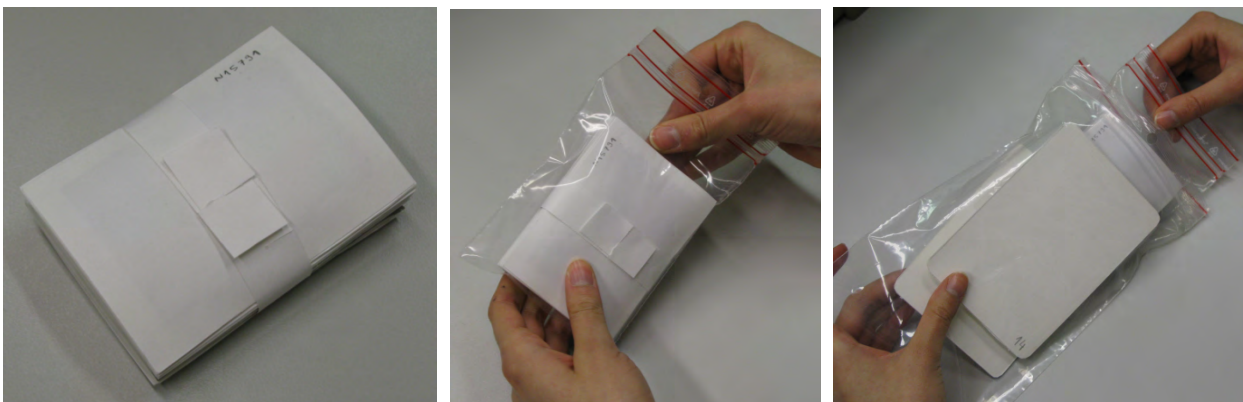
**Figuras III.2** – Negativo digitalizado, antes e após tratamento com ferramentas básicas do Photoshop CS3, respectivamente, para testar a possibilidade de remover as deteriorações provocadas pelo suporte na imagem. Neste caso, foram “apagados” alguns canais que interferiam na boa legibilidade da imagem.

## Anexo IV – Acondicionamento a baixa da temperatura

### Colecção do Arquivo Fotográfico de Lisboa

#### **CMI Packaging Method – Procedimento:**

Os negativos foram agrupados em grupos de  $30 \pm 1$ , unidos por uma fita de papel (sem cola), organizados por formato e colocados em bolsas à sua dimensão. Cada negativo foi retirado da sua glassine original, limpo com pêra de sopro e colocado sobre um papel de conservação, anotando a sua referência. Na segunda bolsa de polietileno guardou-se a primeira, reduzindo ao máximo a quantidade de ar aprisionado, juntamente com dois cartões de conservação, com a dimensão da primeira bolsa. As 14 bolsas necessárias para acondicionar toda a colecção foram colocadas num congelador a  $-22^{\circ}\text{C}$ , e de seguida descritas na base de dados, X-Arq, podendo-se saber a sua exacta localização (pisso, sala, congelador, gaveta).



**Figura IV.1** – Agrupamento de 30 negativos alternados com folhas de papel de conservação com o respectivo número de identificação, e sua colocação no primeiro saco de polietileno. À esquerda, instalação do primeiro saco de polietileno no segundo, juntamente com cartões de conservação



**Figura IV.3** – Arrumação das 14 embalagens necessárias para acondicionar toda a colecção em tratamento, dentro da gaveta do congelador, e sua colocação no congelador, respectivamente.

## Anexo V – Fotografia e Revelação dos Negativos Tri X PAN

### **Materiais:**

- Caixa de Bolachas

- Spray de tinta preta mate Kodak

- Fixador Ilford

- Fita adesiva isolante preta

- Revelador D-76

- Banho de paragem da Ilford



**Figura V.1** – Embalagem dos Negativos Antigos Tri X PAN.



**Figura V.2** – Criação de uma máquina fotográfica pin-hole; caixa de bolachas usada para realizar a máquina, furo no seu verso para entrada de luz e pintura do seu interior com spray negro, respectivamente.



**Figura V.3** – Laboratório de Fotografia do Arquivo Fotográfico de Lisboa; tinas para revelação, fixação e banho de paragem à esquerda, e banho de lavagem das fotografias com água, à direita.

**DEVELOP** at approximate times and temperatures given below:

KODAK DEVELOPERS*	Temp (F)	Developing Times (minutes)		
		Tray (continuous agitation)	Small Tank (30-sec agitation)	Large Tank (1-min agitation)
<b>D-76</b> (full strength)	68	7	8	9
	75	5	5½	6
<b>D-76 (1:1)</b>	68	10	11	13
	75	7	8	9
<b>Microdol-X</b> (full strength)	68	10	11	13
	75	7	8	9
<b>Microdol-X (1:3)</b>	75	13	15	17
<b>DK-50 (1:1)</b>	68	4½	5	6
	75	3¾	4¼	5

\*These developers are available in prepared powder form in several package sizes.

**Note:** Kodak Developer DK-20 and other developers containing silver halide solvents, such as thiocyanates or thiosulfates, should not be used as they may form a scum on the surface of the film.

**RINSE** in *Kodak Indicator Stop Bath*, *Kodak Stop Bath SB-5*, or running water at 65 to 75 F for 30 seconds with agitation.

**FIX** for 5 to 10 minutes at 65 to 75 F with *Kodak Fixer* or *Kodak Fixing Bath F-5*, or 2 to 4 minutes with *Kodak Rapid Fixer* or *Kodafix Solution*. Agitate films frequently during fixing and do not overwork the fixing bath.

**WASH** the film for 20 to 30 minutes in running water. To minimize drying marks, treat in *Kodak Photo-Flo Solution* after washing, or wipe surfaces carefully with a *Kodak Photo Chamois* or a soft viscose sponge.

*Kodak Hypo Clearing Agent* can be used after fixing to reduce washing time and conserve water. First, remove excess hypo by rinsing the film in water for 30 seconds. Then bathe the film in the *Kodak Hypo Clearing Agent* solution for 1 or 2 minutes with moderate agitation and wash it for 5 minutes, using a water flow sufficient to give at least one complete change of water in 5 minutes.

**NOTE:** For best results, keep temperatures of rinse, fix, and wash, close to the developer temperature.

**DRY** in a dust-free place.

**Figura V.4 – Processamento do filme TriX PAN.**

## Anexo VI – Preparação dos Filmes em Triacetato de Celulose

### Reagentes:

- Acetona ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ ), Fluka
- Acetato de Etilo ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), J.M. Gomes Santos
- Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), Riedel-de-Haën
- Triacetato de Celulose (TAC) puro, Aldrich

### Materiais:

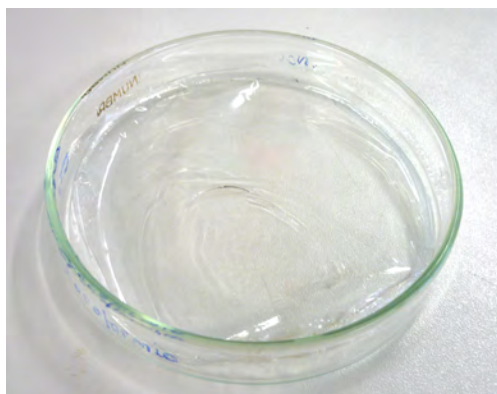
- Agitador magnético
- Vidro de relógio
- Placa de aquecimento e agitação
- Erlenmeyers
- Balança de precisão

### Procedimento:

Foi feita a dissolução do polímero em diferentes solventes, até obter um líquido viscoso. Começou por se preparar uma solução de TAC a 5% em acetona, e outra de triacetato TAC a 5% em acetato de etilo, solventes não tóxicos e baratos referidos no *Polymeric Handbook*, deixando as soluções em agitação durante 5 dias. Após este tempo, os grânulos encontravam-se apenas inchados pelo solvente, optando-se por dissolver o polímero na mesma concentração que as soluções anteriores, em clorofórmio, solvente referido na embalagem do composto, verificando-se a produção de um líquido viscoso em menos de 24 horas. De seguida vazou-se a solução de TAC a 5% em clorofórmio numa placa de Petri, colocado na hotte para evaporação do solvente. Com a ventilação ligada, a evaporação do solvente verificou-se ser demasiado abrupta, formando-se um filme pouco homogêneo. Repetiu-se então o procedimento, utilizando uma secagem mais controlada do solvente (na hotte sem ventilação).



**Figura VI.1** – Dissolução do triacetato de celulose em grânulos em clorofórmio com ajuda de agitação magnética.



**Figura VI.2** – Solução de polímero colocada numa placa de Petri para secagem ao ar e respectivo filme obtido após a evaporação do solvente.

## Anexo VII – Planejamento do Ensaio de Envelhecimento Acelerado

### Materiais:

- 5 Tinas de Vidro
- Tampas de vidro
- Suportes de Vidro (meia cana) com ranhuras
- Silicone Quilosa
- Copos de vidro de 5 ml

### Soluções Sais Saturados:

- Cloreto de Cobalto (CoCl<sub>2</sub>)
- Cloreto de Potássio (KCl),

**51 amostras de Tri X Pan Film 30x30 mm (Película Antiga)**

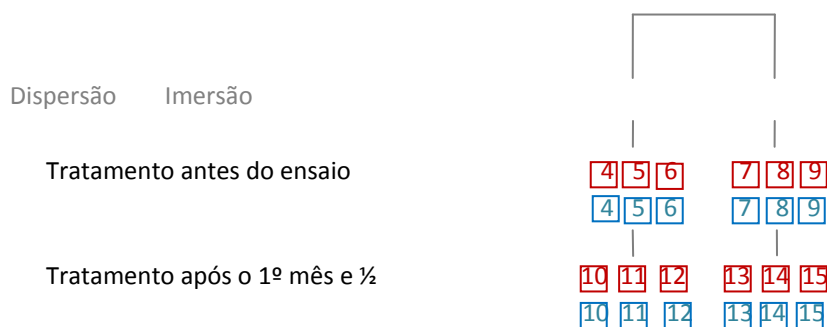
**51 amostras de Tri X 400 Film 35x30 mm (Película Nova)**

**3 amostras de Filme de Acetato de Celulose Puro (Manufacturado)**

Branco Tri X Pan	<span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">1</span> <span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">2</span> <span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">3</span>	
Branco Tri X 400	<span style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">1</span> <span style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">2</span> <span style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">3</span>	Apenas envelhecido durante três meses
Branco TAC puro	<span style="border: 1px solid green; padding: 2px;">1</span> <span style="border: 1px solid green; padding: 2px;">2</span> <span style="border: 1px solid green; padding: 2px;">3</span>	

Envelhecimento durante três meses e:

