



Andreia Sofia Alves Mendes

Licenciada em Conservação e Restauro

Estudo para a estabilização de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientadora: Doutora Márcia Vilarigues, Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadoras: Élia Roldão, Doutoranda, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Doutora Ana Cannas, Diretora do Arquivo Histórico Ultramarino, Instituto de Investigação Científica Tropical.

Júri:

Presidente: Doutora Maria João Melo

Arguente: Doutor Jorge Parola

Vogal: Doutora Márcia Vilarigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Junho de 2015

Estudo para a estabilização de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro
Copyright © Andreia Sofia Aves Mendes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora Doutora Márcia Vilarigues, por ter aceitado rapidamente embarcar comigo neste projeto, pelo apoio, orientação e confiança depositados no meu trabalho.

À minha co-orientadora, Professora Élia Roldão agradeço toda a preocupação e sugestões dadas ainda antes do início deste projeto, e todo o apoio, orientação e conhecimentos transmitidos ao longo deste processo. Quero-lhe agradecer também a partilha do fascínio e valorização sobre a preservação e investigação de fotografia, sensações que revigoraram em mim com as suas aulas de Diagnóstico e Conservação de Fotografia.

À minha co-orientadora, Doutora Ana Cannas, agradeço toda a disponibilidade de acesso à área de Conservação e Restauro do Arquivo Histórico Ultramarino e aos documentos fotográficos, bem como a oportunidade de estudar e caracterizar parte da coleção IPAD.

Agradeço também ao Departamento de Ciência dos materiais da FCT-UNL, particularmente ao Professor João Paul Borges e ao Doutorando Carlos João, por me permitirem realizar os testes de tração.

Gostaria também de agradecer à Doutora Ana Ramos por toda a disponibilidade, simpatia e conhecimentos que teve a amabilidade de partilhar comigo. Tal como às doutorandas do VICARTE, por toda a disponibilidade que sempre demonstraram, nomeadamente à Mathilda Larson, pelo apoio na caracterização das peças.

Às Professoras Catarina Mateus, Laura Moura e Catarina Gonçalves, do Arquivo Histórico Ultramarino, pelos muitos ensinamentos que me transmitiram ao longo do mestrado, por me terem dado a oportunidade de fazer o que gosto, e por me fazerem sempre sentir bem-vinda.

Quem também merece o meu agradecimento são aqueles que pertencem ao Laboratório de Pintura, particularmente a Sara Babo, a Isabel Pombo Cardoso, e a minha Raquel, pelo apoio e disponibilidade sempre demonstradas, e por me terem permitido fazer da sua “casa”, um bocadinho minha também.

À D. Ana Maria, uma figura incontornável do departamento, que está sempre disponível para nos aturar, com simpatia e uma palavra de apoio e compreensão, obrigada.

Um agradecimento especial a três pessoas que gosto muito, e que me fortaleceram e apoiaram durante este mestrado:

À Vanessa, a minha eterna tutora favorita. Obrigada pelas noites e sábados, que sempre renderam mais, por todo o apoio, ânimo, disponibilidade e diversão.

À Raquel, pela cumplicidade e conselhos que partilhámos desde a licenciatura, e pela amizade que criámos no mestrado. Obrigada por tudo, pelos almoços, pelos desabafos, pelas “chapadas” que eu às vezes preciso, pelas parvoíces, pelos risos...

À Tatiana, minha tutora que se tornou amiga, por seres a pessoa que és. Obrigada por tudo, por quebrares tantas teorias, pelos abraços, pelo carinho, pelas mensagens, pelos risos, pelo apoio, pela amizade...

Agradeço aos meus amigos que sempre estiveram presentes para me apoiar e animar nos momentos mais difíceis, e aos meninos de electro, pelo apoio e amizade que demonstraram.

Por fim, gostaria de agradecer aos meus pais, avó e mano, por todos os sacrifícios, e por me terem apoiado e ajudado a percorrer este caminho, em todos os momentos, mesmo quando eu era insuportável. Sem o vosso amor, carinho e compreensão não teria, de todo, conseguido. Espero que se orgulhem sempre da menina.

Resumo

A fotografia teve o importante contributo dos negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro durante o período compreendido entre 1878 e 1925, constituindo grande parte das coleções de arquivos fotográficos.

O impacto das degradações nestas peças históricas repercute-se não só ao nível da preservação da peça mas também dos seus conteúdos. Nos casos em que se realiza uma intervenção de restauro utilizam-se adesivos referenciados para peças em vidro, sem estudos sobre as interações químicas que podem ocorrer entre os materiais.

Tendo presente a fragilidade do material, este estudo tem como objetivo contribuir para a conservação ativa destas espécies fotográficas desenvolvendo um método sustentado por estudos sobre a interação dos adesivos utilizados com os materiais constituintes dos negativos (vidro, sais de prata e gelatina), que permita uma intervenção fundamentada e um maior acesso às peças.

O trabalho iniciou-se com o estudo de quatro adesivos indicados para estabilização destas espécies fotográficas: gelatina (colagénio), Paraloid™ B-72, Hxtal® NYL-1 e Araldite® 2020. Foram preparadas amostras, nas quais se aplicaram adesivos, tendo sido submetidas a ensaios de envelhecimento artificial. Os resultados foram acompanhados através de Microscopia Ótica (MO) e análise molecular por micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR), e foram realizados testes mecânicos de tração.

Em questões de reversibilidade, apenas as uniões com Paraloid™ B-72 mostraram reversibilidade da união, sendo que relativamente à degradação deste adesivo com os diferentes solventes, foi perceptível uma maior alteração do Paraloid™ B-72 com acetona, do que com xileno. No que diz respeito aos restantes adesivos, a gelatina, para além de interferir visualmente com a emulsão, apresenta um poder de adesão muito baixo. Já as resinas epoxídicas, com uma metodologia mais trabalhada poderão apresentar resultados de união satisfatórios. No entanto provocam facilmente excessos sobre a emulsão, danificando-a.

Foi ainda estudada uma coleção pertencente ao Arquivo Histórico Ultramarino-Instituto de Investigação Científica Tropical (AHU-IICT), que apresenta casos com degradação ao nível da emulsão, nomeadamente o destacamento da emulsão, tendo sido realizadas análises elementar e molecular por micro-fluorescência de raios-X dispersiva de energias (μ -EDXRF) e μ -FTIR, respetivamente.

Estudo para a estabilização de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro

Palavras-Chave: Negativos de vidro, Degradação, Adesivos, Gelatina, Paraloid™ B-72, Hxtal® NYL-1, Araldite® 2020, Preservação.

Abstract

Gelatin silver glass plate negatives had an important contribution for photography during the period between 1878 and 1925, constituting largely photography archives collections.

The impact of degradation in these historical pieces are not only in the preservation of the piece but also in its contents. When it performs a restore action are used adhesives referred for glass pieces, without studies on the chemical interactions that may occur between the materials.

Considering the fragility of the material, this study aims to contribute to the active preservation of these photographic species, developing a sustainable method for studies of the interaction between the adhesives and its constituent materials.

The work began with the study of four adhesives referred in technical literature of conservation and restoration as adequate for the stabilization of these photographic species: gelatine (collagen), Paraloid™ B-72, Hxtal® NYL-1 and Araldite® 2020. Samples of glass plate negatives were prepared, in which the adhesives were applied, and subjected to artificial aging tests.

The samples of this experiment were followed with optical microscopy (OM), and micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (μ -FTIR) for molecular analysis. Additionally, mechanical tests were performed in order to evaluate the efficacy of the adhesives.

Only the unions with Paraloid™ B-72 showed reversibility. As regards to the degradation of this adhesive with different solvents was noticeable a major alteration of Paraloid™ B-72 with acetone, than with xylene. As regards the others adhesives, the gelatin, gets a visually interference with the emulsion and it has a very low bonding strength. The epoxy resin, with more studies, may produce satisfactory union results. However easily cause excess over the emulsion, damaging it.

A collection of glass plate negatives belonging to the Arquivo Histórico Ultramarino-Instituto de Investigação Científica Tropical (AHU-IICT) was also studied. This collection presents cases of degradation on the emulsion (including its detachment). For its study elemental and molecular analysis were performed by micro Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (μ -EDXRF) and FTIR- μ , respectively.

Keywords: Glass plate negatives, Degradation, Adhesives, Gelatine, Paraloid™ B-72, Hxtal® NYL-1, Araldite® 2020, Preservation.

Índice de conteúdos

1.	Introdução	1
1.1.	Fotografia	1
1.2.	Contextualização histórica dos negativos com suporte em vidro	2
1.3.	Negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro	3
1.3.1.	A emulsão fotográfica	3
1.3.2.	O suporte – vidro	4
1.4.	Conservação de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro	5
1.4.1.	Deterioração	5
1.4.2.	Conservação	6
1.5.	Caso de estudo: Coleção IPAD	9
1.5.1.	Estado de conservação	11
2.	Materiais e métodos	11
2.1.	Design experimental	11
2.2.	Caracterização dos negativos da coleção IPAD em estudo	12
2.3.	Envelhecimento artificial e aplicação dos tratamentos	12
2.3.1.	Envelhecimento artificial para destacamento de emulsão	12
2.3.2.	União de fragmentos através de adesivos	12
2.3.3.	União de fragmentos através de adesivos, com metodologia com recurso a pontos de reforço	14
3.	Resultados e discussão	15
3.1.	Caracterização dos negativos históricos	15
3.1.1.	Coleção IPAD	15
3.1.2.	Negativo contemporâneo de coleção privada	16
3.2.	Envelhecimento artificial para destacamento da emulsão	17
3.3.	União de fragmentos por contacto	18
3.3.1.	Envelhecimento artificial das amostras unidas	19
3.3.2.	Avaliação do tratamento através de caracterização por MO, μ -FTIR e testes mecânicos	19
3.3.3.	Testes mecânicos	25
3.4.	União de fragmentos através de metodologia com recurso a reforços	26
3.4.1.	Testes mecânicos	26

4. Conclusões	28
5. Bibliografia	29
Anexos	1
I. História dos Negativos em colódio com suporte em vidro	1
II. Fichas de diagnóstico das peças estudadas da coleção IPAD	2
III. Adesivos estudados	14
a. Gelatina	14
b. Paraloid™ B-72	14
c. Hxtal® NYL-1 e Araldite® 2020	15
IV. Solventes	17
a. Acetona	17
b. Xileno	17
V. μ-XRF da coleção IPAD	18
VI. Resultados da análise e quantificação realizada aos vidros da coleção IPAD	19
VII. Exposição e revelação do negativo em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro para destacamento da emulsão	19
VIII. Condições e corte dos negativos utilizados para testar união de fragmentos	21
IX. Plano de ensaio para as câmaras de humidade	22
X. μ-FTIR das amostras com as resinas epoxídicas	23
XI. Testes mecânicos e resultados	24
XII. Gráficos de Humidade Relativa e Temperatura	26
XIII. Características dos equipamentos	27
a. μ -EDXRF (Micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias)	27
b. Análise quantitativa	27
c. μ -FTIR (Micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)	27
d. Testes mecânicos	27