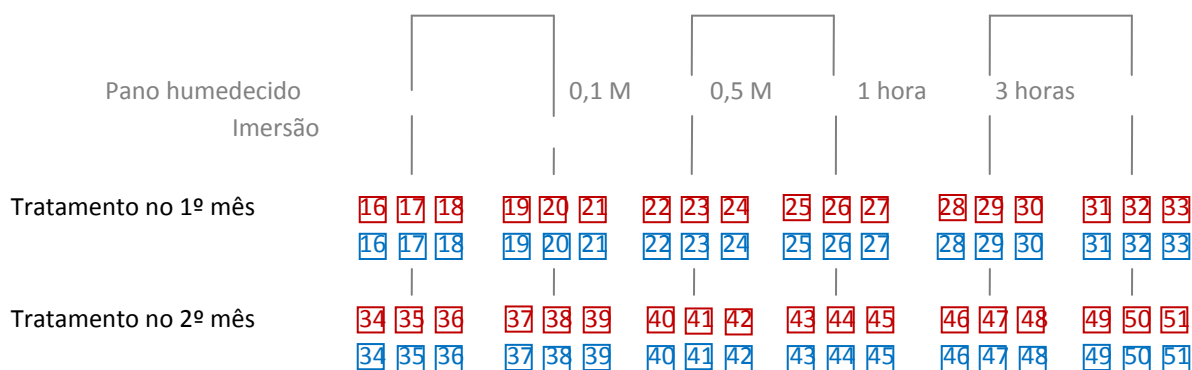
Nanopartículas de Ca(OH)<sub>2</sub>

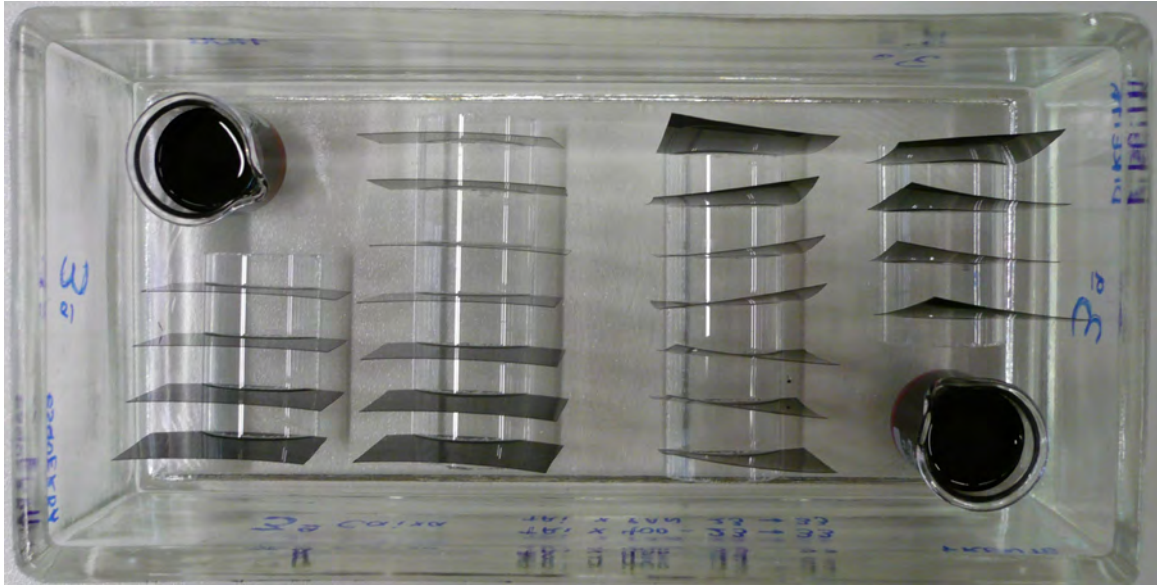


H<sub>2</sub>O

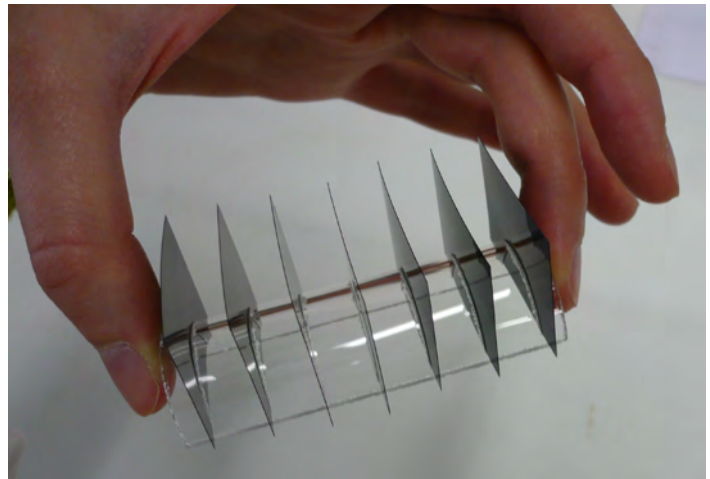
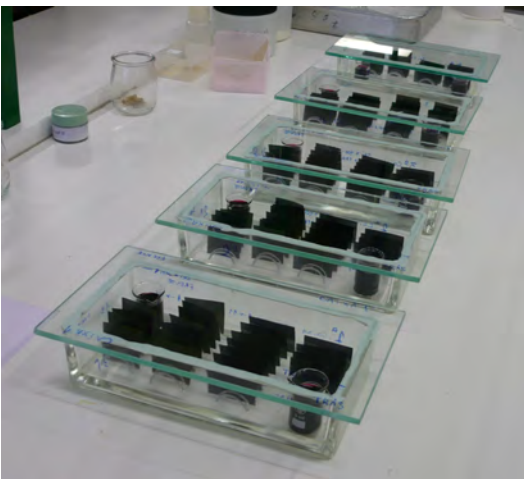
CH<sub>3</sub>COONa<sub>(aq)</sub>

Vapores NH<sub>3</sub>





**Figura VII.1** – Tina de vidro com um grupo de amostras dos dois tipos de negativos arrumados nos seus suportes, e copos com solução de  $\text{CoCl}_2$  saturada, no seu interior (antes dos início do ensaio).



**Figura VII.2**– À esquerda, conjunto das 5 tinas, tapadas com a tampa de vidro e seladas com silicone, utilizadas para arrumar as amostras necessárias para o ensaio. À direita pormenor de um suporte de vidro onde foram colocadas as amostras de triacetato de celulose.



**Figura VII.3** – Sistema montado para verificar a eficiência dos sais, a partir de um balão volumétrico de 500 ml colocado num banho de água aquecida a 60°C, no qual foi colocada uma quantidade de sais de  $\text{CoCl}_2$  proporcional à existente nas tinas da experiência, de modo a reproduzir as condições do ensaio. Escolheu-se uma temperatura mais baixa que a programada na estufa (70°C), tendo em conta que no interior das tinas a temperatura real é menor. A temperatura do banho é medida e controlada (programada para não exceder os 60°C) com um controlador de temperatura ligado à resistência da placa de aquecimento. Os valores de temperatura e humidade relativa dentro do balão foram medidos com um termohigrómetro\* colocado na extremidade do balão. Para que não se criassem condensações no balão, as zonas em contacto com o ar foram tapadas com algodão.

\*Rotronic A1 HYGROMETER®, ajustado à Humidade: 35%/80% e Temperatura 23°C, a 13/10/97.

**Tabela VII.1** – Valores de temperatura e humidade relativa medidos com o termohigrómetro, produzidos pelos sais de  $\text{CoCl}_2$  colocados no balão volumétrico, ao longo de 4 dias consecutivos. Pode observar-se uma estabilização dos valores a cerca de 66 % de humidade relativa, valor ligeiramente superior ao indicado na bibliografia. Durante cerca de 1 mês e meio foram feitas medidas periódicas, e concluiu-se que os valores tinham estabilizado a  $\pm 65,5$  % HR.

	T água do banho (°C)	T ar no balão (°C)	HR no balão (%)
<b>1º dia</b>	60	52	80,9
<b>11h</b>	61	53,5	75,4
↓	60	53,3	75,5
↓	60	53,1	75,1
<b>18h</b>	60	52,9	75,3
<b>2º dia</b>	60	51,0	68,4
<b>11h</b>	60	50,9	69,3
↓	60	51,7	67,7
↓	60	51,6	66,1
<b>19h</b>	60	51,6	66,1
<b>3º dia</b>	60	51,3	66,0
<b>12h</b>	60	51,2	65,3
↓	60	51,2	66,1
↓	60	51,2	66,0
<b>18h</b>	60	51,1	66,0
<b>4º dia</b>	60	51,2	65,6
<b>11h</b>	60	51,0	65,9
↓	60	51,2	65,6
↓	60	51,2	65,8
<b>18h</b>	60	51,1	65,6

## Anexo VIII – Síntese das Nanopartículas de Ca(OH)<sub>2</sub>

### Reagentes:

- Cloreto de Cálcio bi-hidratado (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O)
- Hidróxido de Sódio (NaOH)
- Iso-propanol (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>)
- Água destilada (H<sub>2</sub>O)
- Argón (Ar)

### Materiais:

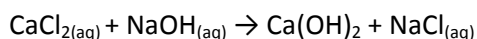
- Balão de vidro de 3 tubuladuras
- Erlenmeyers
- Septos de borracha
- Agitadores magnéticos
- Placa de aquecimento e agitação
- Centrífuga Sigma 4K15 Sartorius
- Frascos de centrífuga de 200ml
- Banho de ultra-sons
- Estufa de vácuo
- Balança de precisão

### Procedimento:

Foram preparadas duas soluções de reagentes, CaCl<sub>2</sub> e NaOH separadamente em erlenmeyers, com as concentrações de 0,4 M e 0,8 M, respectivamente, através da dissolução de 6,66 g de CaCl<sub>2</sub> e 4,80 g de NaOH em 150 ml de água destilada, com agitação magnética. As soluções foram aquecidas, sempre com agitação, num banho termostaticado mantido a 90°C. A solução de CaCl<sub>2</sub>, foi transferida para um balão de 3 tubuladuras, e novamente estabilizada a 90°C e adicionou-se rapidamente a solução de NaOH no balão, com agitação magnética vigorosa, o que provocou a precipitação de Ca(OH)<sub>2</sub>. A solução foi então deixada a arrefecer em atmosfera inerte, através de circulação de Ar por duas das tubuladuras. O precipitado foi de seguida lavado com água destilada, para a eliminação do NaCl formado. Foram realizadas 5 lavagens do composto numa proporção de ≈2,5/1000 de Ca(OH)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. As lavagens foram seguidas de um banho de ultra-sons durante 30 min e centrifugação, para separação da fase sólida da fase líquida. A receita seguida recomendava a centrifugação a 9500 rpm durante 20 min, a cerca de 18°C, mas devido a limitações técnicas só foi possível centrifugar a 8000 rpm, tendo-se aumentado o tempo para 30 min.

A pasta de Ca(OH)<sub>2</sub> obtida na síntese foi seca numa estufa de vácuo a 80°C, durante 18 horas. Depois de secas, as nanopartículas foram misturadas com água destilada numa razão de 0,8 (Ca(OH)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O), à semelhança com a cal viva, e só então dispersas em iso-propanol, numa proporção de 10 g de pasta por litro de solvente, seguida de agitação com ultra-sons durante 1h.

### Princípio da Síntese:



### Rendimento da reacção:

**$\eta = \text{Quantidade de reagente limitante consumido} / \text{quantidade teórica de produto}$**

$$\eta = (0,206 / 11,459) \times 100 = 1,80 \%$$



Rendimento muito baixo explicado pelas sucessivas centrifugações, banhos e transferências de recipiente, das soluções contendo nanopartículas.



**Figura VIII.1** – Na primeira imagem, preparação das soluções de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{NaOH}$ : aquecimento e agitação magnética. Na segunda imagem, balão de 3 tubuladuras após adição dos dois reagentes: formação das partículas de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

## Anexo IX – Aplicação dos Tratamentos

### **Materiais:**

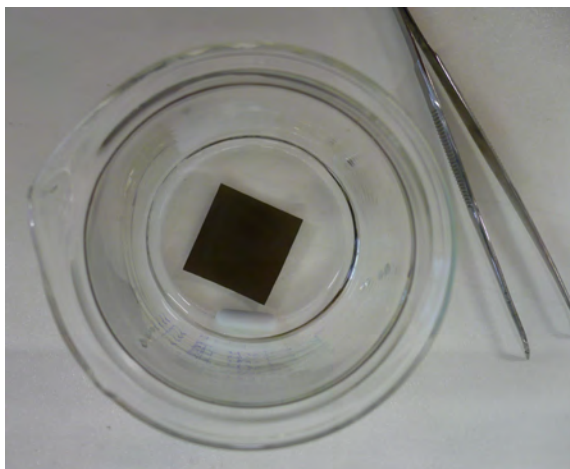
- Copo de 500 ml
- Pano de algodão
- Vaporizador
- Tiras para medição de pH
- Pinça
- Parafilme
- Alumínio

### **Reagentes:**

- Água destilada ( $H_2O$ )
- Acetato de sódio ( $CH_3COONa$ ),
- Nanopartículas de  $Ca(OH)_2$  (ver abaixo no ponto 4)
- Amónia ( $NH_3$ ),

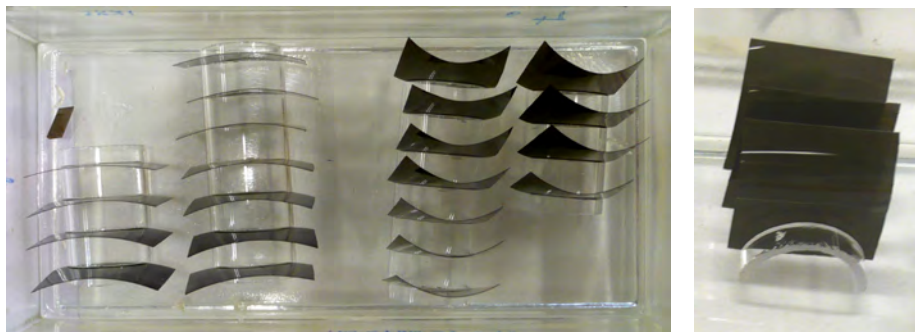


**Figura IX.1** – À esquerda, limpeza de uma amostra com um pano humedecido. À direita aplicação de vapores de  $NH_3$  a um grupo de negativos.



**Figura IX.2** – Tratamento com solução alcalina de  $CH_3COONa$  a uma amostra de negativo, à esquerda (os restantes tratamentos por imersão seguiram o mesmo procedimento). À direita, vaporização da solução de nanopartículas de  $Ca(OH)_2$  numa amostra de negativo.

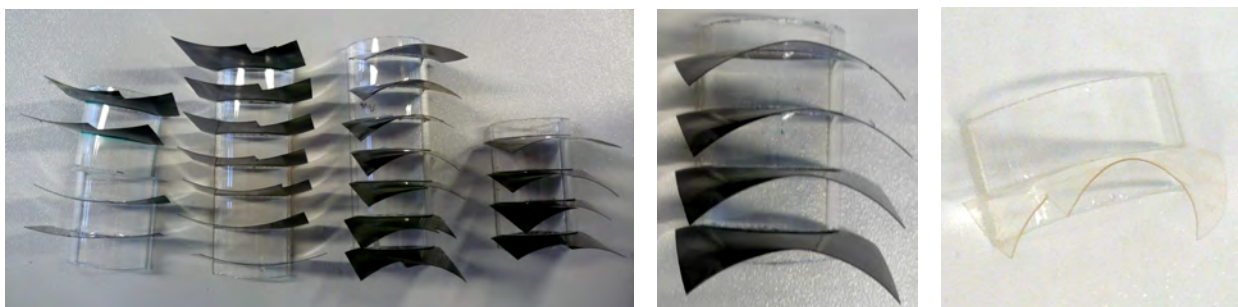
## Anexo X – Amostras antes e após o envelhecimento



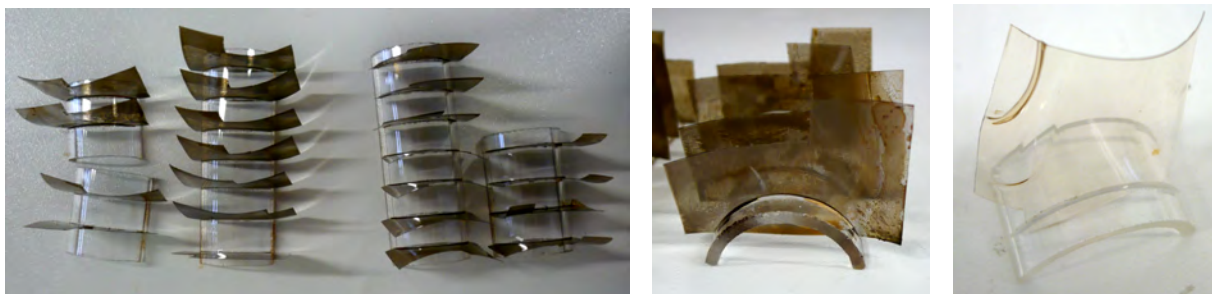
**Figura X.1** – Aspecto geral de um grupo de negativos TriX 400 e TriX PAN de uma das tinas (à direita os TriX400 e à esquerda os TriX400), após envelhecimento de 1 mês, e vista pormenorizada dos negativos, respectivamente. Visível encurvamento dos negativos.



**Figura X.2** – Aspecto geral de um grupo de negativos TriX 400 e TriX PAN de uma das tinas (à direita os TriX400 e à esquerda os TriX400), após 2 meses de envelhecimento, vista ampliada dos negativos e filme de TAC, respectivamente. Visível encurvamento dos negativos.



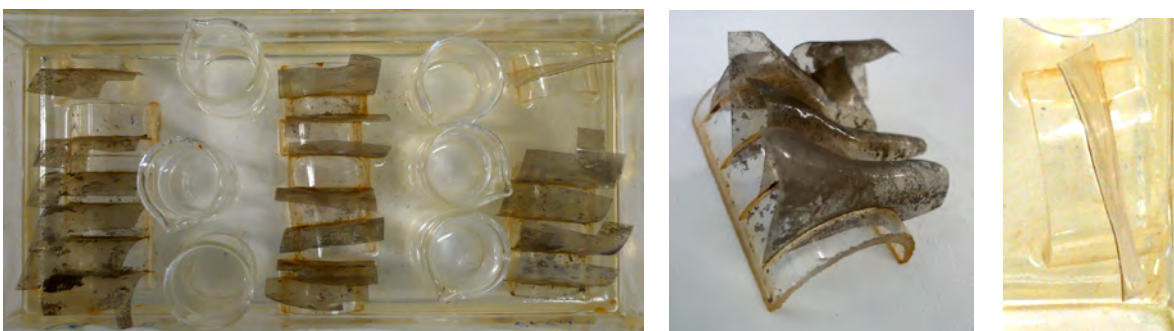
**Figura X.3** – Aspecto geral de um grupo de negativos TriX 400 e TriX PAN de uma das tinas (à direita os TriX400 e à esquerda os TriX400), após envelhecimento de 3 meses, vista pormenorizada dos negativos e filme de TAC, respectivamente. Visível encurvamento dos negativos.



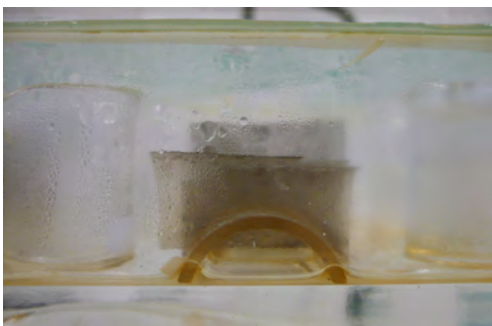
**Figura X.4** – Aspecto geral de um grupo de negativos TriX 400 e TriX PAN de uma das tinas (à direita os TriX400 e à esquerda os TriX400), após 4 meses e 3 semanas de envelhecimento, e vista pormenorizada dos negativos e filme de TAC. Além do encurvamento observa-se a degradação acentuada da emulsão.



**Figura X.5** – Aspecto geral de um grupo de negativos TriX 400 e TriX PAN de uma das tinas (à direita os TriX400 e à esquerda os TriX400), após envelhecimento de 7 meses e vista ampliada dos negativos e filme de TAC, respectivamente. À semelhança com o 6º mês observa-se o encurvamento e deterioração da emulsão.



**Figura X.6**– Aspecto geral de um grupo de negativos TriX PAN do ensaio do pH, após envelhecimento de 7 meses e vista pormenorizada dos negativos e filme de TAC, respectivamente, observando-se uma acentuada degradação dos negativos.



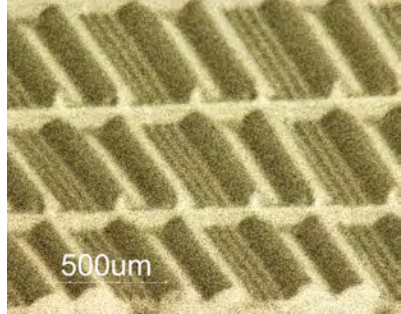
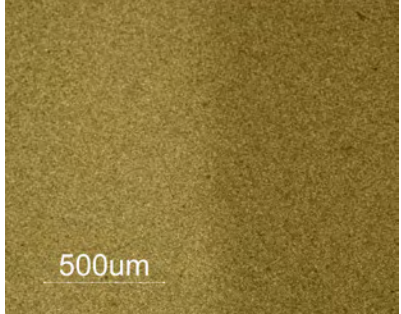
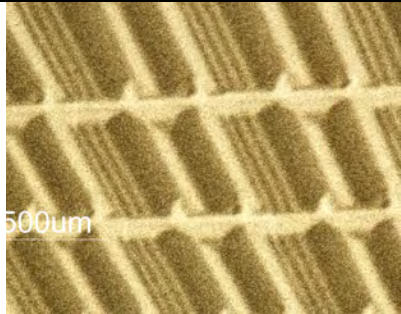
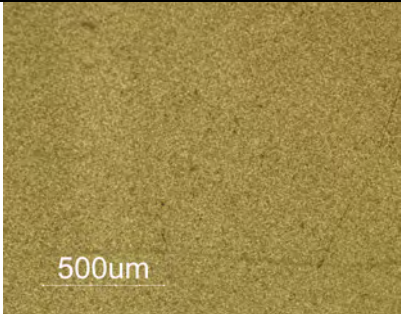
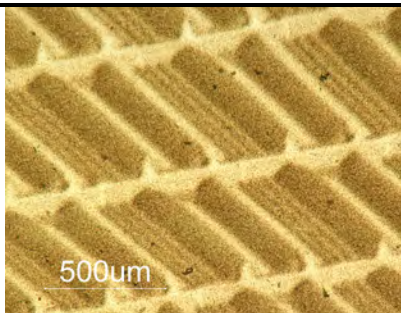
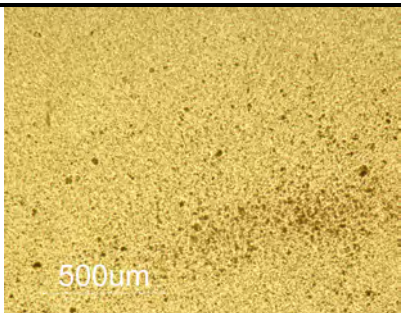


**Figura X.7** – Interior de uma tina do ensaio do pH, onde é visível a condensação do vapor de ácido nas paredes da tina.

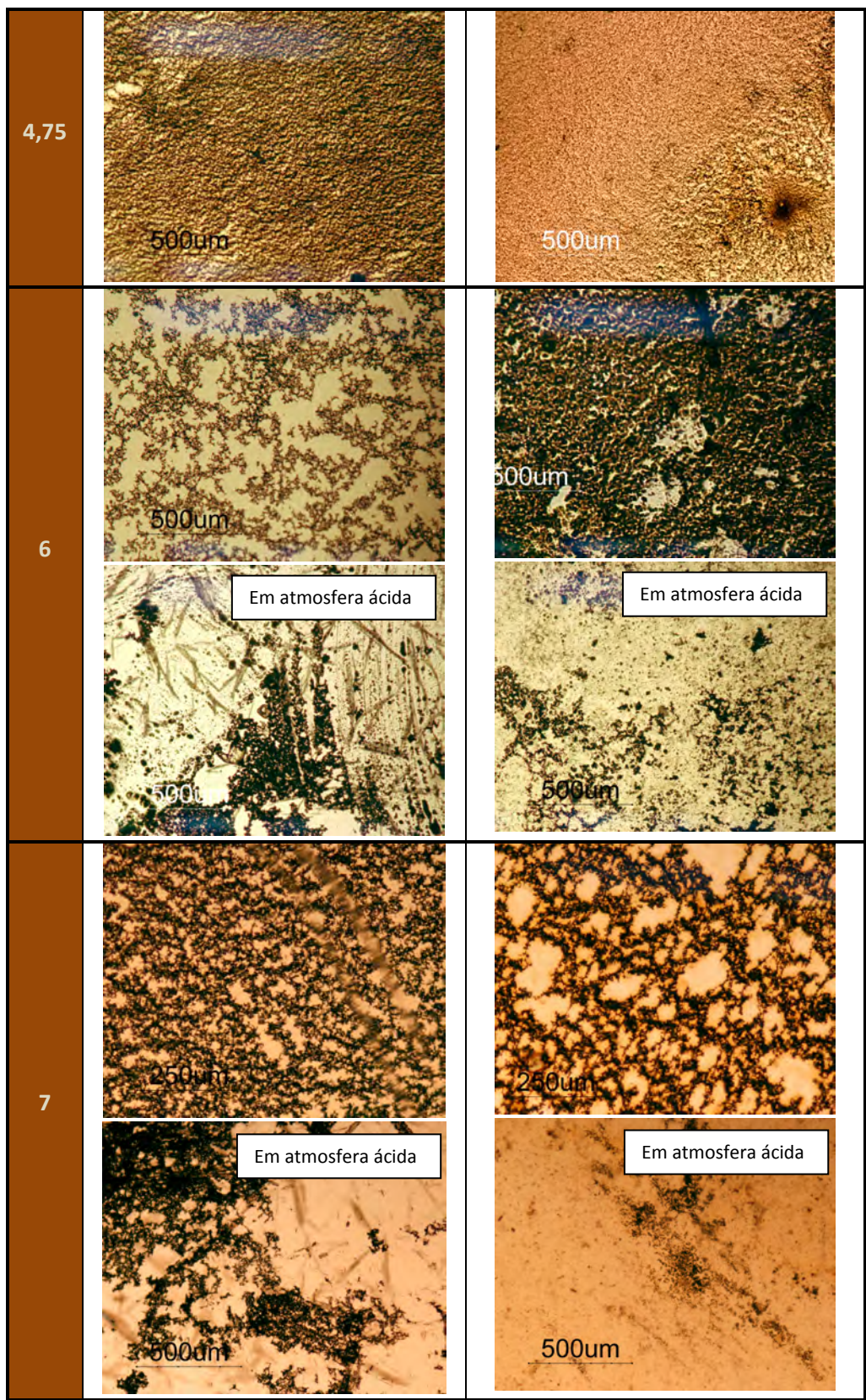
## Anexo XI – Microscopia Óptica

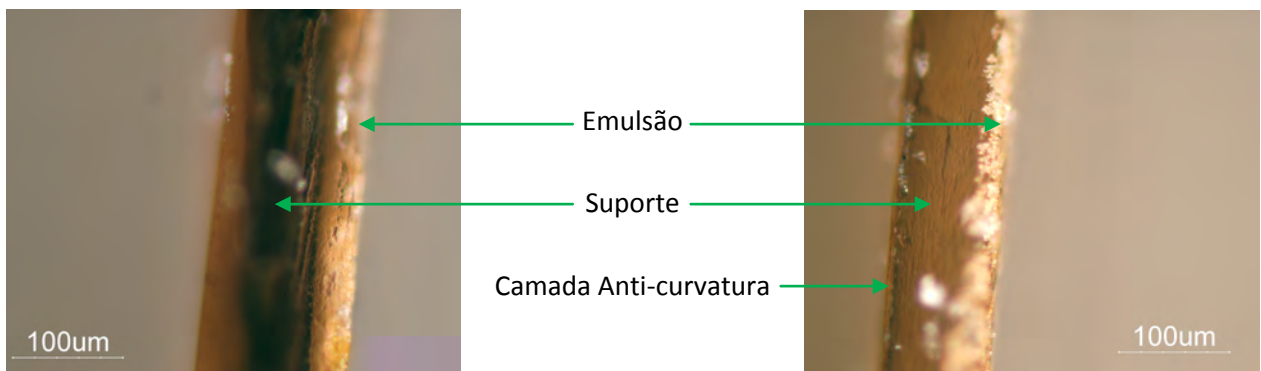
**Aparelho:**

- Microscópio Zeiss Axioplan 2 Imaging com câmara digital de alta resolução (Nikon DXM 1200F).