Índice de Figuras no Texto

Figura1-1 - Estratigrafia de um negativo em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro. ____	3
Figura1-2 - Cadeia polipeptídica de colagénio. _____	3
Figura1-3 - Esquema de união de fragmentos sugerido por K. Whitman [5]. _____	7
Figura1-4 - Esquema de identificação de fotografias aéreas. _____	10
Figura1-5 - Mapa de Angola, com destaque para a área que os negativos em estudo foram capturados, Menongue. Adaptado de [22]. _____	10
Figura1-6 - Inscrição "SAFETY FILM" num negativo IPAD. _____	10
Figura1-7 - Pormenor de destacamento da emulsão e aspeto leitoso do suporte. Negativo IPAD 34-217, muito deteriorado. _____	11
Figura1-8 - Aspeto geral da emulsão destacada. Negativo IPAD 34-217, muito deteriorado. ____	11
Figura2-1 - Aspeto geral de amostra unida sobre papel mata borrão, Reemay® e com a emulsão virada para cima. _____	13
Figura2-2 - Esquema da união de fragmentos para teste dos adesivos. _____	13
Figura2-3 - Exemplo de união com pontos de reforço sobre o vidro. _____	14
Figura3-1 - Espectro de infravermelho correspondente ao depósito presente em zona de vidro com emulsão destacada. _____	15
Figura3-2 - Espectro de infravermelho correspondente ao depósito presente na lacuna de emulsão. 16	
Figura3-3 - Espectro de infravermelho correspondente ao depósito presente nos números de identificação. _____	16
Figura3-4 - (a) Mapa de eletrões secundários da estratigrafia de um negativo em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, contemporâneo. Mapas de raio-x de (b) prata, (c) silício, (d) cálcio e (e) sódio. _____	17
Figura3-5 - Exemplo de amostra que representa o destacamento da emulsão e a presença de fungos (b) e de amostra que não apresentou qualquer alteração na emulsão (a), após 450 horas no ensaio. _____	17
Figura3-6 - Exemplo de negativo com emulsão tingida pelo solvente de limpeza. _____	18
Figura3-7 - Exemplo de espaço entre fragmentos, causado pelo Paraloid™ B-72 e adesivo sobre a emulsão. Ampliação 11,5x. _____	18
Figura3-8 - Exemplo de negativo com fibras de Reemay® fixas na união. Amostra H1_3. _____	18
Figura3-9 - Exemplo de emulsão destacada. Amostra PX2_2. Ampliação 7.5x. _____	19
Figura3-10 - Emulsão destacada na zona de união. Amostra P0_2. Ampliação 7.5X. _____	19
Figura3-11 - Imagem de MO onde é perceptível a forma irregular em que a emulsão se quebra. Amostra G2_3. _____	20
Figura3-12 - Imagens de MO em Campo Claro de manchas provocadas por ação do solvente. Amostra P3_2. (b) Pormenor das manchas provocadas por ação de solvente. _____	20
Figura3-13 - Imagem de MO, (a) em Campo Claro e (b) em Campo Escuro de mancha causada por adesivo. (c) Pormenor da mancha causada pelo adesivo, em Campo Claro. Amostra PX1_1. ____	21
Figura3-14 - Imagens de MO em Campo Claro, de manchas causadas por Araldite® 2020. Amostra A0_2. _____	21

Figura3-15 - Imagens de MO em Campo Claro, de manchas causadas por Hxtal [®] NYL-1 e também presença de fibras que ficaram fixadas no adesivo. Amostra H2_1. _____	21
Figura3-16 - Imagens de MO em Campo Claro, de manchas causadas por Gelatina. Amostra G0_2.22	
Figura3-17 - Imagens de MO em Campo Claro, Paraloid [™] B-72 em Xileno e área onde foi removido adesivo sobre a emulsão. Amostra PX2_3. _____	22
Figura3-18 - Imagens de MO em Campo Claro, Paraloid [™] B-72 em Acetona (zonas mais claras), área onde foi removido adesivo sobre a emulsão, e também manchas causadas por etanol para limpeza da linha de fratura. Amostra P2_1. _____	22
Figura3-19 - Espectros de infravermelho correspondentes ao padrão de Paraloid [™] B-72 com acetona, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t1 (15 dias): linha turquesa; t2 (30 dias): linha roxo; t3 (45 dias): linha vermelha), normalizados pela ligação C=O. _____	23
Figura3-20 - Espectros de infravermelho correspondentes ao padrão de Paraloid [™] B-72 com xileno, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t2 (30 dias): linha roxo; t3 (45 dias): linha vermelha), normalizados pela ligação C=O. _____	23
Figura3-21 - Espectros de infravermelho correspondentes à emulsão fotográfica sob Paraloid [™] B-72 com acetona, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t1 (15 dias): linha turquesa; t2 (30 dias): linha roxo; t3 (45 dias): linha vermelha); à emulsão fotográfica sem contacto com adesivos (Emulsão t3: linha verde escuro) e ao padrão de Paraloid [™] B-72 com acetona no t0 (Padrao PB-72: linha laranja), normalizados pela ligação C=O [24]. _____	24
Figura3-22 - Espectros de infravermelho correspondentes à emulsão fotográfica sob Paraloid [™] B-72 com xileno, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t1 (15 dias): linha turquesa; t3 (45 dias): linha vermelha); à emulsão fotográfica sem contacto com adesivos (Emulsão t3: linha verde escuro) e ao padrão de Paraloid [™] B-72 com acetona no t0 (Padrao PB-72: linha laranja), normalizados pela ligação C=O [24]. _____	25
Figura3-23 - União de fragmentos que não ficaram planos. _____	26
Figura3-24 - (a) Pormenor dos pontos de reforço com Paraloid [™] B-72 e xileno. (b) Pormenor dos pontos de reforço com Paraloid [™] B-72 e acetona. _____	27
Figura I-1 - Câmara escura de um fotógrafo no exterior, por volta de 1850 [1]. _____	1
Figura I-2 - Estratigrafia de um negativo em vidro de colódio. _____	1
Figura III-1 - Estrutura do Paraloid [™] B-72. _____	14
Figura III-2 - Estrutura de uma resina epoxídica à base de bisfenol A e de epicloridrina: (A) cadeia linear antes de ocorrer reticulação (imagem retirada de [11]). (B) estrutura da resina já reticulada (imagem retirada de [29]). _____	15
Figura III-3 - Constituintes da componente (A) da resina Araldite [®] 2020 (imagem retirada de [33]).	16
Figura III-4 - Componente (B) da resina Araldite [®] 2020 (imagem retirada de [33]). _____	16
Figura IV-1 - Estrutura química da acetona. _____	17
Figura IV-2 - Estrutura química (a) orto-xileno, (b) meta-xileno, (c) para-xileno e (d) etilbenzeno. _____	17
Figura V-1 - Espectro de μ -XRF de um ponto do vidro (linha cinzenta) e um ponto da emulsão (linha preta), do negativo IPAD 34-124. _____	18

Figura V-2 - Pormenor do espectro de μ -XRF de dois pontos que apresentam uma mancha laranja, nos negativos IPAD 34_220 (linha preta) e IPAD 33_222 (linha cinzenta) e um ponto de emulsão preta, em bom estado de conservação (linha azul).	18
Figura VII-1 - Máquina pin-hole utilizada. No momento a) a máquina não permite a entrada de luz, logo o negativo no interior não está exposto. No momento b), e uma vez que existe um pequeno orifício na placa que agora se encontra descoberta, o negativo está a ser exposto à luz.	20
Figura VII-2 - Mecanismo que permite a introdução e remoção de negativos em vidro da caixa pin-hole.	20
Figura VIII-1 - Negativo para ensaio de união de fraturas.	21
Figura VIII-2 - Negativo para ensaio de união de fraturas.	22
Figura VIII-3 - Corte da emulsão.	22
Figura X-1 - Espectros de infravermelho correspondentes à resina Hxtal® NYL-1 ligada à emulsão fotográfica, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t1 (15 dias): linha turquesa; t3 (45 dias): linha vermelha); à emulsão fotográfica sem contacto com adesivos (emulsão t3: linha verde escuro) e ao padrão de Hxtal® NYL-1 no t0 (Padrao Hxtal: linha laranja).	23

Índice de Tabelas no Texto

Tabela2-1 – Correspondência entre tempos e dias de ensaio de humidade. _____	14
Tabela3-1 - Principais absorções de infravermelho, normalizadas pela ligação C=O para Paraloid™ B-72 com acetona e xileno, nos diferentes tempos de ensaio de humidade (na página nº 33). _____	24
Tabela3-2 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração das amostras unidas por Paraloid™ B-72 em Xileno, Paraloid™ B-72 em Acetona, Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1, com filme de adesivo sobre o suporte. _____	28

Índice de Tabelas no Anexo

Tabela VI-1 - Composição dos vidros dos negativos estudados, com o desvio padrão à média. ____	19
Tabela XI-1 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração das amostras unidas por Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1. _____	25
Tabela XI-2 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração das amostras unidas por Paraloid™ B-72 em Xileno e Paraloid™ B-72 em Acetona. _____	25

Lista de Siglas

ν - Distensão

δ - Flexão

ρ - *Rocking*

σ - Tensão

Δl – alongamento

A – Área de secção

as - Assimétrico

F – Força

HR - Humidade Relativa

l_0 – Comprimento inicial

MO - Microscopia Ótica

π - ponto isoelétrico

s - Simétrico

SEM - Microscopia Eletrónica de Varrimento

T - Temperatura

T_g - Temperatura de transição vítrea

μ -EDXRF - Micro-fluorescência de raio-X dispersiva de energias

μ -FTIR - Micro-espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

ϵ - Deformação

1. Introdução

Os negativos em gelatina e brometo de prata, com suporte em vidro, foram comumente utilizados entre 1878 e 1940, e constituem, hoje em dia, grande parte das coleções de arquivos fotográficos. No entanto, no que diz respeito à sua conservação, atualmente e, na maioria das vezes, estes negativos são fotografados e digitalizados, sem poderem ser manuseados. Por outro lado, nos casos em que se realiza uma intervenção de restauro neste tipo de peças históricas, utilizam-se adesivos utilizados em uniões de peças em vidro, sem conhecimento das interações químicas que podem ocorrer entre os materiais [1,2].

O presente trabalho surge então da necessidade de desenvolver um método de conservação ativa dos negativos com suporte em vidro, sustentado por estudos sobre a interação dos adesivos utilizados com os materiais constituintes dos negativos (vidro, sais de prata e gelatina), que permita uma intervenção fundamentada e um maior acesso às peças. Para realizar este estudo foram preparadas amostras de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, para destacamento da emulsão e para união de fragmentos (através de dois métodos diferentes), que foram sujeitas a envelhecimento através de humidade relativa elevada e coladas com diferentes adesivos. As alterações que as amostras sofreram ao longo do ensaio, bem como a ação dos adesivos nos negativos, foram controladas através de Microscopia Ótica (MO) e análise molecular por micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR). Foram também realizados testes mecânicos de tração, para aferir a eficácia dos diferentes adesivos estudados.

1.1. Fotografia

A fotografia (“desenhar/escrever com luz”, do grego *photo* – luz e *grafia* – escrita) consiste na captação de uma imagem. Mais especificamente, a fotografia analógica consiste na captação de uma imagem permanente produzida através da interação da radiação, com uma superfície fotossensível [1]. O material fotossensível quando exposto à luz sofre várias reações químicas, assim como durante o processo de revelação [1].

A obtenção de uma fotografia é um processo quimicamente complexo que necessita de se adequar a diferentes características e necessidades, por isso a fotografia foi sendo modificada e reinventada através dos diferentes materiais que a foram constituindo. Foram realizadas alterações a nível do suporte, do material fotossensível, bem como da forma de união das camadas. Por exemplo, ao nível do suporte, os materiais podem variar entre papel, cobre, vidro e plásticos. Ao nível da emulsão fotográfica, ou ligante, que fixa o material formador da imagem ao suporte, os materiais podem ser albumina¹, colódio² ou gelatina³ [1–3].

¹ Albumina é uma proteína, que no caso da fotografia, é obtida através de claras de ovo [2].

² Colódio é um líquido viscoso que consiste numa mistura de nitrato de celulose (piroxilina/algodão pólvora), álcool e éter [2].

³ Gelatina consiste numa proteína que deriva da hidrólise parcial do colagénio [3,19].

1.2. Contextualização histórica dos negativos com suporte em vidro

No início do século XIX foram realizados vários estudos e desenvolvidos processos que permitiam a produção de uma imagem permanente num material fotossensível.

Apesar destes esforços para a invenção da fotografia, o primeiro processo fotográfico a ser conhecido, patenteado e utilizado por várias pessoas foi o Daguerreótipo, anunciado em 1839 por Louis Daguerre, e aperfeiçoado a partir da invenção de Niépce [1,2]. O Daguerriótipo consiste numa placa de cobre coberta por uma camada de prata polida e sensibilizada através de vapores criados por cristais de iodo, formando uma camada de iodeto de prata (fotossensível) [1,2]. Foi a partir deste momento e ao longo do tempo que se foram desenvolvendo vários processos fotográficos, com diferentes métodos e materiais.

O primeiro negativo fotográfico surgiu em 1841, através de Fox Talbot, com a denominação de calótipo [1]. Este processo consistia na sensibilização do suporte, em papel, com nitrato de prata, sendo, depois de seco, mergulhado numa solução de iodeto de potássio [1]. Antes da exposição, a superfície era sensibilizada aplicando com pincel uma solução de nitrato de prata, ácido acético e ácido gálico [3]. Desta forma obtinha-se iodeto de prata, um material sensível à luz. Apesar deste processo permitir reproduzir vários positivos com base no mesmo negativo (matriz), não permitia reproduzir detalhes e contrastes devido à opacidade e textura do suporte em papel, mesmo após serem efetuados tratamentos na tentativa de retirar opacidade [1]. Estas desvantagens levaram à procura de novos suportes transparentes, que permitissem primeiro captar uma imagem fiel à realidade, com detalhe e contraste, e, num segundo momento, realizar várias reproduções e cópias das imagens, de forma ilimitada. O vidro permitiu atingir estes objetivos devido à sua transparência e estabilidade química e física à ação dos químicos e água, necessários para o processo de revelação. Este passo foi muito importante para o desenvolvimento da fotografia, passando assim a produzir-se negativos com este suporte. Ou seja, o vidro apresenta características que se adequam às necessidades de um negativo. É transparente, tem uma estrutura plana e uma superfície polida, é quimicamente estável, fácil de limpar e de baixo custo [2]. No entanto, a utilização do vidro como suporte fotográfico também apresenta algumas desvantagens, como o peso, o volume e a fragilidade do material [4]. A sua utilização como suporte fotográfico recorrente deu-se por volta de 1845 [3,5]. No entanto, já em 1822, Niépce iniciara experiências ao testar a utilização de vidro em cerca de 40 processos fotográficos diferentes (com diferentes materiais) [5].

O vidro foi essencialmente utilizado com as seguintes emulsões fotográficas: a albumina, o colódio e a gelatina [1,5]. No entanto, os dois primeiros processos apresentavam algumas problemáticas no seu processamento, como tempos de exposição longos ou a exigência de preparação e revelação (Anexo I). O material formador da imagem, nas três emulsões, consiste em sais de prata, que antes de serem expostos à luz podem estar presentes em três formas, iodeto, brometo e cloreto de prata, sendo que no final do processo de revelação a prata se encontra no seu estado elementar. Nos negativos em albumina ou colódio com suporte em vidro, a sua preparação ocorre em duas etapas. A primeira consiste no revestimento do suporte com um ligante, uma emulsão com halogenetos (iodeto, brometo, cloreto), e em seguida, na segunda etapa, é realizada uma imersão numa solução de nitrato de prata que penetra a camada da emulsão e reage com os sais, formando halogenetos de prata fotossensíveis (iodeto de prata, brometo de prata, cloreto de prata) [1,3,5].

As diferentes tonalidades presentes na imagem representam diferentes concentrações de prata, sendo que quanto mais escura é a zona, maior é a concentração de prata [6].

Ao contrário do que vinha sendo realizado, em 1871, Richard Leach Maddox propôs o revestimento de uma placa de vidro com uma mistura de gelatina com brometo de potássio e nitrato de prata (Figura1-1) [1–3]. Esta emulsão foi designada como emulsão de gelatino-brometo de prata. Em 1878, este processo teve uma grande expansão devido a uma maior sensibilidade da emulsão com base no processo de maturação da mesma. Isto resultou na redução dos tempos de exposição, que passaram de segundos a frações de segundo, dando origem à designação de “fotografia instantânea” [1]. A fotografia mudou com esta descoberta, tendo este processo forte utilização entre 1878 e 1940 [2,3].

Os negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, ao contrário dos negativos em colódio húmido (Anexo I), eram armazenados e utilizados secos, podendo ser conservados nas caixas durante meses até à sua exposição e revelação [1,2]. Esta característica deu origem à designação *Dry Plate Negatives*.

Desta forma, foi possível realizar a produção industrial destes negativos, ao permitir a produção em série, o armazenamento e distribuição, para serem utilizados mais tarde. Permitiu também ao fotógrafo transportar mais negativos e produzir fotografia em maior quantidade, reservar os negativos sensibilizados, e revelá-los mais tarde [1,3].

Assim, passaram a ser utilizados não só por fotógrafos profissionais mas por todo o público, existindo várias marcas pelo mundo a produzir estes negativos industrialmente, como *Lumière*, *Agfa*, *Eastman* e *Ilford* [1].

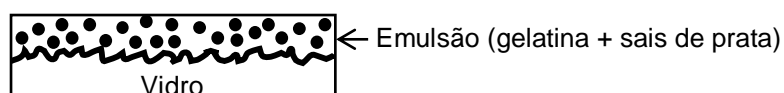


Figura1-1 - Estratigrafia de um negativo em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro.

1.3. Negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro

1.3.1. A emulsão fotográfica

Gelatina

A gelatina pertence ao grupo das proteínas, obtida a partir da hidrólise parcial de colagénio de tecido animal, não podendo contudo ser nitidamente definida quimicamente [3]. É um material anfotérico, uma vez que apresenta tanto propriedades ácidas como básicas através dos grupos $-NH_2$ e $-COOH$ [7,8]. O seu ponto isoelétrico (p_i) pode variar conforme o tratamento efetuado na sua produção e do tipo de animal de origem, sendo que no caso de gelatinas ácidas o p_i pode encontrar-se com pH entre 6 e 9,5 e nas gelatinas básicas o p_i encontra-se entre 4,5 e 5,6 [8,9].

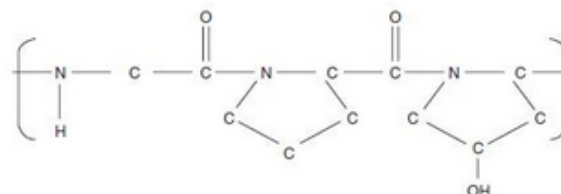


Figura1-2 - Cadeia polipeptídica de colagénio.

A hidrólise do colagénio pode ser causada por ácido clorídrico, à temperatura de ebulição, com leite de cal ou sais de bário, ou através de diástase bacteriana, fúngica ou pancreática, a 55°C [8]. Para que ocorra uma reação de hidrólise gradual são necessários reagentes suficientemente diluídos e a uma temperatura suficientemente baixa para a observação das características, podendo assim controlar as alterações que vão ocorrendo, como a alteração de viscosidade ou pH [8].

A gelatina é um material muito importante no fabrico dos negativos, uma vez que este material mantém os microcristais de halogenetos de prata dispersos homogeneamente por toda a superfície do negativo, melhorando assim as características da imagem [8].

A gelatina serve também para regular o tamanho dos cristais, quando estes precipitam das soluções de nitrato de prata ou brometo e iodeto de potássio, uma vez que permite que estes se modifiquem, e por vezes contribui para a sensibilidade dos cristais à luz [5,7]. Além destas vantagens produz ainda uma barreira ao revelador, permitindo que este apenas tenha ação sobre os cristais que foram alterados pela luz [7].

O solvente mais comum da gelatina é a água quente, no entanto também pode ser dissolvida em água fria, soluções de ureia, iodeto ou brometo de potássio concentrado, ácidos orgânicos, entre outros [8]. Assim, quando gelatina seca é colocada em água, esta aumenta de volume (variando conforme o pH e a salinidade presente na água) e é facilmente penetrada por soluções com pequenas moléculas, como os reveladores químicos [7].

A gelatina fotográfica consiste numa mistura complexa de gelatinas de diferentes pesos moleculares, com produtos de degradação e impurezas de resíduos animais. No entanto, são estes componentes secundários que afetam significativamente a qualidade da emulsão [8]. As suas propriedades dependem não só do método de fabrico mas também da natureza e origem dos animais, pelo que é impossível produzir em dois tempos diferentes, gelatinas iguais [8].

O Material formador da imagem – sais de prata

O material formador da imagem, o material fotossensível, consiste em halogenetos de prata, que se transformam em prata elementar quando expostos à luz. Assim, é possível encontrar brometos de prata e uma pequena percentagem de iodetos de prata [2,7].

Os cristais de halogenetos de prata variam bastante em tamanho, tendo no máximo 3 a 5 micrómetros, sendo que os cristais de uma emulsão de um negativo (menor tempo de exposição) são muito maiores que os de uma emulsão de uma imagem positiva, com suporte em papel [7]. Outro aspeto a considerar dos cristais de prata presentes nas emulsões fotográficas é a sua forma, que pode ser triangular, hexagonal ou até mesmo esférica [7]. Estas propriedades dos halogenetos contribuem para as propriedades da emulsão e da imagem consequente, como a frequência do número de distribuição de sais pela emulsão, a sua sensibilidade e tonalidades da imagem diferentes [2,7].

1.3.2. O suporte – vidro

O vidro é um material amorfo, sem estrutura cristalina, constituído principalmente por sílica (SiO₂) [10,11]. Além da sílica são adicionados outros compostos como o óxido de sódio (Na₂O) para baixar a temperatura de fusão e óxido de cálcio (CaO) como estabilizador. Podem ainda ser

adicionados corantes e descolorantes [10]. Na composição do vidro existem também diversas impurezas associadas às matérias-primas utilizadas na sua produção [10].

Relativamente ao vidro utilizado nos processos fotográficos, este deveria ser de elevada qualidade, sem imperfeições, e o mais transparente e incolor possível. Em termos de composição, os vidros fabricados para suporte fotográfico apresentam cerca de 70% de sílica e são designados como vidros silicatados sodo-cálcicos [3,5]. No caso dos negativos em colódio, os vidros eram feitos manualmente, podendo ter por isso uma composição variada e diversas espessuras, superiores a 1 mm [2,3,5]. A produção dos negativos de gelatina usufruiu da expansão do conhecimento acerca do fabrico industrial do vidro, o que levou à produção de vidros com menos imperfeições e com espessuras inferiores a 1 mm [2,3]. No entanto, este não é um fator de distinção entre processos fotográficos com suportes em vidro [12].

Uma vez que a emulsão é aplicada diretamente sobre o vidro, de forma a evitar bolhas na emulsão e para que esta tivesse uma melhor adesão, o vidro poderia ser decapado quimicamente ou revestido por uma camada de gelatina endurecida com sulfato de crómio (III) e potássio ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$) [3,7].

1.4. Conservação de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro

1.4.1. Deterioração

De modo geral os negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro encontram-se em bom estado de conservação, ainda que as principais degradações sejam fraturas ao nível do suporte e emulsão e destacamento da emulsão fotográfica.

No caso do destacamento da emulsão, este pode dever-se a uma preparação incorreta da superfície do vidro utilizado aquando da manufatura; à deterioração do próprio vidro; ou a uma exposição destes negativos a valores elevados ou flutuações de humidade relativa (HR) [1]. Flutuações de humidade relativa enfraquecem a união da emulsão ao vidro e podem levar a que esta se destaque na periferia ou em áreas em que já sofreu riscos ou perdas [1,13].

Relativamente à deterioração química do vidro, este pode perder a transparência, adquirir um aspeto leitoso, na face que se encontra em contacto com a emulsão [2]. Ocorre a lixiviação do vidro, o que significa que o ambiente fornece iões de hidrogénio (H^+) ao vidro, havendo uma troca iónica com iões de sódio (Na^+) ou potássio (K^+), dependendo da composição do vidro. Esta troca leva à formação de água molecular e de ligações Si-O^- e que existam lacunas na estrutura do vidro, devido à menor dimensão dos iões de hidrogénio relativamente aos de iões de sódio ou potássio [2].