**Tabela XI.1** – Fotografias recolhidas no microscópio óptico dos negativos TriX 400 e TriX PAN, capturadas com luz transmitida e polarizador, com ampliação de 50 x (500  $\mu$ m) ou 100 x (250  $\mu$ m), ao longo tempo.

Mês	TriX 400	TriX PAN
0		
1		
2		
3		





**Figuras XI.1** – Imagem recolhida no microscópio óptico de cortes estratigráficos do negativo TriX400 à esquerda, e TriXPAN à direita. É possível ver a camada estratigráfica da emulsão e do suporte do TriX400 (não apresenta camada anti-curvatura, provavelmente por ser um rolo), enquanto que o TriXPAN tem emulsão, suporte e camada anti-curvatura (negativo em folha). Imagens recolhidas em luz emitida.

## Anexo XII – Imagens digitalizadas das amostras de negativos

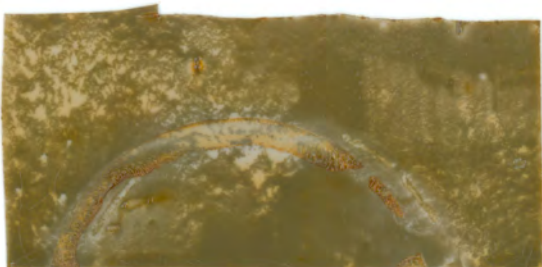
**Aparelhos:**

- Scanner hp scanjet 8200.
- Ficheiro tiff com resolução de 2400 ppp.

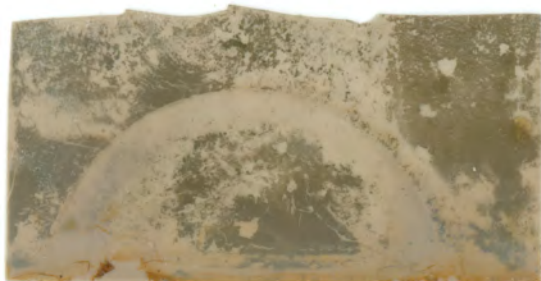
TriX 400 (branco)



Antes do envelhecimento

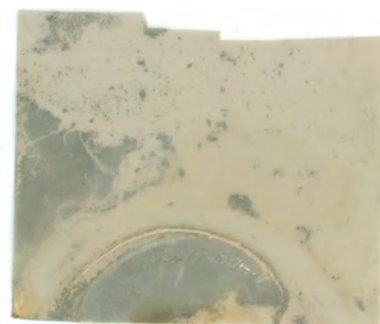
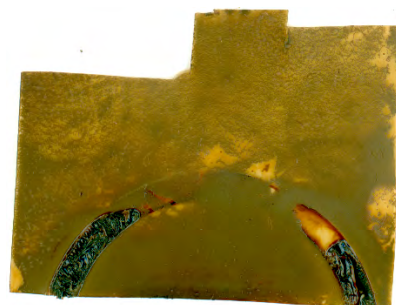
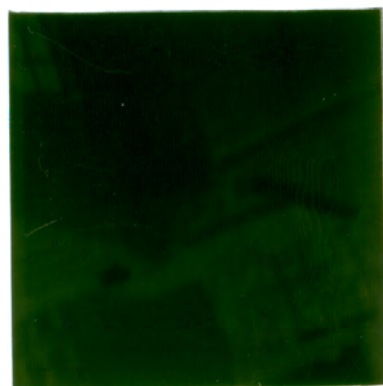


Após 7 meses de envelhecimento



Após o envelhecimento em atmosfera ácida

TriX PAN (branco)



**Aparelho:** Espectrómetro  $\mu$ -FTIR Nicolet Nexus Continuum Spectratech

**Condições de aquisição:** 128 scans, resolução 8, espaçamento de aquisição de  $4\text{cm}^{-1}$ , detector DTGS.

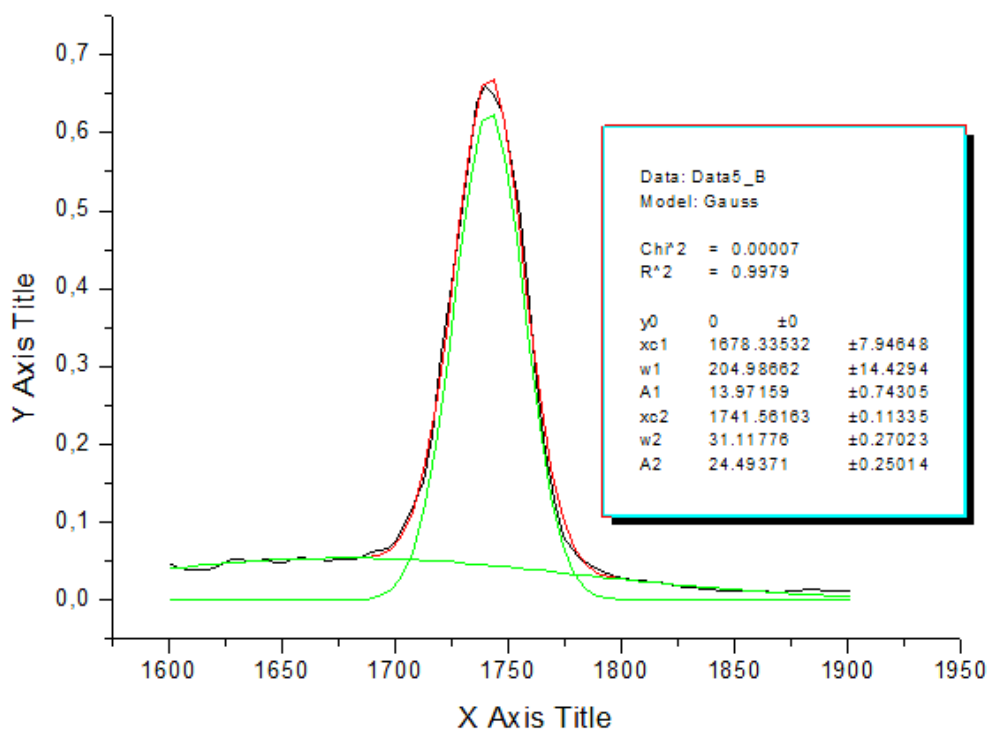
A partir da recta de calibração de Samios *et al.* (determinada por transmitância), em que  $y$  traduz Intensidade da banda OH/Área da banda C=O e  $x$  o grau de substituição, calculou-se o GS das diferentes amostras:

$$y = -3,78x + 11,895$$

À semelhança com este trabalho, a altura da banda OH foi determinada entre os  $3460 \pm 7\text{ cm}^{-1}$  (máximo), e a área do C=O (entre os  $1600$  e  $1900\text{ cm}^{-1}$ ) foi obtida através do software Origin, aplicando-se curvas gaussianas.

No caso das amostras do ensaio de envelhecimento, analisadas por FTIR-ATR (reflectância) foi feito um acerto na recta de calibração, traçada a partir de amostras de TriX 400 novo e envelhecido 7 meses (GS determinado em célula de diamante, fazendo-se posteriormente a extrapolação para ATR, a partir da razão OH/C=O dos espectros obtidos em ATR), de modo a corrigir a distorção característica dos espectros de reflectância relativamente aos espectros de transmitância:

$$y = -3,055x + 9,5275$$



**Figura XIII.1** – Exemplo do cálculo de um pico de C=O em Origin, através da aplicação de 2 curvas gaussianas, para aplicação da fórmula traçada por Samios *et al.*, e determinação do GS.

**Tabela XIII.1** – GS calculado a partir dos espectros FTIR para os negativos TriXPan e TriX400, ao longo dos 7 meses de envelhecimento. O valor apresentado é o resultado da média dos 3 negativos (triplicação de amostras), ou 2 negativos a partir do 6º mês (depois de uma amostra de cada tipo de tratamento ser colocada no ensaio do pH), com os mesmos tratamentos.

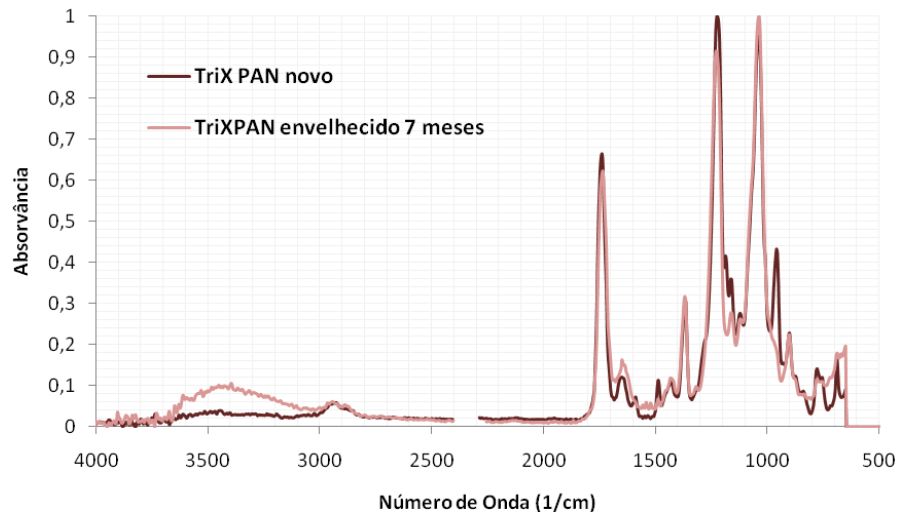
Negativos TriX (média)	GS													
	Antes do ensaio		1º Mês		2º Mês		3º Mês		4, 75º Mês		6º Mês		7º Mês	
	Pan	400	Pan	400	Pan	400	Pan	400	Pan	400	Pan	400	Pan	400
Branco	<b>2,92</b>	<b>2,84</b>	<b>2,91</b> ±0,01	<b>2,81</b> ±0	<b>2,88</b> ±0,04	<b>2,79</b> ±0	<b>2,81</b> ±0,06	<b>2,76</b> ±0,02	<b>2,67</b> ±0,09	<b>2,74</b> ±0,04	<b>2,48</b> ±0,03	<b>2,63</b> ±0,01	<b>2,39</b> ±0	<b>2,46</b> ±0,04
Disp. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 0	-	-	<b>2,90</b> ±0,02	<b>2,83</b> ±0,01	<b>2,87</b> ±0,02	<b>2,81</b> ±0,01	<b>2,84</b> ±0,03	<b>2,77</b> ±0,02	<b>2,79</b> ±0,01	<b>2,75</b> ±0,03	<b>2,68</b> ±0,10	<b>2,71</b> ±0,02	<b>2,52</b> ±0,10	<b>2,47</b> ±0,03
Imer. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 0	-	-	<b>2,89</b> ±0,01	<b>2,82</b> ±0,01	<b>2,87</b> ±0,03	<b>2,80</b> ±0,01	<b>2,80</b> ±0,03	<b>2,76</b> ±0,04	<b>2,74</b> ±0,02	<b>2,75</b> ±0,02	<b>2,69</b> ±0,09	<b>2,74</b> ±0,03	<b>2,40</b> ±0,08	<b>2,60</b> ±0,09
Disp. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,82</b> ±0,03	<b>2,78</b> ±0,04	<b>2,79</b> ±0,02	<b>2,76</b> ±0,01	<b>2,67</b> ±0,01	<b>2,58</b> ±0,10	<b>2,64</b> ±0,01	<b>2,49</b> ±0,09
Imer. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,82</b> ±0,02	<b>2,76</b> ±0,02	<b>2,79</b> ±0,02	<b>2,74</b> ±0,04	<b>2,62</b> ±0,03	<b>2,67</b> ±0,06	<b>2,37</b> ±0,04	<b>2,61</b> ±0,06
Pano hum. mês 1	-	-	-	-	<b>2,91</b> ±0,01	<b>2,82</b> ±0,01	<b>2,82</b> ±0,03	<b>2,78</b> ±0,04	<b>2,74</b> ±0,07	<b>2,73</b> ±0,03	<b>2,71</b> ±0,07	<b>2,62</b> ±0,09	<b>2,63</b> ±0,03	<b>2,48</b> ±0,09
Imer. H <sub>2</sub> O mês 1	-	-	-	-	<b>2,87</b> ±0,06	<b>2,84</b> ±0,03	<b>2,82</b> ±0,02	<b>2,79</b> ±0,03	<b>2,79</b> ±0,01	<b>2,75</b> ±0,02	<b>2,73</b> ±0,04	<b>2,68</b> ±0,01	<b>2,56</b> ±0,09	<b>2,61</b> ±0,04
NaCH <sub>3</sub> COO 0,5M mês 1	-	-	-	-	<b>2,85</b> ±0,03	<b>2,82</b> ±0,02	<b>2,80</b> ±0,04	<b>2,78</b> ±0,01	<b>2,80</b> ±0,04	<b>2,75</b> ±0,01	<b>2,71</b> ±0,05	<b>2,71</b> ±0,01	<b>2,65</b> ±0,01	<b>2,63</b> ±0,04
NaCH <sub>3</sub> COO 0,1M mês 1	-	-	-	-	<b>2,86</b> ±0,08	<b>2,85</b> ±0,04	<b>2,79</b> ±0,07	<b>2,80</b> ±0,05	<b>2,75</b> ±0,08	<b>2,75</b> ±0,04	<b>2,63</b> ±0,03	<b>2,62</b> ±0,05	<b>2,40</b> ±0,08	<b>2,61</b> ±0,05
NH <sub>3</sub> (1h) mês 1	-	-	-	-	<b>2,90</b> ±0,02	<b>2,83</b> ±0,01	<b>2,84</b> ±0,02	<b>2,79</b> ±0,01	<b>2,76</b> ±0,03	<b>2,77</b> ±0,01	<b>2,75</b> ±0,06	<b>2,62</b> ±0,09	<b>2,57</b> ±0,09	<b>2,57</b> ±0,09
NH <sub>3</sub> (3h) mês 1	-	-	-	-	<b>2,89</b> ±0	<b>2,82</b> ±0,01	<b>2,84</b> ±0,02	<b>2,74</b> ±0,08	<b>2,82</b> ±0,03	<b>2,74</b> ±0,07	<b>2,67</b> ±0	<b>2,67</b> ±0,07	<b>2,64</b> ±0,03	<b>2,58</b> ±0,06
Pano hum. mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,86</b> ±0,04	<b>2,77</b> ±0,06	<b>2,80</b> ±0,04	<b>2,69</b> ±0,05	<b>2,65</b> ±0,02	<b>2,55</b> ±0,01	<b>2,56</b> ±0,08	<b>2,53</b> ±0,06
Imer. H <sub>2</sub> O mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,79</b> ±0,03	<b>2,80</b> ±0,01	<b>2,70</b> ±0,08	<b>2,72</b> ±0,09	<b>2,66</b> ±0,02	<b>2,62</b> ±0,09	<b>2,35</b> ±0,03	<b>2,46</b> ±0,04
NaCH <sub>3</sub> COO 0,5M mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,86</b> ±0,04	<b>2,79</b> ±0,04	<b>2,82</b> ±0,04	<b>2,71</b> ±0,09	<b>2,72</b> ±0,08	<b>2,56</b> ±0,04	<b>2,68</b> ±0,05	<b>2,27</b> ±0,07
NaCH <sub>3</sub> COO 0,1M mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,87</b> ±0,02	<b>2,81</b> ±0,01	<b>2,66</b> ±0,07	<b>2,78</b> ±0,02	<b>2,58</b> ±0,09	<b>2,70</b> ±0,09	<b>2,33</b> ±0,09	<b>2,56</b> ±0,07
NH <sub>3</sub> (1h) mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,87</b> ±0,01	<b>2,81</b> ±0,01	<b>2,85</b> ±0,08	<b>2,79</b> ±0,01	<b>2,80</b> ±0	<b>2,68</b> ±0,09	<b>2,51</b> ±0,01	<b>2,51</b> ±0,03
NH <sub>3</sub> (3h) mês 2	-	-	-	-	-	-	<b>2,84</b> ±0,05	<b>2,82</b> ±0,01	<b>2,80</b> ±0,04	<b>2,73</b> ±0,09	<b>2,69</b> ±0	<b>2,63</b> ±0,09	<b>2,57</b> ±0,01	<b>2,45</b> ±0,03