Outra das deteriorações encontradas nestes negativos deve-se à oxidação dos sais de prata, que leva a um desvanecimento da imagem, amarelecimento e, principalmente, de uma aparência metálica designada como espelho de prata. Esta degradação é maioritariamente visível em zonas de maior exposição à humidade (na periferia) ou zonas em contacto com materiais de acondicionamento, devido aos gases libertados pelas caixas de acondicionamento ou pelos envelopes de glaciene nos quais os negativos eram anteriormente armazenados [1,14]. A oxidação ocorre quando o átomo de prata (Ag) se converte em ião de prata (Ag^+), diminuindo a dimensão do grão de prata. Este ião não contribui para

a definição da imagem (daí que ocorra desvanecimento da imagem em caso de oxidação da prata), e ocorre apenas à superfície. Uma vez que este ião tem facilidade em reagir com outros compostos, é frequente que ocorra a sua redução ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$) formando assim depósitos de prata à superfície e criando o aspeto metalizado, conhecido como espelho de prata [2]. Consequentemente, o espelho de prata não é facilmente detetado quando o negativo em vidro é visto do lado do suporte [2].

Normalmente, o espelho de prata ocorre inicialmente na periferia da peça e desenvolve-se até ao centro, apesar de por vezes apresentar padrões, relacionados com o padrão do acondicionamento. No entanto, também pode atuar de maneiras diferentes conforme a concentração de prata na imagem [2,14]. Este aspeto verifica-se em negativos expostos e revelados, bem como em negativos que nunca foram utilizados, indicando que esta degradação não está relacionada apenas com o processamento da imagem mas sim com as condições de armazenamentos dos negativos [14].

Devido ao acondicionamento e manuseamento incorreto dos negativos em vidro, encontram-se também presentes deteriorações que se relacionam com a fragilidade mecânica do vidro. Assim, é comum encontrar vidros lascados, fissurados ou mesmo quebrados [1,2,13].

Uma vez que o vidro tem uma estrutura vítrea, as zonas de fratura não são previsíveis e não seguem um padrão. Como tal, cada negativo pode apresentar fraturas diferentes, pelo que cada caso necessita de um plano de preservação específico [2].

1.4.2. Conservação

1.4.2.1. Metodologias de tratamento

1.4.2.1.1. Negativos fraturados e com emulsão destacada

Quando os negativos estão fragmentados é necessário preservá-los, bem como aos fragmentos, de forma a conferir estabilidade física às peças e, assim, manter o seu valor enquanto documento cultural.

No caso de negativos partidos apenas em 2 ou 3 fragmentos, a estabilidade do conjunto é realizada através de montagem sobre um vidro auxiliar, que deve sofrer uma lavagem⁴, e selagem do conjunto de negativo em vidro e vidro auxiliar com fita adesiva *Filmoplast P90* (emulsão virada para o vidro auxiliar). Este método permite manter coeso e estável o conjunto de fragmentos do negativo. Quando existem mais do que três fragmentos, e particularmente quando os fragmentos têm pequenos formatos, é recomendado o recurso a colagens e estabilização com um ou dois vidros auxiliares [2]. Para iniciar esse processo, os vidros auxiliares são lavados e secos⁴ e, de seguida, o vidro auxiliar deve ser colocado sobre uma caixa de luz e sobre este devem ser dispostos os fragmentos de negativo, de forma a reconstruir o conjunto ou negativo original. Este processo é realizado com a emulsão colocada sobre um dos vidros auxiliares. Sobre o suporte de vidro do negativo é colocado o segundo vidro auxiliar. Por fim o conjunto de vidros auxiliares e negativo de vidro são selados com *Filmoplast P90* [2]. Atualmente aconselha-se aplicar uma fina moldura de papel entre o novo vidro e o negativo,

⁴ Lavagem deve ser realizada com água quente e sabão, o vidro enxaguado com água destilada e limpo com papel absorvente e deixado a secar durante pelo menos 24 horas [2].

de forma a evitar a criação de um microclima, em que é evitada a concentração de humidade (condensação) e provável adesão da emulsão fotográfica ao vidro auxiliar.

O adesivo mais recomendado para a colagem destes negativos é a gelatina, uma vez que é o mesmo material presente na emulsão. No entanto, esta tem um fraco poder de adesão, o que obriga a uma selagem com vidros auxiliares [2]. Com o intuito de obter uma metodologia que promova uma maior eficiência na colagem e estabilização de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro são apontados diferentes adesivos, como resinas epoxídicas e acrílicas [5,15].

Um dos métodos aconselhados para a aplicação do adesivo consiste em aplicar pontos ao longo da aresta do vidro quebrado, evitando contacto com a emulsão. De forma a que não ocorram escorrências para a emulsão, resultando na aderência do negativo à superfície de trabalho, a aplicação pode ser executada sobre um suporte acrílico ou película de poliéster [2].

Em 2007, Katharine Whitman realizou um estudo sobre a prática da união de negativos com emulsões diferentes mas suporte em vidro, no qual apresenta vários casos de estudo em que testou diferentes métodos para estabilização e colagem de fragmentos de negativos em vidro [5]. Whitman afirma que o método mais comum para restaurar um negativo com suporte em vidro fragmentado consiste em aplicar um adesivo apropriado, para as características e condições que o material apresenta, na interface da fratura. Os resultados obtidos foram satisfatórios para negativos com dimensões 10x15 cm, uma vez que possuem menor tamanho e peso [5].

Whitman afirma que atualmente o adesivo mais utilizado é uma resina epoxídica, unindo os fragmentos depois de a resina ter sido aplicada na interface da fratura, com a emulsão fotográfica para cima. Dos dois lados do negativo deve ser aplicado um material que impeça a adesão da emulsão ou suporte à superfície da área de trabalho durante o processo. Após a união devem ser aplicados pesos [2,5]. Assim, a autora refere que as camadas durante a selagem devem ser, Mylar®, o negativo com a emulsão fotográfica virada para cima e novamente Mylar® (Figura1-3).



Figura1-3 - Esquema de união de fragmentos sugerido por K. Whitman [5].

Com este método de aplicação do adesivo, Whitman afirma que independentemente da quantidade de adesivo aplicado, existe tendência para ocorrer capilaridade e acumular excesso de adesivo fora das linhas de fratura. Porém, ao atingir a emulsão, a remoção será apenas possível, com acetona, durante um período de apenas 24 horas [5].

Para evitar que ocorra capilaridade e se crie um aglomerado e excesso de adesivo nas superfícies do negativo, mais problemático do lado da emulsão, Whitman sugere a utilização de Silpat™, sendo que como é um material permeável, poroso, permite a penetração do adesivo e impede que este fique aglomerado entre a superfície da emulsão ou suporte e a base de trabalho [5]. Outra das hipóteses para absorver o excesso de adesivo sem colar qualquer material extra ao negativo pode passar por utilizar uma metodologia de *sandwich*, em que é aplicado uma primeira base de trabalho em papel mata-borrão, para absorver o excesso de adesivo, uma folha de Reemay®, material poroso que

evita que o negativo cole ao mata-borrão, e de seguida o negativo, sobre o qual é colocado uma folha de Reemay[®], e por fim uma folha de papel mata-borrão. Sobre o conjunto é colocado um peso. Desta forma, mesmo que se crie excedente de adesivo, este é absorvido pelo mata-borrão e não produzirá acumulações nas superfícies do negativo.

Outro método de estabilização de negativos em vidro, referido por Whitman como sendo sugerido por Sara Innocenti, passa por utilizar do lado do suporte um adesivo em fita adesiva, devendo também ser reversível e ter um índice de refração semelhante ao do vidro, para que seja uma intervenção invisível [5]. Desta forma não seria necessário aplicar um adesivo nas linhas de fratura e os fragmentos estariam estabilizados. Tendo em conta que não são conhecidos adesivos com estas características, Whitman testou métodos de aplicação deste processo com Paraloid[™] B-72, aplicando-o de forma líquida ou pulverizado sobre Mylar[®], e ativando-o através de calor. O problema deste método deve-se ao facto de os negativos originais não serem placas de vidro completamente planas, pelo que não é fácil alinhar os fragmentos [5].

No caso de negativos que não são planos, Whitman sugere a união dos fragmentos na vertical, de acordo com metodologias aplicadas na união de fragmentos de peças tridimensionais em vidro [5].

Existem vários adesivos que podem ser utilizados, como resinas epoxídicas, resinas acrílicas, resinas vinílicas, dependendo do material existente e das condições que pretendemos, pelo que é necessário conhecer os materiais.

Apesar das várias metodologias já desenvolvidas para a união de fragmentos de negativos em vidro, a ação mais frequente é a montagem do negativo para que seja feita a sua digitalização, de forma a promover a acessibilidade à imagem e informação sem necessitar de manusear ou expor o negativo original a flutuações de temperatura e HR. Embora este seja o procedimento recomendado, existem instituições com poucos recursos, quer monetários, quer a nível de recursos humanos que optam por, após a digitalização, transferir os negativos para uma placa de cartão *acid free*, e fixar o conjunto de fragmentos, ou negativo, com uma moldura. Entre os fragmentos são colocados separadores de pequenas dimensões de forma a amortecer embates e o contacto, e conseqüentemente, desgaste das áreas de fratura [12,16]. Outra opção consiste em criar várias molduras, de acordo com a dimensão e formato de cada fragmento, e unir o negativo ao cartão com *Filmopast P90*, com a emulsão virada para baixo, sendo que o *Filmopast P90* está apenas em contacto com o suporte do negativo, e nunca com a emulsão [13].

Relativamente a negativos que apresentem destacamento de emulsão, foi realizado em 2013, sob orientação de Luís Pavão, um projeto com esta problemática. A opção adotada passou por, no caso de negativos com emulsão fotográfica deteriorada e destacada, transferir a emulsão fotográfica, colocando-a entre folhas de poliéster e seladas com *Filmopast P90*. A emulsão é destacada do suporte original, degradado. Um aspeto que foi tido em conta neste processo foi a secagem da emulsão, que foi realizada lentamente para evitar a formação de tensões no material [17].

1.4.2.1.2. Adesivos

A seleção de adesivos para utilização na área de conservação e restauro deve cumprir alguns requisitos. Assim, pretende-se que sejam química e fisicamente estáveis, compatíveis com os materiais

da peça, e reversíveis. Assim, é necessário remover os adesivos aplicados, a ação de remoção não deve alterar química e fisicamente a peça, e visualmente não devem ser detetadas alterações ao nível estético ou da textura/ porosidade [18]. Ao escolher os adesivos, devem ser consideradas as suas propriedades óticas, como a cor; o envelhecimento; perda de propriedades químicas e físicas a curto, médio e longo prazo; a flexibilidade; a temperatura de transição vítrea (T_g), bem como a força de adesão [18]. Outro dos aspetos a ter em conta na escolha do adesivo e que pode alterar o resultado final prende-se com a sua aplicação e manuseamento, isto é, o adesivo deve permitir movimentos dos fragmentos durante o tempo de cura, para que se possa acertar ou corrigir uniões, mas também evitar movimentos entre os fragmentos [19].

Uma vez que, devido à fragilidade do suporte e da emulsão, os negativos podem facilmente sofrer fraturas, a rigidez do adesivo e da união é também um aspeto a considerar. Esta não deve ser superior à do próprio material, para evitar que, no caso de a peça sofrer tensões, a fratura ocorra no local da união, de forma a não provocar mais danos no negativo [10,11].

O motivo para a seleção dos adesivos estudados prende-se com a sua prévia utilização em intervenções de restauro de negativos em vidro, bem como em peças de vidro, como é referido em várias referências bibliográficas [2,5,10,11,15]. Assim, os adesivos estudados são gelatina (colagénio), Paraloid™ B-72, Hxtal® NYL-1 e Araldite® 2020.

1.4.2.2. Metodologias de acondicionamento e preservação

O acondicionamento recomendado para os negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro são os envelopes com 4 abas, de papel *acid-free*, evitando colas ou elementos metálicos que possam promover a degradação dos negativos e dos acondicionamentos. Após o acondicionamento individual, os negativos são colocados em caixas de cartão, também estas *acid-free*. As caixas devem ter dimensões adequadas aos formatos dos negativos originais.

De acordo com a bibliografia, os negativos até ao formato 13x18 cm são mantidos verticalmente e os formatos de dimensões superiores são armazenados na horizontal. As caixas são construídas de maneira a que cada uma tenha capacidade para um número mínimo de negativos, para que estes não estejam sujeitos a um peso excessivo e os materiais se manterem sem alterações físicas [1]. A sala de depósito onde os negativos são colocados deve ter as seguintes condições: a temperatura não deve exceder os 18°C e a HR deve encontrar-se entre 30% e 40%, com flutuações inferiores a 5% [1,2,20].

1.5. Caso de estudo: Coleção IPAD

De forma a estudar casos práticos de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro onde são detetadas algumas das deteriorações frequentes em espécies fotográficas deste tipo, foram selecionados seis negativos da coleção IPAD (Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento) num total de 24, pertencente ao Arquivo Histórico Ultramarino - Instituto de Investigação Científica Tropical (AHU-IICT).

Uma vez que o destacamento da emulsão e a fratura do suporte são as problemáticas mais comuns nos negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, e porque o objetivo deste trabalho passou por estudar metodologias e a interação de adesivos utilizados em conservação e

restauro de negativos com suporte em vidro com a emulsão, foi selecionado este caso de estudo em que alguns negativos apresentam a problemática do destacamento da emulsão.

A coleção IPAD é constituída por negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro com imagens de fotogrametria aérea⁵ ou ortofotografia⁶, feitas na zona da cidade de Menongue, em Angola. A sua datação é desconhecida, no entanto encontrar-se-á entre 1923, data da primeira película *Safety film*, e 1975, uma vez que nas caixas de acondicionamento em que se encontram está presente o nome “Serpa Pinto”, que corresponde ao nome dado a Menongue durante o domínio português [21]. Nas caixas está também descrito o número do voo e a fiada⁷ (Figura1-4). Nos negativos estão também gravados o número do voo e do negativo.

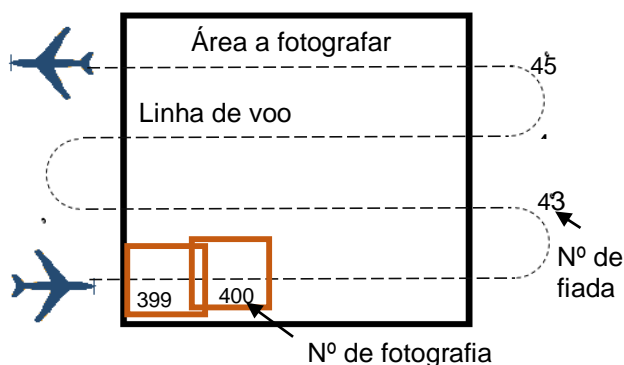


Figura1-4 - Esquema de identificação de fotografias aéreas.



Figura1-5 - Mapa de Angola, com destaque para a área que os negativos em estudo foram capturados, Menongue. Adaptado de [22].

Os negativos têm o formato 24x24 cm, sendo que em alguns dos negativos é visível uma inscrição, *safety film*, que é comum encontrar em negativos em acetato de celulose (Figura1-6). Esta inscrição vem confirmar algumas suspeitas de que estes negativos são reproduções de negativos em película.

Esta prática de reprodução de negativos em película para negativos em vidro era comum uma vez que este suporte é dimensionalmente estável, ao contrário da película em acetato de celulose que, conforme as condições em que se encontram, têm tendência para enrolar e deformar fisicamente. Assim é possível fazer reproduções sem alteração dimensional da imagem, aspeto crucial para a cartografia e mapeamento do território e que fez manter a utilização de negativos com suporte em vidro, apesar da fragilidade do suporte [2].

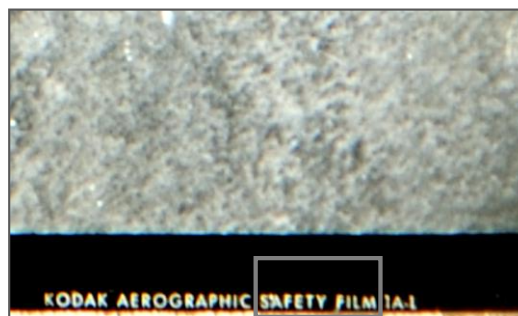


Figura1-6 - Inscrição “SAFETY FILM” num negativo IPAD.

⁵ Fotogrametria aérea consiste na captação de imagens aéreas, que devido aos diferentes ângulos e zonas de sobreposição, permitem não só medições rigorosas mas também uma perceção tridimensional. A sua maior aplicação diz respeito à elaboração de cartografias [46,47].

⁶ Ortofotografia é uma imagem com perspetivas convencionais que sofreu uma conversão, fazendo com que a imagem não tenha inclinação e, portanto não tenha distorção na escala [48].

⁷ Fiada corresponde às linhas paralelas que são efetuadas pelo avião durante a captação das imagens.

1.5.1. Estado de conservação

A última localização conhecida da coleção, anterior ao depósito do arquivo, não possuía controlo ambiental pelo que esta terá sido sujeita a variações de temperatura e HR desconhecidas.

A coleção IPAD não se encontra ainda inventariada, pelo que foram selecionados seis negativos de acordo com diferentes estados de conservação. As patologias encontradas nesta coleção passam por lacunas a nível do suporte e emulsão (pontualmente), oxidação da prata, zonas pontuais da emulsão sem brilho, destacamento da emulsão, e suporte com aspeto esbranquiçado (Figura1-7) (Anexo II).

O caso mais preocupante da coleção (IPAD 34-217), e classificado como muito deteriorado, apresenta a emulsão com muito poucos pontos de união ao suporte, e fissurada, com eventuais lacunas a nível da emulsão (Figura1-8).

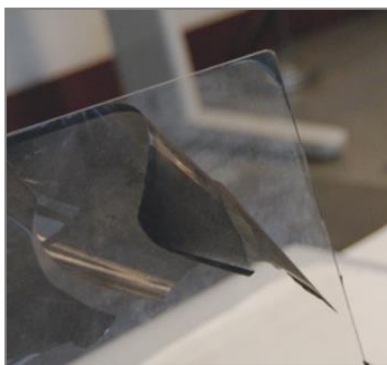


Figura1-7 - Pormenor de destacamento da emulsão e aspeto leitoso do suporte. Negativo IPAD 34-217, muito deteriorado.



Figura1-8 - Aspeto geral da emulsão destacada. Negativo IPAD 34-217, muito deteriorado.

2. Materiais e métodos

2.1. Design experimental

De modo a conhecer melhor a coleção IPAD e os negativos e degradações químicas destas peças em geral, os negativos do caso de estudo foram caracterizados por μ -FTIR e μ -XRF (Anexo XIII), e fez-se uma quantificação dos seus compostos. Foram também efetuadas análises de SEM noutro negativo contemporâneo⁸, de modo a confirmar o que é descrito na literatura relativamente à estratigrafia desta classe de negativos.

Para estudar metodologias e a interação de adesivos utilizados em conservação e restauro de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, e uma vez que não é possível realizar testes em peças originais, o primeiro passo foi a revelação de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro virgem⁹ para ensaio de envelhecimento submetido a elevada HR, de modo a destacar a emulsão do vidro e, posteriormente, testar diferentes adesivos para os voltar a unir.

⁸ Negativos que foram expostos e revelados na época da sua produção, apresentando assim uma história e evolução dos materiais semelhante às dos negativos encontrados nos arquivos.

⁹ Negativos sensibilizados (fotossensíveis) mas sem exposição à luz.

Para estudar a vertente dos negativos fraturados, efetuou-se um ensaio com negativos produzidos e revelados na época em que este era um processo comum. Neste caso, partiu-se os negativos, colou-se os fragmentos com diferentes adesivos e efetuou-se ensaio de humidade, cujos resultados foram analisados por μ -FTIR, MO e testes mecânicos. Para testar diferentes metodologias de união efetuou-se ainda um terceiro ensaio, no qual negativos contemporâneos⁸ comprados foram igualmente partidos, unidos, mas com uma metodologia diferente (com recurso a reforços de adesivo), e sujeitos a novos testes mecânicos.

2.2. Caracterização dos negativos da coleção IPAD em estudo

Realizou-se uma análise de micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias e quantificação dos elementos maioritários da composição química dos suportes em vidro correspondentes aos negativos da coleção IPAD estudados, a partir de padrões (Anexo XIII).

De forma a esclarecer questões para as quais não foram obtidas respostas através da técnica de μ -EDXRF, foram feitas análises por μ -FTIR. Para a análise por μ -FTIR foram recolhidas micro-amostras apenas do negativo IPAD 34-219, uma vez que este apresentava todas as características que se pretendia compreender e uma estabilidade que permitiu a amostragem sem que a integridade do negativo fosse colocado em risco.

Assim, foram removidas três micro-amostras: dos depósitos brancos presentes no vidro, no canto em que a emulsão se encontra destacada, podendo ser a causa do destacamento da emulsão; dos depósitos brancos presentes na lacuna da emulsão; e também dos depósitos brancos presentes na inscrição do negativo.

2.3. Envelhecimento artificial e aplicação dos tratamentos

2.3.1. Envelhecimento artificial para destacamento de emulsão

Uma vez que não é possível nem aconselhável realizar testes em peças originais, foi exposto e revelado um negativo virgem⁹, cortado com ponta de diamante (Anexo VII). No ensaio de humidade, as amostras foram colocadas com a emulsão virada para cima, de forma a permitir um eventual destacamento da emulsão (Anexo IX).

2.3.2. União de fragmentos através de adesivos

Para estudar a colagem de fragmentos com os diferentes adesivos selecionados (Anexo III) foram preparadas amostras de negativos produzidos, expostos e revelados aquando a utilização deste processo, apresentando assim uma história e evolução dos materiais semelhantes às dos negativos encontrados nos arquivos.

As amostras foram cortadas com caneta de ponta de diamante, mesmo os lados a serem unidos, de modo a ficarem com as dimensões 1x1,5 cm. Depois de unidas, as amostras apresentavam 1x3 cm, dimensões necessárias para realizar testes de tração (Anexo VIII).

A união dos fragmentos foi feita com quatro adesivos diferentes: gelatina (colagénio), Paraloid™ B-72, Hxtal® NYL-1 e Araldite® 2020. O Paraloid™ B-72 foi diluído numa concentração de 50% em dois solventes diferentes, acetona e xileno.

Nos casos da resina Hxtal[®] NYL-1 e da resina Araldite[®] 2020, os adesivos foram preparados através das indicações fornecidas pelos fabricantes. Para o Paraloid[™] B-72 foram seguidas as indicações de Stephen Koob [23]. Por fim, para a preparação da gelatina foram seguidas as indicações fornecidas por Luís Pavão que apenas refere a dissolução de uma colher de gelatina em 50ml de água e aplicação da gelatina a 40°C [2]. Assim foram diluídos 68g de gelatina em 50ml de água destilada. No entanto 8h depois e a uma temperatura baixa, a solução mantinha-se líquida, logo com pouco poder de adesão. De forma a obter a consistência desejada foram adicionados 100g de gelatina, perfazendo um total de cerca de 170g de gelatina para 50ml de água. Esta concentração, à temperatura ambiente, mostrou-se mais consistente e de aspeto gelatinoso e foi utilizada para a união dos fragmentos. Pelo exemplo apresentado, é realçada a necessidade de especificidade nas quantidades e procedimentos de receitas.

Para a aplicação dos diferentes adesivos, as faces a unir foram limpas com um cotonete humedecido em álcool etílico, para garantir que não eram unidas com sujidade e eventualmente prejudicar a união. A união foi feita com a emulsão virada para cima, aplicando pontualmente o adesivo com um palito de madeira numa das faces a unir e de seguida arrastando o adesivo já aplicado por toda a superfície, com tendência para o lado oposto ao da emulsão. De seguida, uniu-se as duas faces, pressionando-as, e colocou-se as amostras sobre papel mata-borrão e Reemay[®], com a emulsão virada para cima (Figura2-1) e novamente Reemay[®], papel mata-borrão e um peso (Figura2-2).