**Tabela XIII.2** – GS calculado a partir dos espectros FTIR para os filmes TAC, ao longo dos 6 meses de envelhecimento. O valor apresentado é o resultado da média dos 3 negativos (triplicação de amostras), ou 2 negativos a partir do 5º mês (depois de uma amostra de cada tipo de tratamento ser colocada no ensaio do pH), com os mesmos tratamentos.

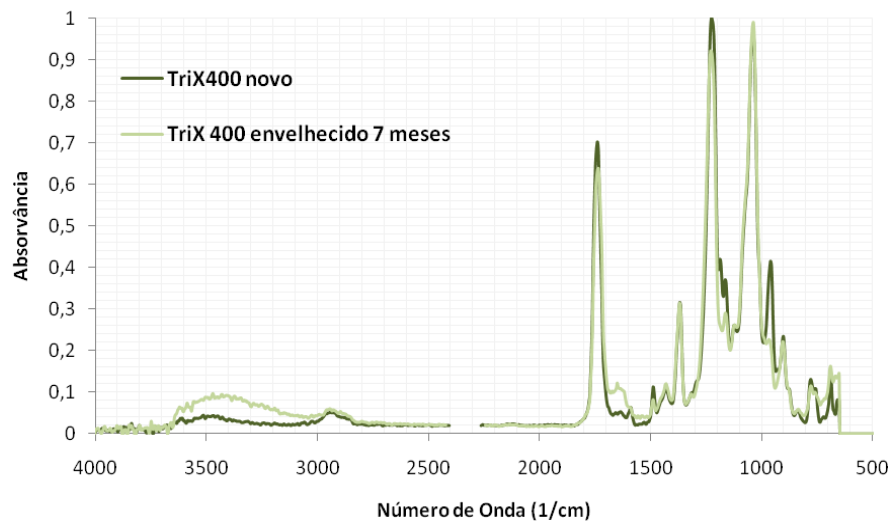
Filmes TAC (média)	GS					
	Antes do ensaio	1º Mês	2º Mês	3,75º Mês	5º Mês	6º Mês
Branco	2,89	2,88 ±0,01	2,86 ±0,01	2,84 ±0,03	2,74 ±0,09	2,69 ±0,09

**Tabela XIII.3** – GS calculado a partir dos espectros FTIR para os negativos TriXPan, TriX400 e filmes TAC, em atmosfera ácida, ao longo dos dois últimos meses de envelhecimento.

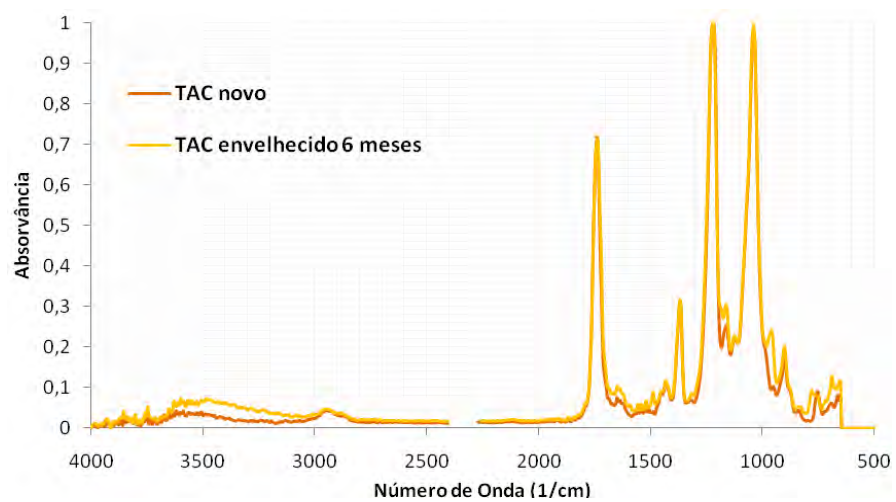
Negativos TriX PAN	GS		Negativos TriX 400	GS		Filmes TAC	GS	
	6º Mês	7º Mês		6º Mês	7º Mês		5º Mês	6º Mês
Branco	2,71	2,59	Branco	2,47	2,32	Branco	2,83	2,52
Disp. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 0	2,76	2,57	Disp. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 0	2,73	2,05			
Imer. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 0	2,55	2,56	Imer. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 0	2,64	2,40			
Disp. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 2	2,76	2,37	Disp. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 2	2,71	2,51			
Imer. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 2	2,80	2,36	Imer. Ca(OH) <sub>2</sub> mês 2	2,67	2,29			
Pano húmido mês 1	2,83	2,48	Pano húmido mês 1	2,57	2,41			
Imer. H <sub>2</sub> O mês 1	2,78	2,70	Imer. H <sub>2</sub> O mês 1	2,53	1,74			
NaCH <sub>3</sub> COO 0,5M mês 1	2,66	2,60	NaCH <sub>3</sub> COO 0,5M mês 1	2,49	2,18			
NaCH <sub>3</sub> COO 0,1M mês 1	2,68	2,31	NaCH <sub>3</sub> COO 0,1M mês 1	2,61	1,84			
NH <sub>3</sub> (1h) mês 1	2,56	2,55	NH <sub>3</sub> (1h) mês 1	2,70	1,50			
NH <sub>3</sub> (3h) mês 1	2,25	2,10	NH <sub>3</sub> (3h) mês 1	2,51	1,65			
Pano húm. mês 2	2,59	2,40	Pano hum. mês 2	2,68	2,30			
Imer. H <sub>2</sub> O mês 2	2,48	2,28	Imer. H <sub>2</sub> O mês 2	2,57	2,55			
NaCH <sub>3</sub> COO 0,5M mês 2	2,78	2,48	NaCH <sub>3</sub> COO 0,5M mês 2	2,49	2,00			
NaCH <sub>3</sub> COO 0,1M mês 2	2,27	1,32	NaCH <sub>3</sub> COO 0,1M mês 2	2,07	1,11			
NH <sub>3</sub> (1h) mês 2	2,82	2,66	NH <sub>3</sub> (1h) mês 2	2,51	2,07			
NH <sub>3</sub> (3h) mês 2	2,78	2,65	NH <sub>3</sub> (3h) mês 2	2,31	1,97			



**Figura XIII.2** – Espectros FTIR-ATR das amostras TriX PAN no início de no fim do ensaio.



**Figura XIII.3** – Espectros FTIR-ATR das amostras TriX 400 no início de no final do ensaio.



**Figura XIII.4** – Espectros FTIR-ATR das amostras TAC no início de no fim do ensaio.

### Aparelho e Condições:

- Viscosímetro capilar de Ubbelohde 1C em banho termostaticado a  $25 \pm 1$  °C.

**Procedimento:** Os diferentes tipos de polímero (TriX PAN, TriX 400 e filme de triacetato de celulose manufacturado) foram inicialmente dissolvidos em 25 ml de acetona (solvente utilizado para o escoamento). Foi então medido o tempo de escoamento de 10 ml da solução preparada. De seguida, adicionaram-se sucessivamente pequenas porções de acetona (1 ou 2 ml), de modo a dissolver o polímero, anotando-se igualmente o seu tempo de escoamento no viscosímetro. Os tempos medidos serviram para calcular a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  a partir da **equação de Huggins**,  $\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c$ , sendo que a representação gráfica de valores  $\eta_{sp}/c$  em função de  $c$ , relativos a soluções de polímero com diferentes concentrações é linear sendo a extrapolação para  $c=0$  o valor de  $[\eta]$ , e a massa molecular média ( $M_v$ ) dos diferentes polímeros através da equação da **equação de Mark-Houwink-Sakurada**:  $[\eta] = K M_v^a$ .

**Constantes de Mark-Houwink-Sakurada para o triacetato de celulose em acetona, a 25°C (Polymer Handbook):**

$$a = 0,725 \text{ e } K = 0,0289$$

### XIV. 1. Cálculo da Massa Molecular do Filme de Triacetato de Celulose Manufacturado

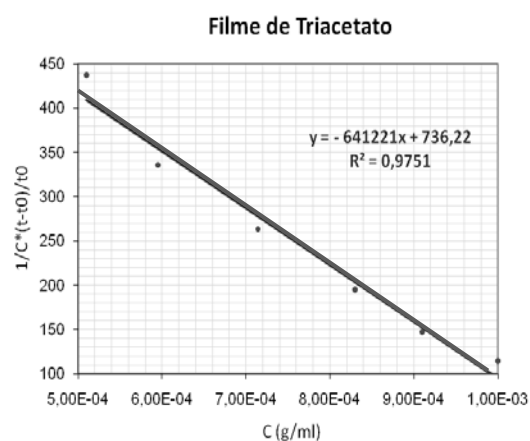
**Tabela XIV.1** – Tabela de tempos de escoamento do filme de CTA manufacturado (novo) a diferentes concentrações e do

Tempo de escoamento (seg)						
Acetona	CTA	CTA+1	CTA+2	CTA+4	CTA+6	CTA+8
16,61	20,33	19,95	19,72	19,29	18,89	18,57
16,64	20,33	19,92	19,73	19,33	18,82	18,48
16,64	20,32	19,95	19,72	19,33	18,83	18,48
16,60	20,33	19,94	19,73	19,31	18,87	18,52
16,61	20,32	19,96	19,78	19,30	18,86	18,52
16,61	20,32	19,92	19,79	19,30	18,80	18,57
16,62	20,325	19,94	19,75	19,31	18,85	18,52

**Tabela XIV.2** – Associação da concentração do filme de CTA e  $t$  de escoamento do polímero, de forma a determinar a viscosidade específica ( $\eta_{sp}=(t-t_0)/t_0$ ) e a equação de Huggins ( $1/C*(t-t_0)/t_0=[\eta]$ ,  $c=0$ ), fórmulas necessárias para o cálculo da  $M_v$ .