A utilização de Reemay[®] entre o negativo e o papel mata-borrão serve para evitar que o negativo adira ao papel mata-borrão, que absorve o excesso de humidade e de adesivo, ajudando a evitar que um excesso de adesivo danifique a emulsão. O peso é utilizado para manter as amostras planas e evitar movimentos.



Figura2-1 - Aspeto geral de amostra unida sobre papel mata borrão, Reemay[®] e com a emulsão virada para cima.

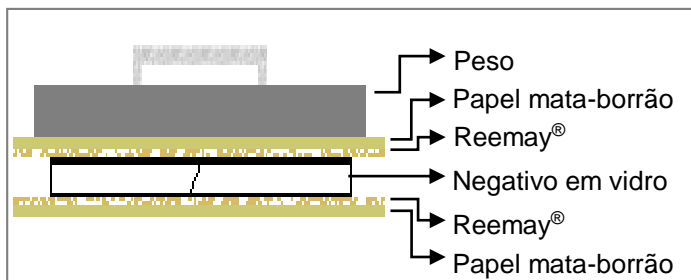


Figura2-2 - Esquema da união de fragmentos para teste dos adesivos.

2.3.2.1. Envelhecimento artificial das amostras unidas

O processo de envelhecimento artificial das amostras unidas pretende avaliar a ação da HR, uma vez que esta é um dos fatores de degradação que mais afeta os negativos armazenados em arquivos. Tal deve-se ao facto de os raios ultravioleta não constituírem um problema, considerando que os negativos se encontram protegidos, quer pelo acondicionamento, quer pela localização.

Pare este ensaio aplicou-se a metodologia acima referida (Capítulo 2.3.1 e Anexo IX). Foram determinados quatro tempos, sendo que a cada tempo fazem parte três amostras de cada adesivo. o tempo 0 corresponde às amostras que não foram colocadas na câmara de humidade; o tempo 1 (t1) às amostras que foram removidas da câmara de humidade ao fim de 15 dias; o tempo 2 (t2) às amostras

que foram removidas da câmara de humidade ao fim de 30 dias de ensaio; e por fim o tempo 3 (t3), que encerra assim o ensaio ao fim de 45 dias das amostras na câmara de humidade (GráficoXII-2) (Tabela2-1).

Aquando da remoção das amostras, estas foram colocadas num exsicador em vácuo, que era aberto à medida que os diferentes testes eram efetuados, voltando no fim de cada teste a serem colocadas em vácuo.

Tabela2-1 – Correspondência entre tempos e dias de ensaio de humidade.

Tempos	Dias
t0	0
t1	15
t2	30
t3	45

2.3.2.2. Caracterização por MO, μ -FTIR e testes mecânicos

Após o ensaio de envelhecimento as amostras foram analisadas por Microscopia Ótica, Micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e testes mecânicos de tensão.

Para as análises de μ -FTIR foram retiradas micro amostras, que foram comprimidas numa célula de diamante (Anexo XIII). O ensaio mecânico para testar a força de união consistiu em ensaios de tração, em que a amostra é segura em duas garras da máquina de tração, que aplica uma carga crescente na sua direção axial, alongando as amostras (Anexo XI e XIII). As cargas são medidas pelo *software* da máquina e o ensaio ocorre até a rotura do material (o que neste caso leva à separação das amostras). Estes dados levam à formação de curvas de tensão nas quais se pode avaliar o comportamento do material durante o ensaio (Anexo XIII).

2.3.3. União de fragmentos através de adesivos, com metodologia com recurso a pontos de reforço

Para a segunda metodologia de união foram preparadas amostras, com as mesmas dimensões das amostras da anterior metodologia, no entanto a linha de fratura a unir foi criada manualmente, originando áreas de fratura aleatórias, ou seja, não lineares.

Foram unidos fragmentos de forma a garantir que cada um dos adesivos (Paraloid™ B-72 em acetona e Paraloid™ B-72 em xileno, Hxtal® NYL-1 e Araldite® 2020) tivesse 3 amostragens. Além da aplicação dos adesivos a unir na superfície da fratura, foram também aplicados pontos de reforço de adesivo sobre a linha de fratura, criando reforços sobre o vidro (Figura2-3) mais ou menos espessos e com maior ou menor facilidade, conforme o adesivo.

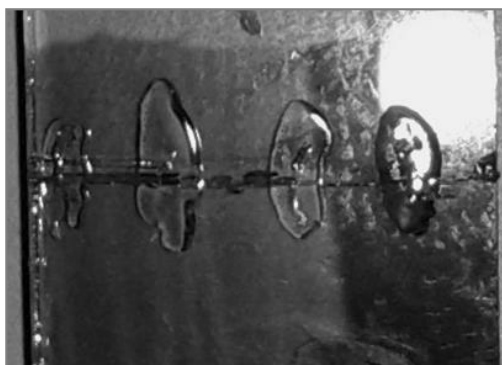


Figura2-3 - Exemplo de união com pontos de reforço sobre o vidro.

Uma vez que o adesivo foi aplicado sobre o vidro, a união foi feita com a emulsão virada para baixo e não foi possível colocar pesos sobre a amostra (ao contrário das amostras iniciais).

2.3.3.1. Testes mecânicos

Os testes mecânicos de tensão realizados para os fragmentos unidos com recurso a pontos de reforço foram desenvolvidos com as mesmas condições anteriormente referidas (Capítulo 2.3.2.2 e Anexo XIII).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos negativos históricos

3.1.1. Coleção IPAD

Com análise de μ -EDXRF foi possível determinar a composição do vidro e identificar heterogeneidades da emulsão.

A composição dos vidros utilizados como suporte destes negativos é muito semelhante entre si, sendo os seus compostos maioritários a sílica (SiO_2) (75%-80%), o óxido de sódio (Na_2O) (9%-16%), e óxido de cálcio (CaO) (7%-9%), classificando-os como vidro silicatado sodo-cálcico (Anexo VI).

A emulsão apresenta grande variação nos picos referentes a prata (Ag), enxofre (S), e crómio (Cr). No caso particular dos negativos 34-220 e 34-222, em que é possível ver uma mancha laranja, os resultados indicam a sulfuração da prata¹⁰, devido ao aparecimento do pico do enxofre (Figura V-2).

Em relação às análises de μ -FTIR, o espectro do vidro degradado (Figura3-1), onde a emulsão se encontra destacada, apresenta uma banda intensa a 1074 cm^{-1} , um ombro a $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ (vibrações de distensão assimétrica Si-O-Si) e uma banda de pouca intensidade a 798 cm^{-1} (vibrações de distensão simétrica S-O-Si-O), para além das bandas a 1641 cm^{-1} (vibrações de flexão H-O-H) e $\sim 3409 \text{ cm}^{-1}$ (vibrações de distensão H-O-H) [24,25]. Assim, o composto presente nesta zona do negativo é sílica hidratada, o que se pode justificar por valores de HR altos que levaram à penetração de humidade na interface entre o vidro e a emulsão [25]. Pela mesma razão, é possível justificar que nos casos

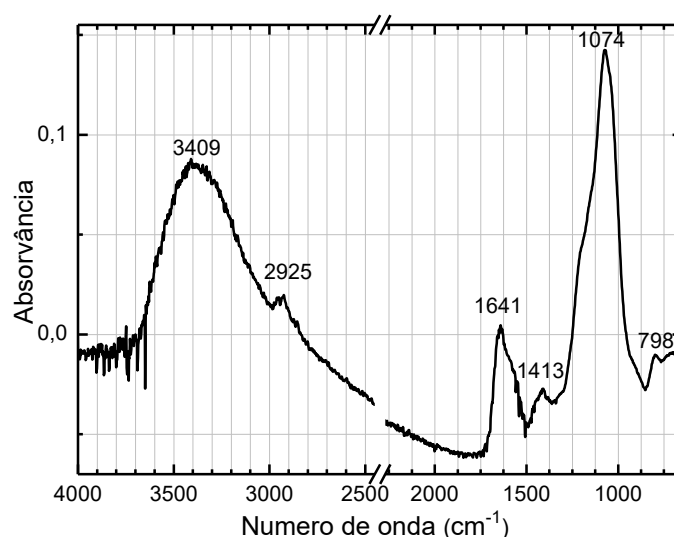


Figura3-1 - Espectro de infravermelho correspondente ao depósito presente em zona de vidro com emulsão destacada.

¹⁰ Sulfuração da prata é uma patologia frequente neste processo, em negativos que sofreram um mau processamento (na lavagem final ou fixamento), ao permanecerem compostos de enxofre (S) na emulsão, sendo a reação acelerada por HR elevada. Visualmente apresenta-se por manchas amarelo/castanho.

estudados o destacamento ocorra principalmente em zonas da periferia e zonas em que a emulsão apresenta fissuras.

No espectro da zona de lacuna de emulsão (Figura3-2) estão presentes bandas a 3309 cm^{-1} (vibrações distensão N-H), 2960 cm^{-1} (vibrações de distensão C-H), 1646 cm^{-1} (vibrações de distensão C=O), 1540 cm^{-1} (vibrações de flexão C-N-H), 1456 cm^{-1} e 1403 cm^{-1} (vibrações de flexão C-H), o que leva a crer que o composto presente é gelatina, colagénio desnaturado (detetado pela banda a $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$) [24]. Esta informação mostra que a emulsão não foi removida na totalidade sendo também possível ainda a presença de sais de prata uma vez que a linha de base apresenta valores de absorvância relativamente elevados.

Na análise realizada ao depósito encontrado na identificação do negativo (Figura3-3) estão presentes bandas a 1035 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1554 cm^{-1} , 1646 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} e 3332 cm^{-1} , pelo que é possível afirmar que estamos na presença de colagénio e de sílica, sendo que a sílica terá migrado para a gelatina hidratada, uma vez que as bandas a $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ estão parcialmente sobrepostas, podendo estar camuflada com a vibração referente à flexão $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ de água de hidratação.

3.1.2. Negativo contemporâneo de coleção privada

Através de SEM detetou-se ao nível do suporte silício (Si), cálcio (Ca) e sódio (Na), como seria expectável, e sais de prata (Ag) suspensos na camada da emulsão fotográfica. É também possível verificar que não existe nenhuma camada intermédia entre o suporte em vidro e a emulsão fotográfica, o que indica que o vidro terá sido atacado quimicamente, como referido anteriormente, apesar de este não ser detetável nesta análise (Figura3-4).

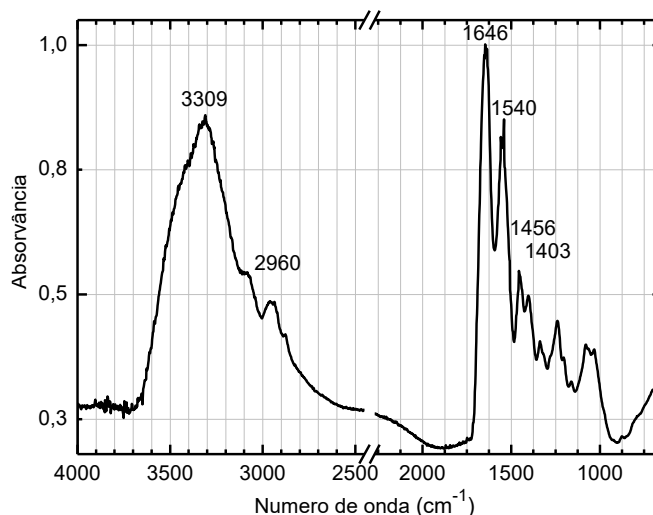


Figura3-2 - Espectro de infravermelho correspondente ao depósito presente na lacuna de emulsão.