C	1/C	t <sub>0</sub> (seg)	T (seg)	(t-t <sub>0</sub> )/t <sub>0</sub> (seg)	1/C*(t-t <sub>0</sub> )/t <sub>0</sub> (seg)
1,00E-03	1000	16,62	18,52	0,11	114,63
0,00091	1098,90	16,62	18,85	0,13	147,27
0,00083	1204,82	16,62	19,31	0,16	195,17
0,00071	1400,56	16,62	19,75	0,18	263,54
0,00059	1680,67	16,62	19,94	0,19	335,97
0,00051	1960,78	16,62	20,33	0,22	437,39

### Antes do Envelhecimento



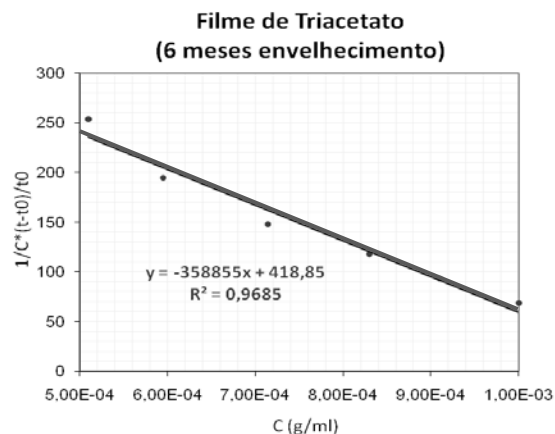
**Figura XIV.1** – Recta traçada a partir da equação de Huggins para diferentes concentrações do filme de triacetato de celulose novo, manufacturado em acetona (tabela XIII.1). A equação da recta permite determinar a equação de Mark-Houwink Sakurada, sendo o  $[\eta]$  definido na ordenada na origem.

$$M_v (\text{Filme de TAC}) = 1195068$$

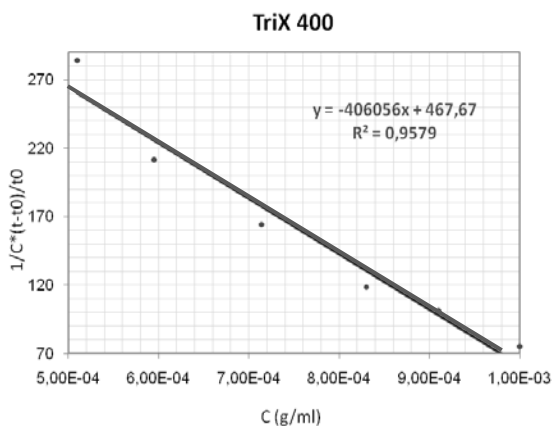
### Depois de 6 meses de Envelhecimento

Figura XIV.2 – Recta traçada a partir da equação de Huggins para diferentes concentrações do filme de triacetato de celulose envelhecido 6 meses, permitindo obter o seguinte grau de polimerização através da equação de Mark-Houwink Sakurada:

$$Mv (\text{TriX 400}) = 548949$$



### XIV. 2. Cálculo da Massa Molecular do Negativo TriX 400



### Antes do Envelhecimento

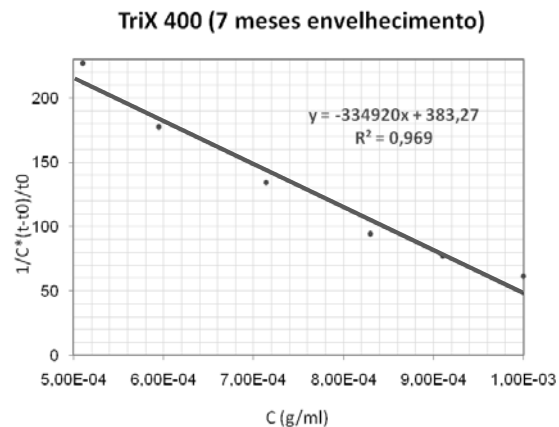
Figura XIV.3 – Recta traçada a partir da equação de Huggins para diferentes concentrações do filme de TriX 400 novo, permitindo obter o seguinte grau de polimerização pela equação de Mark-Houwink Sakurada:

$$Mv (\text{TriX 400}) = 639109$$

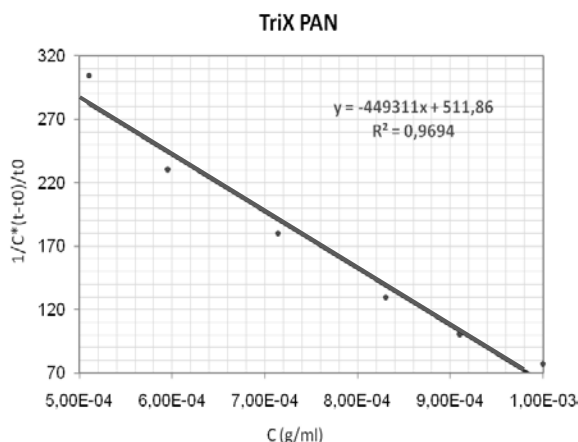
### Depois de 7 meses de Envelhecimento

Figura XIV.4 – Recta traçada a partir da equação de Huggins para diferentes concentrações do filme de TriX 400 após o envelhecimento, permitindo obter o seguinte grau de polimerização pela aplicação da equação de Mark-Houwink Sakurada:

$$Mv (\text{TriX 400}) = 485685$$



### XIV. 3. Cálculo da Massa Molecular do Negativo TriX PAN



Antes do Envelhecimento

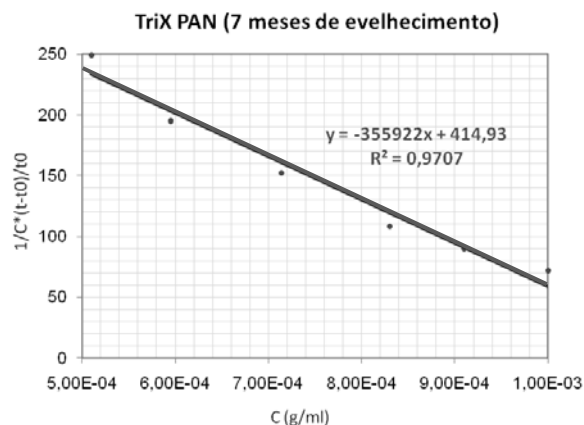
Figura XIV.5 – Recta traçada a partir da equação de Huggins para diferentes concentrações do filme de TriX PAN antes do envelhecimento, permitindo obter o seguinte grau de polimerização através da equação de Mark-Houwink Sakurada:

$$M_v (\text{TriX PAN}) = 723869$$

Depois de 7 meses de Envelhecimento

Figura XIV.6 – Recta traçada a partir da equação de Huggins para diferentes concentrações do filme TriX PAN no final do ensaio, permitindo obter o seguinte grau de polimerização através da equação de Mark-Houwink Sakurada:

$$M_v (\text{TriX PAN}) = 541875$$



Cálculo do valor de  $M_v$  teórico esperado após o envelhecimento (tendo em conta o GS):

#### TriX PAN

**Novo:**  $(C_6O_4H_7) + (C_2OH_3)_{2,92} + H_{0,8} \rightarrow$  Peso molecular por unidade de anidroglicose: 268,89

**Envelhecido:**  $(C_6O_4H_7) + (C_2OH_3)_{2,39} + H_{0,61} \rightarrow$  Peso molecular por unidade de anidroglicose: 246,08

**GP:**  $723869/268,89 = 2692,06$

**$M_v$  esperado:**  $2692,06 \times 246,08 = 662463$

#### TriX 400

**Novo:**  $(C_6O_4H_7) + (C_2OH_3)_{2,84} + H_{0,16} \rightarrow$  Peso molecular por unidade de anidroglicose: 265,53

**Envelhecido:**  $(C_6O_4H_7) + (C_2OH_3)_{2,46} + H_{0,54} \rightarrow$  Peso molecular por unidade de anidroglicose: 249,56

**GP:**  $639109/265,53 = 2406,92$

**$M_v$  esperado:**  $2406,92 \times 249,56 = 600671$

#### TAC

**Novo:**  $(C_6O_4H_7) + (C_2OH_3)_{2,89} + H_{0,11} \rightarrow$  Peso molecular por unidade de anidroglicose: 267,63

**Envelhecido:**  $(C_6O_4H_7) + (C_2OH_3)_{2,69} + H_{0,31} \rightarrow$  Peso molecular por unidade de anidroglicose: 259,22

**GP:**  $1195068/267,63 = 4465,37$

**$M_v$  esperado:**  $4465,37 \times 259,22 = 1157514$

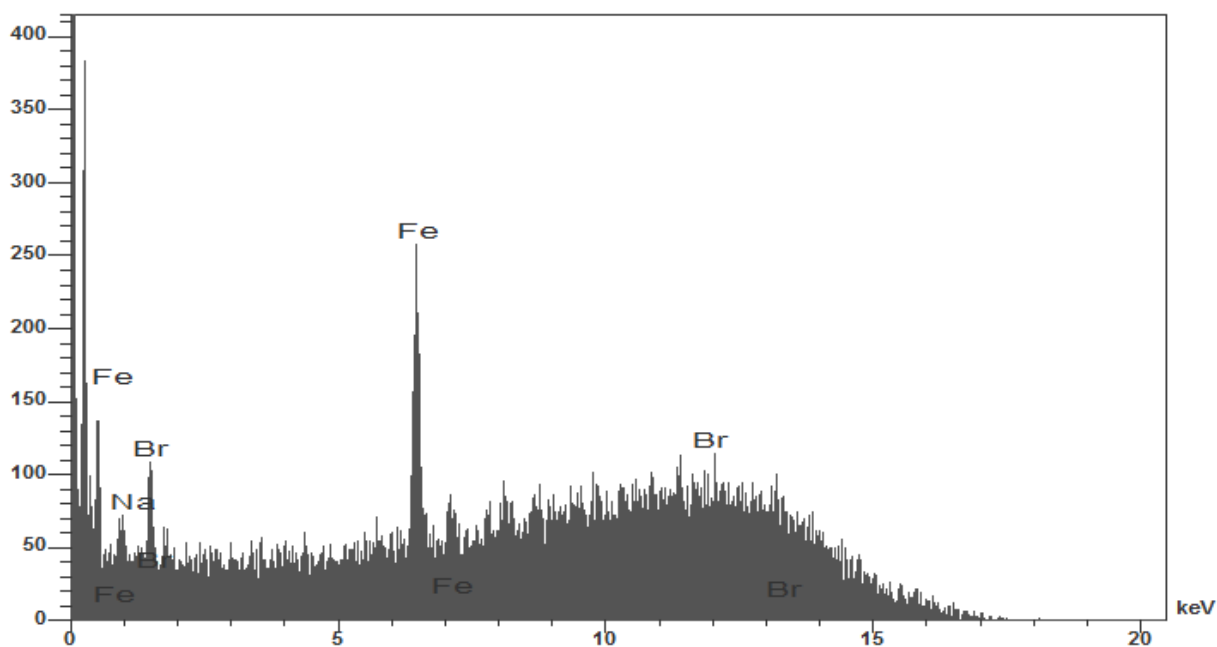
## Anexo XV – Microscopia Electrónica (SEM)

### Aparelho:

- Microscópio Electrónico de Varrimento JEOL JSM-T330 A

Condições de aquisição: 20,0 kV de aceleração, feixe 6000 nA num ângulo de 40°, magnificação 100, tempo de aquisição 200 s num espaçamento de 20 keV, canais Nb de 2048, canal eV, janela PleXus com 0,30 µm, detector Al. Não foi usado revestimento depois de verificar melhores resultados na micro-análise elementar com esta variante.