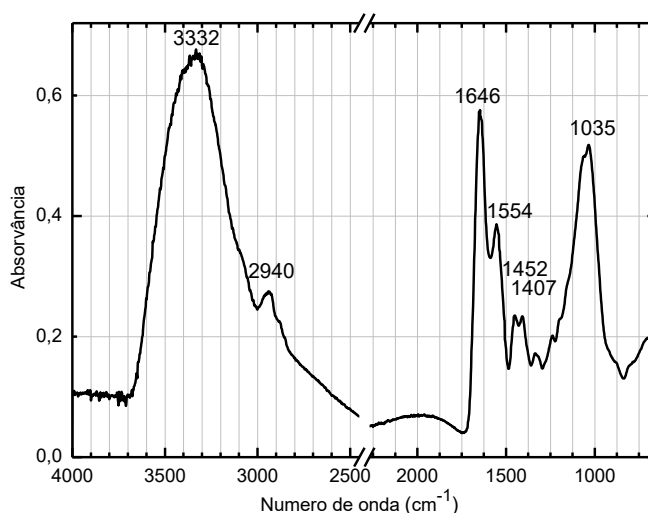


Figura3-3 - Espectro de infravermelho correspondente ao depósito presente nos números de identificação.

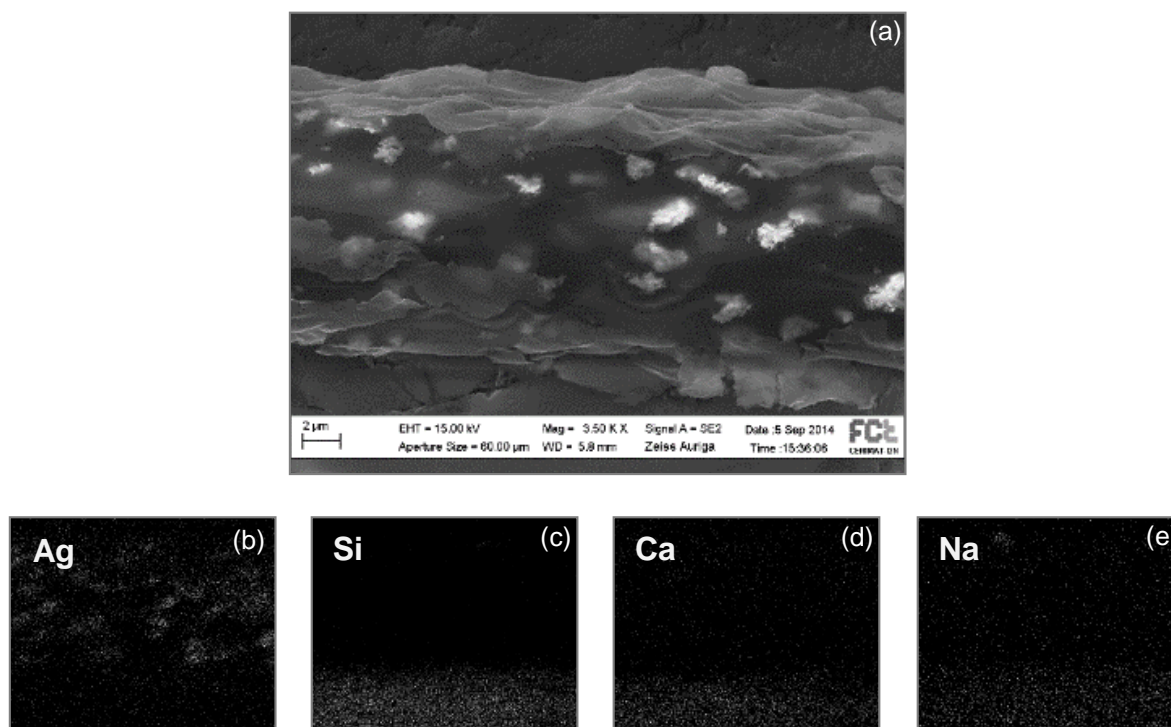


Figura3-4 - (a) Mapa de elétrons secundários da estratigrafia de um negativo em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, contemporâneo. Mapas de raio-x de (b) prata, (c) silício, (d) cálcio e (e) sódio.

3.2. Envelhecimento artificial para destacamento da emulsão

As amostras foram mantidas em ambiente estancado durante 288 horas, com uma HR média de 85% e temperatura entre 20°C e 25°C, sendo que a média é de 21,1°C. Apesar do tempo de exposição a HR elevada, os negativos não reagiram como esperado e a emulsão não destacou do vidro, sendo apenas notórias alterações mínimas da adesão ao vidro em cinco amostras.

Numa tentativa de dar origem ao destacamento da emulsão foram efetuados ciclos de variações drásticas de HR, nos quais foram utilizados sílica gel¹¹ para reduzir a HR a cerca de 40% e um humidificador ultrassónico¹², para rapidamente atingir HR's de 95% (GráficoXII-1).

Com esta tentativa o destacamento, apesar de ter aumentado ligeiramente em algumas amostras, continuou, contudo, a ser muito reduzido e na maioria das amostras não era sequer visível qualquer efeito. Além disso, nas zonas destacadas a emulsão apresentava um nível de ondulação muito acentuado. Além dessa problemática, às 450 horas de ensaio era já visível à vista desarmada a

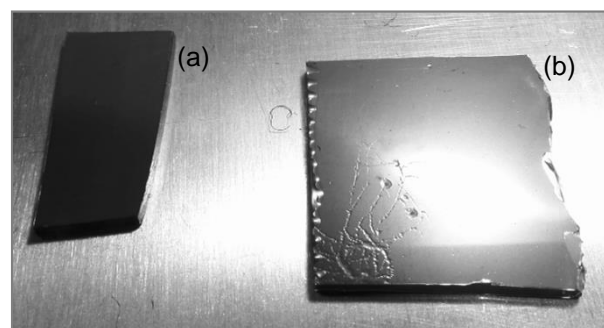


Figura3-5 - Exemplo de amostra que representa o destacamento da emulsão e a presença de fungos (b) e de amostra que não apresentou qualquer alteração na emulsão (a), após 450 horas no ensaio.

¹¹ Sílica gel Laranja (2.0 – 6.0 mm), Laborspirit, Lda. Lote: 103800, Validade: 03/2016.

¹² Humidificador supersónico PIFCO Health, Product No. 1077.

presença de fungos, pelo que foi necessário terminar com os ciclos de HR (Figura3-5).

Assim, não foi possível desenvolver a temática de união de emulsão fotográfica ao suporte.

3.3. União de fragmentos por contacto

A união dos fragmentos apresentou algumas problemáticas. Com o longo tempo de cura necessário para as resinas Hxtal[®] NYL-1 e Araldite[®] 2020 tornou-se difícil a execução da colagem dos fragmentos na medida em que movimentos suaves e o manuseamento impediam a colagem de ocorrer, sendo necessário limpar várias vezes a linha de fratura com álcool etílico, acabando por danificar e alterar visualmente a emulsão (Figura3-6).

Já em relação ao Paraloid[™] B-72, a diferença de solvente utilizado afetou bastante a aplicação do adesivo, uma vez que a taxa de evaporação do xileno em acetato de butilo é inferior à taxa de evaporação da acetona em acetato de butilo. Assim, a aplicação do Paraloid[™] B-72 dissolvido em acetona, relativamente aos outros adesivos, tornou-se mais difícil no sentido em que o adesivo se tornava demasiado espesso e difícil de aplicar de forma uniforme sobre toda a superfície de fratura, fazendo também com que houvesse um maior intervalo entre os fragmentos. Esta característica verificou-se igualmente nas uniões com Paraloid[™] B-72 dissolvido em xileno (Figura3-7).

Outro dos aspetos que prejudicou o trabalho passa pelo Reemay[®] utilizado, devido à presença de fibras que ficaram presas entre a união e o adesivo (Figura3-8). Assim que esta problemática foi detetada, utilizou-se um Reemay[®] de espessura e textura mais fina e uniforme, o que melhorou substancialmente o trabalho. Foi também detetado um excesso de adesivo aplicado em alguns casos, uma vez que ao pressionar os fragmentos para a união este excedente sobrepôs-se, não só no vidro mas também na emulsão, sendo muito difícil aplicar a quantidade de adesivo necessário à união sem produzir excesso. Este excesso é um aspeto a ter em conta na escolha do adesivo, uma vez que existe uma possibilidade deste danificar a emulsão.

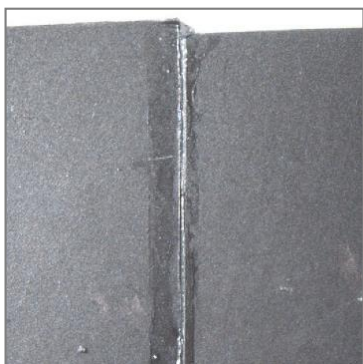


Figura3-6 - Exemplo de negativo com emulsão tingida pelo solvente de limpeza.

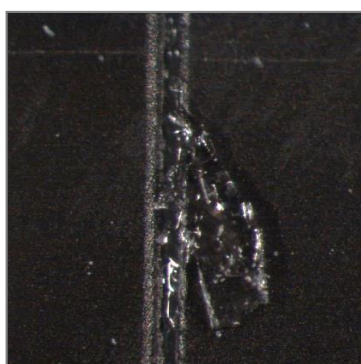


Figura3-7 - Exemplo de espaço entre fragmentos, causado pelo Paraloid[™] B-72 e adesivo sobre a emulsão. Ampliação 11,5x.

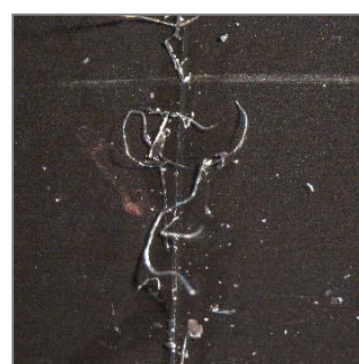


Figura3-8 - Exemplo de negativo com fibras de Reemay[®] fixas na união. Amostra H1_3.

3.3.1. Envelhecimento artificial das amostras unidas

As amostras foram mantidas em ambiente estanque durante os dias correspondentes aos seus tempos (Tabela2-1), a uma HR média de 86% de e temperatura média de 24° C, atingindo um mínimo de 22,5° C e 26,5° C de máxima.

Ao contrário do que aconteceu com as amostras em ensaio de envelhecimento para destacamento da emulsão, neste ensaio - em que o pretendido era apenas testar as reações dos adesivos com a emulsão - algumas das amostras apresentaram destacamento da emulsão, mesmo aquelas que não fizeram parte do t3 (que esteve mais tempo na presença de HR elevada). O destacamento observou-se quer na periferia das amostras, quer na

restante amostra (onde a emulsão se encontra destacada) (Figura3-9), de forma semelhante ao que é encontrado em negativos que se encontram em arquivos. Ainda assim, este destacamento é apenas notório em algumas amostras. Também é possível encontrar destacamento na zona em que foram utilizados os adesivos, no entanto este parece ter sido causado pela reticulação do adesivo.



Figura3-9 - Exemplo de emulsão destacada. Amostra PX2_2. Ampliação 7.5x.

3.3.2. Avaliação do tratamento através de caracterização por MO, μ -FTIR e testes mecânicos

De acordo com os diferentes adesivos as amostras apresentaram resultados díspares, que foram analisados com as técnicas MO e μ -FTIR, e ainda com testes de força às uniões.

Uma vez que foi notório em várias uniões um excesso de adesivo sobre a emulsão, é importante perceber a reversibilidade dos adesivos e das metodologias aplicadas. Nas situações em que foram detetados excessos dos adesivos (gelatina, Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1), a emulsão apresenta um aspeto mais escuro e o adesivo encontra-se impregnado na emulsão. Desta forma, não foi possível dissociar os componentes sem danificar, pelo menos, a camada superficial da emulsão, alterando também assim o aspeto visual da emulsão. Considera-se provável que esta metodologia não seja reversível.

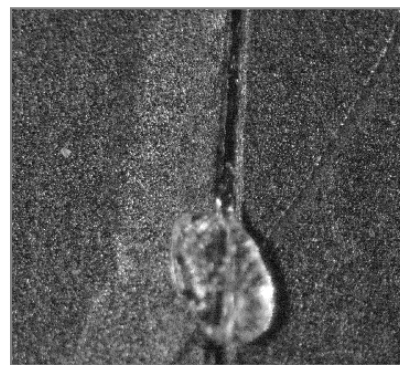


Figura3-10 - Emulsão destacada na zona de união. Amostra P0_2. Ampliação 7.5x.