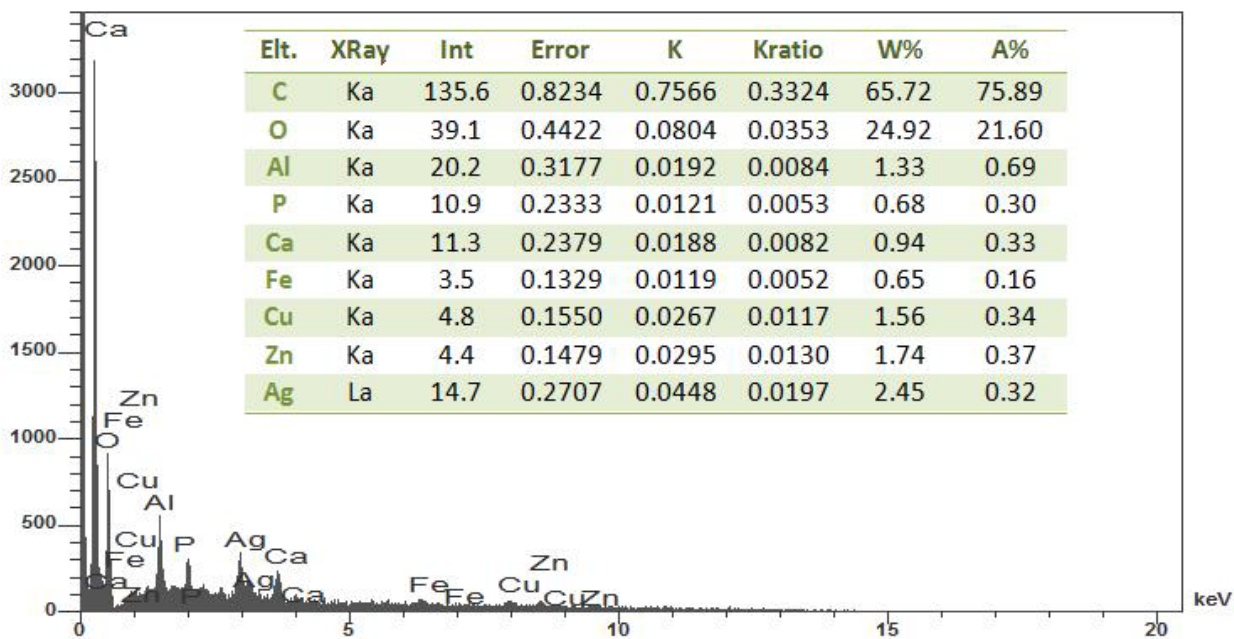
### TriX PAN



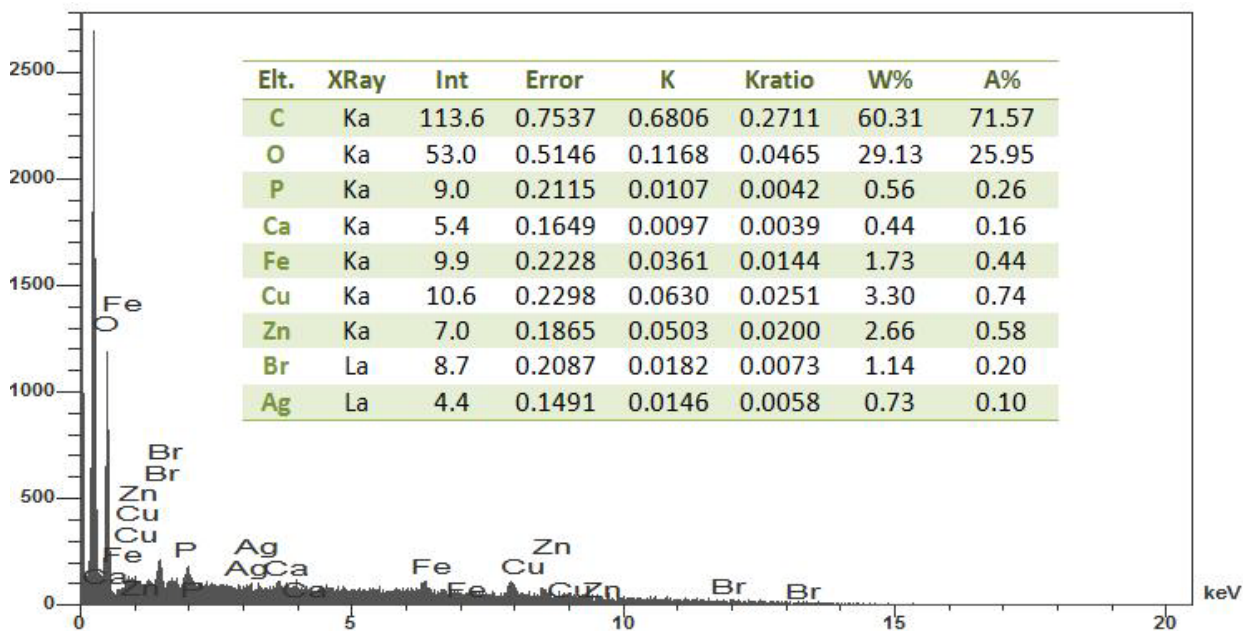
**Figura XV.1** – Análise elementar obtida pela rede de difracção de raio-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX PAN novo, revelado, sem qualquer tratamento (lado do suporte).

**Tabela XV.1** – Tabela com os elementos obtidos na análise elementar obtida pela rede de difracção de raios-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX PAN novo, revelado, sem qualquer tratamento (lado do suporte).

Elet.	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	Formula
C	Ka	20.4	0.3190	0.6332	0.0728	18.51	24.13	CO <sub>3</sub>
O						76.05	74.40	
Fe	Ka	17.8	0.2982	0.3356	0.0386	4.82	1.35	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Br	La	2.9	0.1199	0.0312	0.0036	0.62	0.12	Br



**Figura XV.2 e Tabela XV.2** – Análise elementar (e respectiva tabela com os elementos relevantes quantificados) obtida pela rede de difração de raios-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX PAN 14 revelado, envelhecido 4 ½ meses e tratado com nanopartículas por imersão (lado do suporte).



**Figura XV.3 e Tabela XV.3** – Análise elementar (e respectiva tabela com os elementos relevantes quantificados) obtida pela rede de difração de raios-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX PAN 4 revelado, envelhecido 4 meses ½ e tratado com nanopartículas por dispersão (lado do suporte).

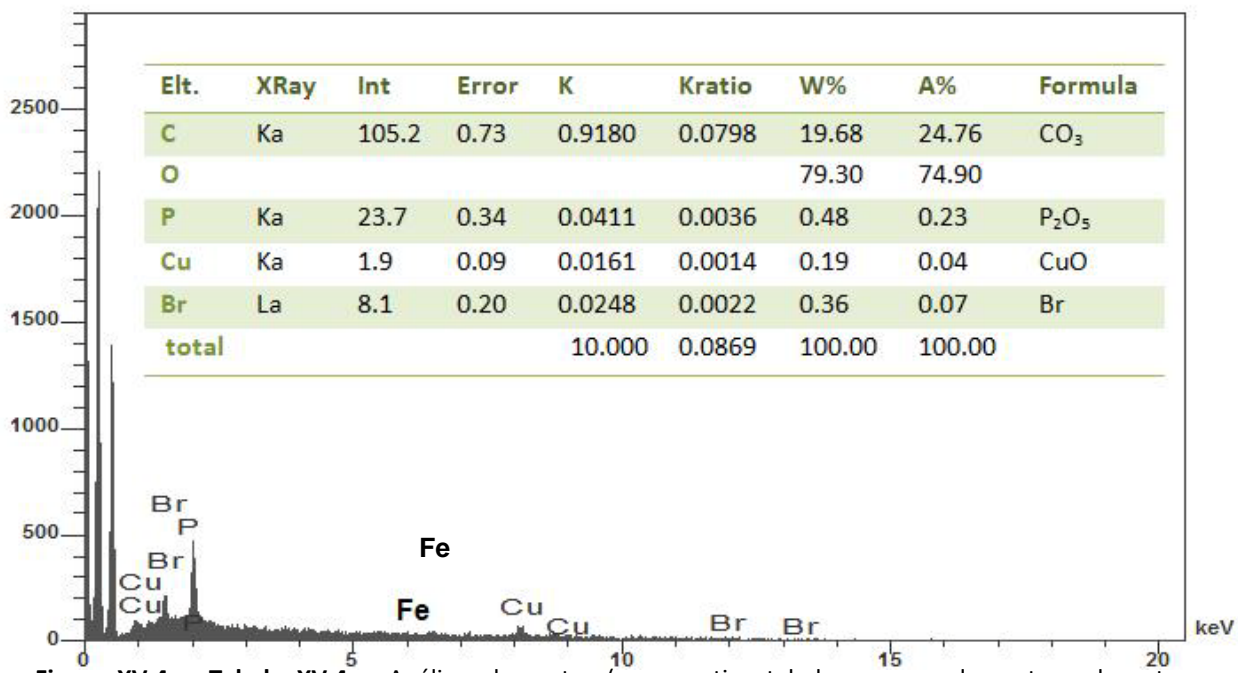


Figura XV.4 e Tabela XV.4 – Análise elementar (e respectiva tabela com os elementos relevantes quantificados) obtida pela rede de difracção de raios-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX 400 virgem, sem tratamento (lado do suporte).

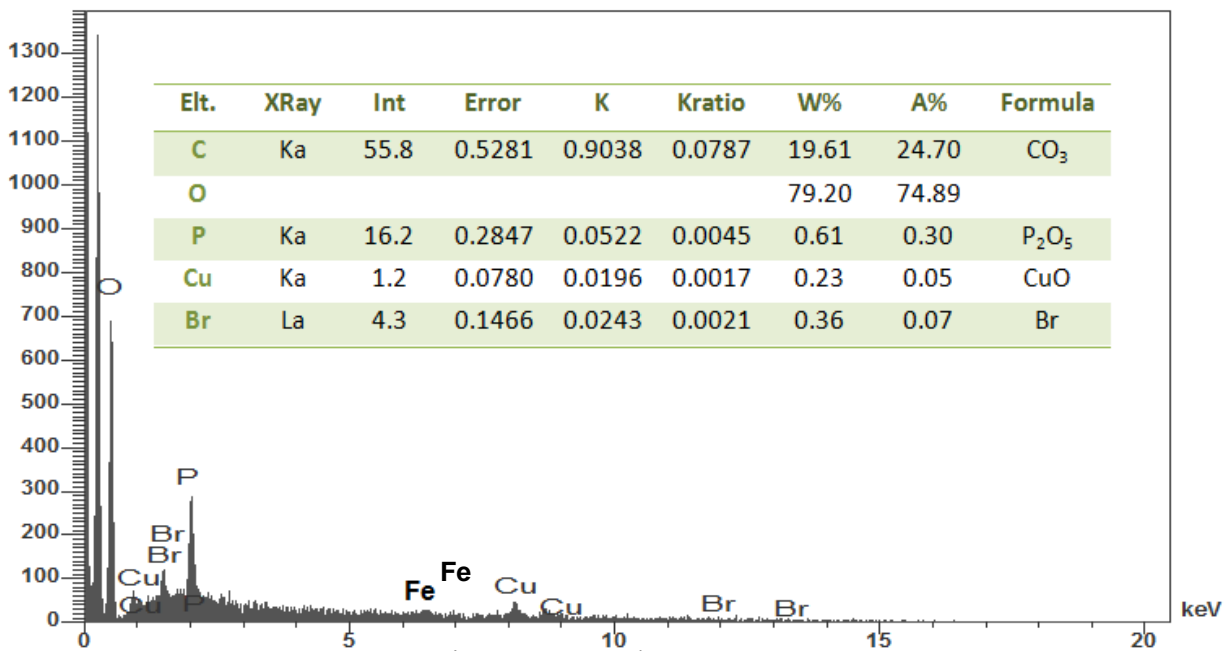
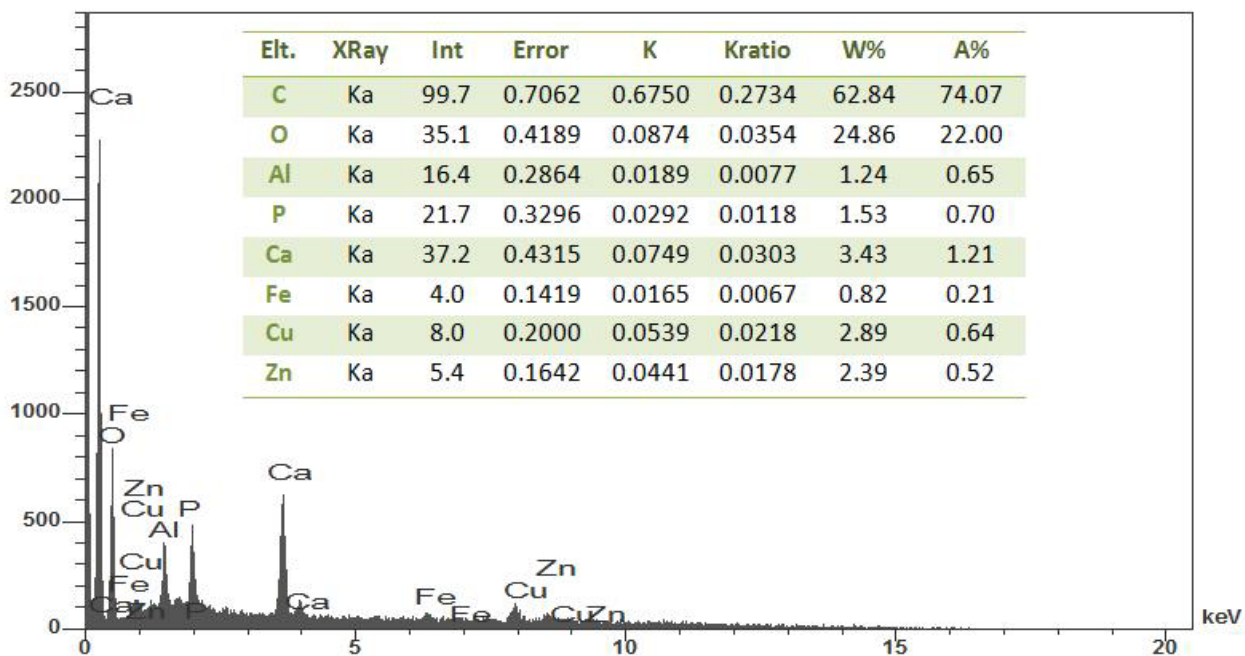
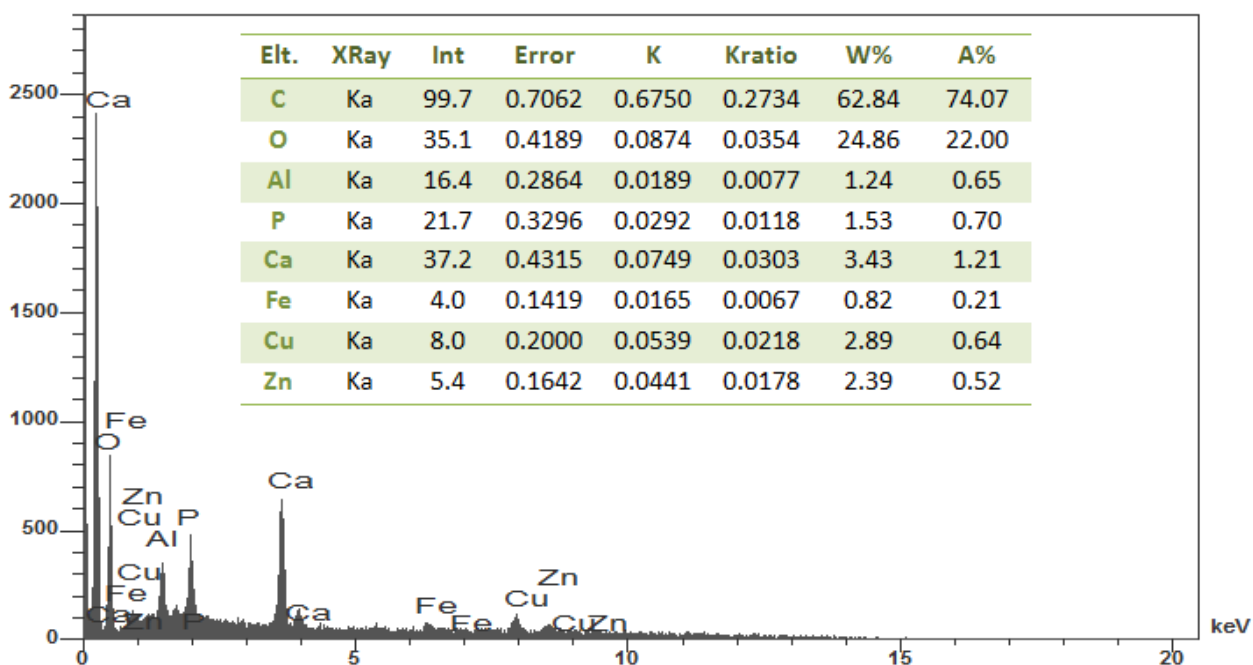


Figura XV.5 e Tabela XV.5 – Análise elementar (e respectiva tabela com os elementos relevantes quantificados) obtida pela rede de difracção de raios-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX 400 revelado, novo, sem tratamento (lado do suporte).



**Figura XV.6 e Tabela XV.6** – Análise elemental (e respectiva tabela com os elementos relevantes quantificados) obtida pela rede de difracção de raios-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX 400 13, revelado e envelhecido 4 ½ meses, tratado com nanopartículas por imersão (lado do suporte).



**Figura XV.7 e Tabela XV.7** – Análise elemental (e respectiva tabela com os elementos relevantes quantificados) obtida pela rede de difracção de raios-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX 400 13, revelado e envelhecido, tratado com nanopartículas por imersão (lado do suporte). Análise pontual a um depósito branco.

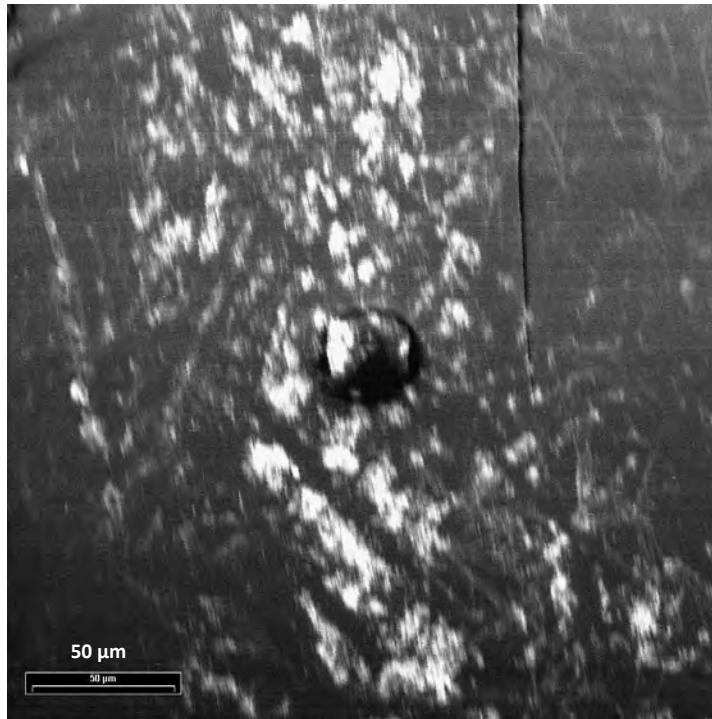


Figura XV.8 – Fotografia recolhida por SEM à amostra do negativo TriX 400 13 tratado com nanopartículas por imersão. Depósito Branco.

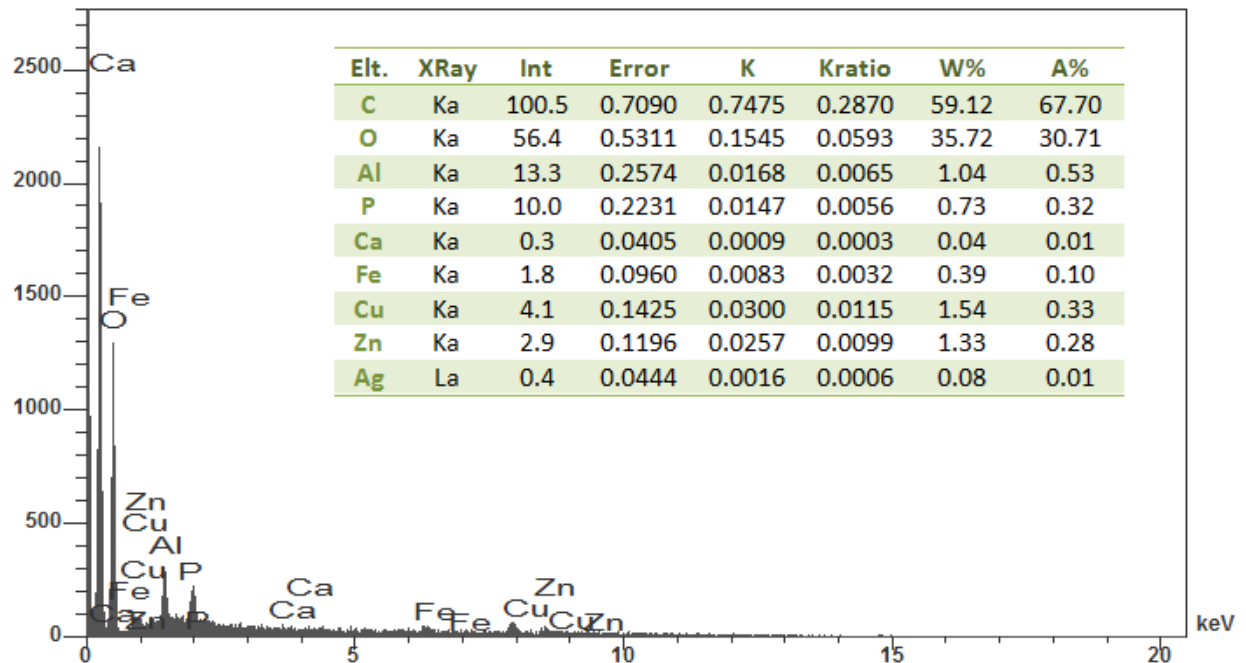


Figura XV.9 e Tabela XV.8 – Análise elementar (e respectiva tabela com os elementos relevantes quantificados) obtida pela rede de difracção de raio-X do microscópio electrónico, para uma amostra TriX 400 6, revelado e envelhecido, tratado com nanopartículas por dispersão (lado do suporte).

## Anexo XVI – Micro Fluorescência de raio-X ( $\mu$ -XRF)

### Aparelho:

- Espectômetro ArTAX Pro-XRF portátil, Intax.

Condições de aquisição: ânodo de molibdênio (17,48 keV), detector de silício/lítio, atmosfera de ar, 40 kV de diferença de potencial, e potência máxima de 50 kV, intensidade ajustada à quantidade de raio X emitida (0,6 mA), área pontual do laser  $\pm 70 \mu\text{m}$  (Micro-XRF), 120 segundos de aquisição.

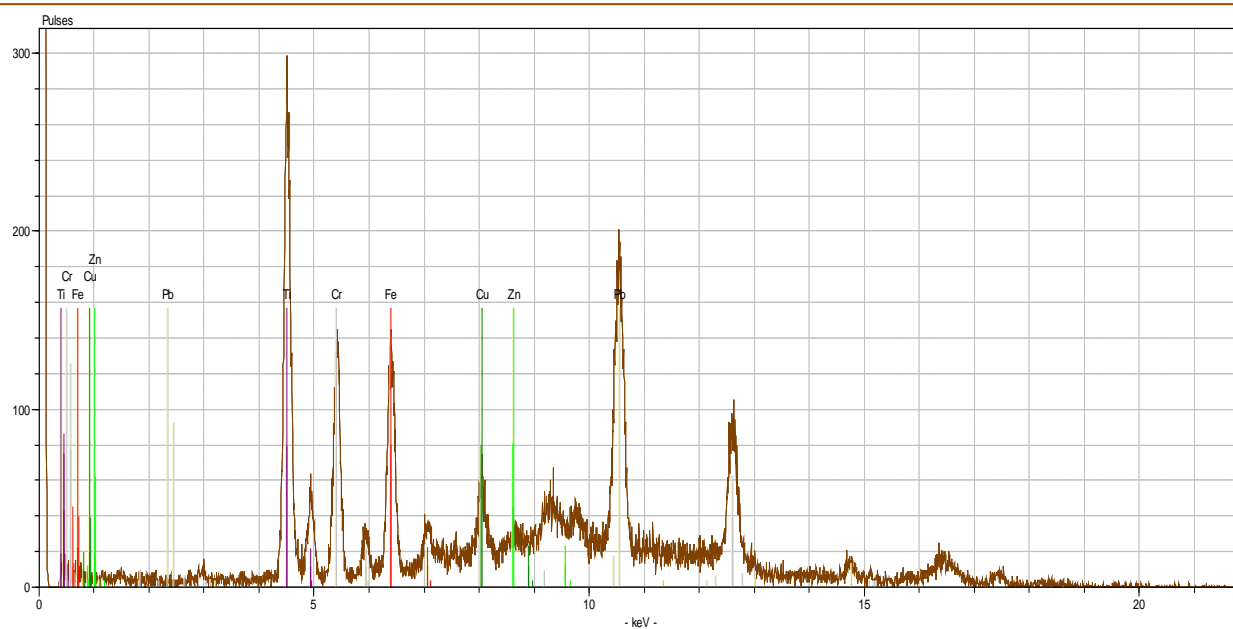


Figura XVI.1 – Espectros de  $\mu$ -XRF da embalagem (interior) dos negativos TriX Pan.

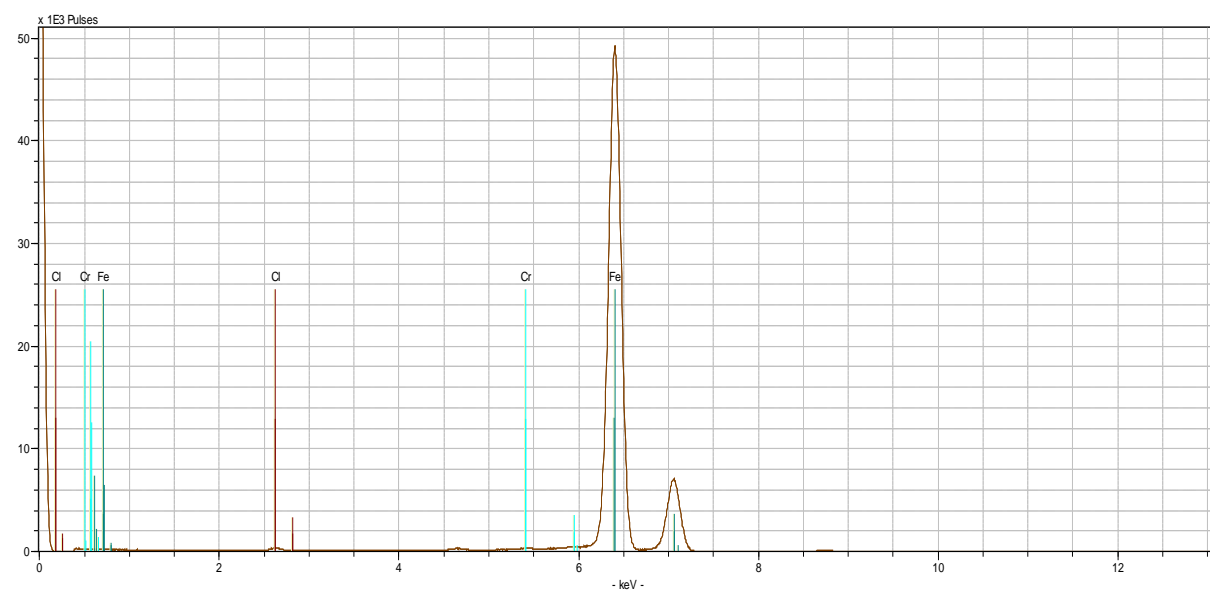


Figura XVI.2 – Espectros de  $\mu$ -XRF do rolo (interior) dos negativos TriX 400.