No caso do Paraloid™ B-72, pode também ocorrer a formação de excesso de adesivo sobre a emulsão. No entanto, ao contrário do que acontece com a Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1, o adesivo não se encontra impregnado, consistindo apenas num material com alguma rigidez sobre a emulsão, sendo facilmente removido da superfície desta com um bisturi ou *micro tool*. Neste sentido, é apenas necessária precaução para não atingir a emulsão e não remover do interior da união. O aspeto importante desta remoção é o facto de não ser visivelmente notória a sua existência, mesmo através de MO, nem a nível molecular, uma vez que as análises de μ -FTIR efetuadas não mostram diferenças entre a emulsão que se encontrou sob o adesivo e a de outro local da emulsão (Figura3-10).

Este é o resultado expectável, devido à polaridade dos materiais. Quanto mais polar é o adesivo, maior é a probabilidade deste interagir com a emulsão fotográfica, uma vez que esta também

é polar. Uma vez que tanto o xileno como a acetona são materiais apolares (sendo o xileno mais apolar), o Paraloid™ B-72 com ambos os solventes não apresenta afinidade com a emulsão fotográfica. No caso da acetona, esta poderá não reagir apenas porque a evaporação do solvente é muito rápida e não chega a entrar em contacto com a emulsão. Como as resinas epoxídicas estudadas são polares, é visível a interação destas com a emulsão, não sendo então aconselháveis a sua utilização em intervenções em negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro [19,26].

A análise das uniões efetuada através de MO permitiu observar a interação visual dos adesivos com a emulsão, tendo sido realizada antes e depois da união, para perceção das diferenças. No entanto, a emulsão acabou por se mostrar relativamente homogénea, pelo que as imagens anteriores à união são muito semelhantes àquelas após a união, excluindo apenas zonas com oxidação da prata presente ou variação de sais de prata (imagens mais ou menos escuras).

Deste modo foi possível observar a forma como a emulsão é quebrada no momento da separação dos fragmentos, sendo que nem sempre é criado um corte linear com o corte do vidro, mas sim um corte irregular que acaba por remover parte da emulsão do vidro, que fica suspensa no outro fragmento (Figura3-11). Este é um aspeto importante a ter em conta no momento da colagem, uma vez que a emulsão deve ficar posicionada sobre o fragmento a que se vai unir, e deve também ser unida ao vidro do qual foi destacada. Através de MO é também perceptível a mancha causada pela limpeza da linha de fratura com etanol. Aparentemente, em alguns casos parece alterar a distribuição dos sais de prata na emulsão (Figura3-12 e Figura3-13). A presença e intensidade das manchas é mais notória em zonas com oxidação da prata, onde são também encontrados casos iridescentes.

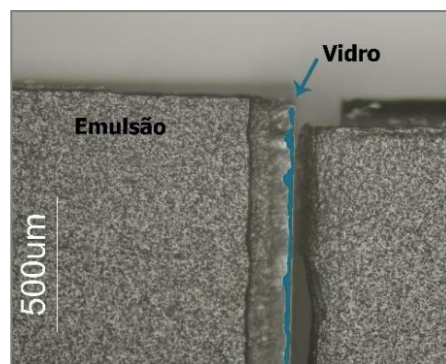


Figura3-11 - Imagem de MO onde é perceptível a forma irregular em que a emulsão se quebra. Amostra G2_3.

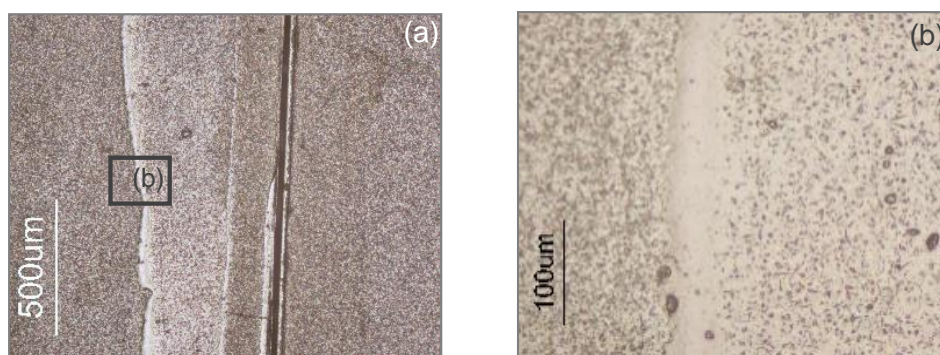


Figura3-12 - Imagens de MO em Campo Claro de manchas provocadas por ação do solvente. Amostra P3_2. (b) Pormenor das manchas provocadas por ação de solvente.

Esta técnica permite também perceber melhor o que ocorre em termos físicos entre a emulsão e os adesivos. Assim, no caso da Araldite® 2020, gelatina e Hxtal® NYL-1 o adesivo penetra na emulsão, cobrindo em parte os sais de prata. Nestes casos, em zonas com uma camada de adesivo mais espessa, os sais de prata não são visíveis, enquanto em zonas com camadas mais finas e com diferentes níveis de focagem são perceptíveis alguns sais de prata. Consequentemente, a ausência de

sais de prata dever-se-á ao facto de estes estarem cobertos, sendo por isso omitidos através da Microscopia Ótica (Figura3-14, Figura3-15 e Figura3-16).

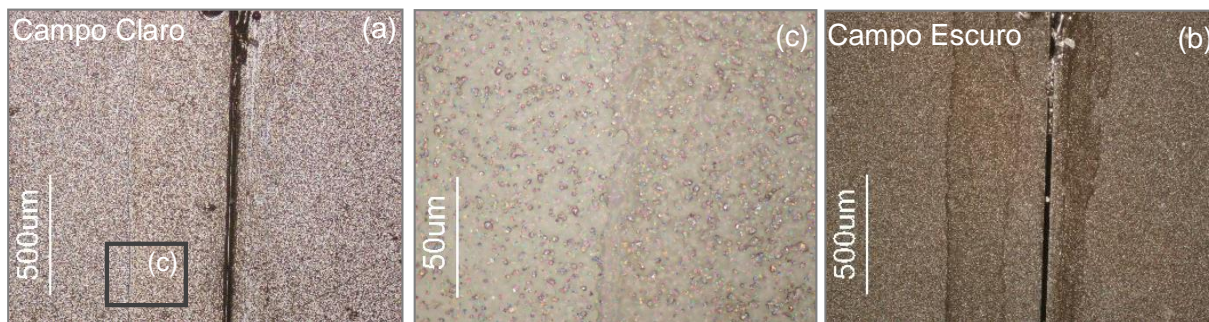


Figura3-13 - Imagem de MO, (a) em Campo Claro e (b) em Campo Escuro de mancha causada por adesivo. (c) Pormenor da mancha causada pelo adesivo, em Campo Claro. Amostra PX1_1.

Em relação aos negativos unidos com Paraloid™ B-72, quer nos casos em que foi utilizado como solvente acetona, quer no caso de xileno, a MO permite perceber que em termos visuais não são notórias alterações da emulsão no local da remoção do adesivo, comparativamente à emulsão que não esteve em contacto com qualquer adesivo (Figura3-17 e Figura3-18).

Neste trabalho não são apresentadas imagens de Microscopia Ótica de todos os tempos, uma vez que não foram notórias quaisquer diferenças visuais consoante os tempos em ensaio de humidade (Tabela2-1).

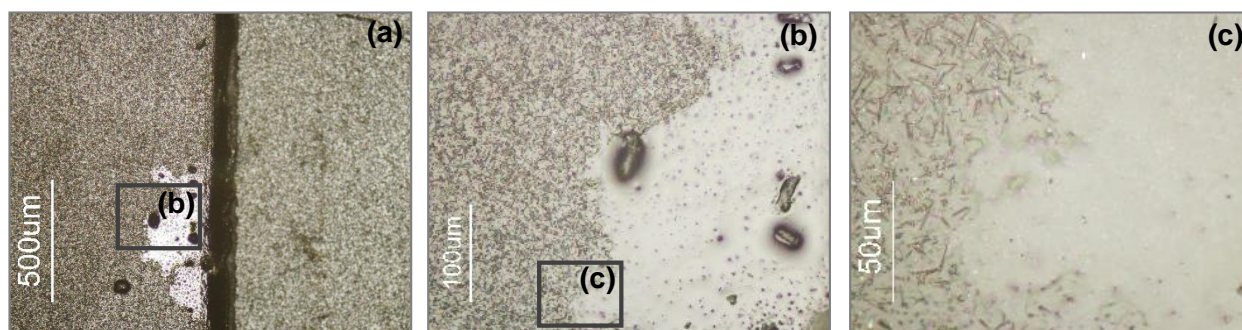


Figura3-14 - Imagens de MO em Campo Claro, de manchas causadas por Araldite® 2020. Amostra A0_2.

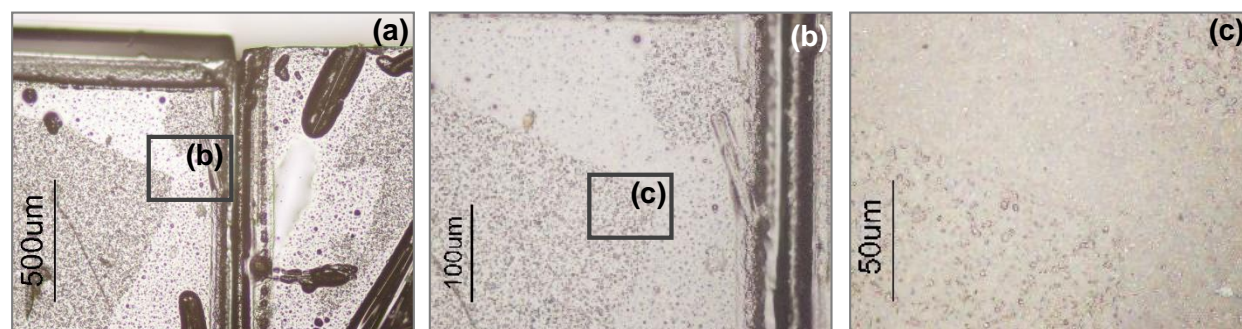


Figura3-15 - Imagens de MO em Campo Claro, de manchas causadas por Hxtal® NYL-1 e também presença de fibras que ficaram fixadas no adesivo. Amostra H2_1.

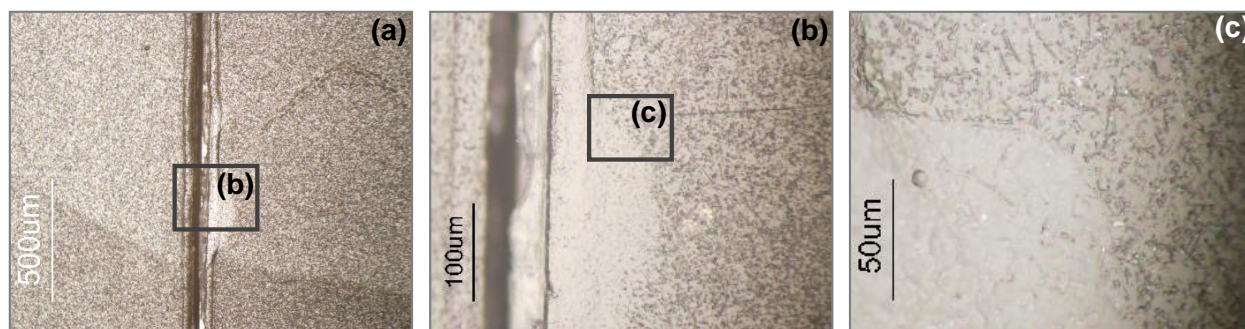


Figura3-16 - Imagens de MO em Campo Claro, de manchas causadas por Gelatina. Amostra G0_2.

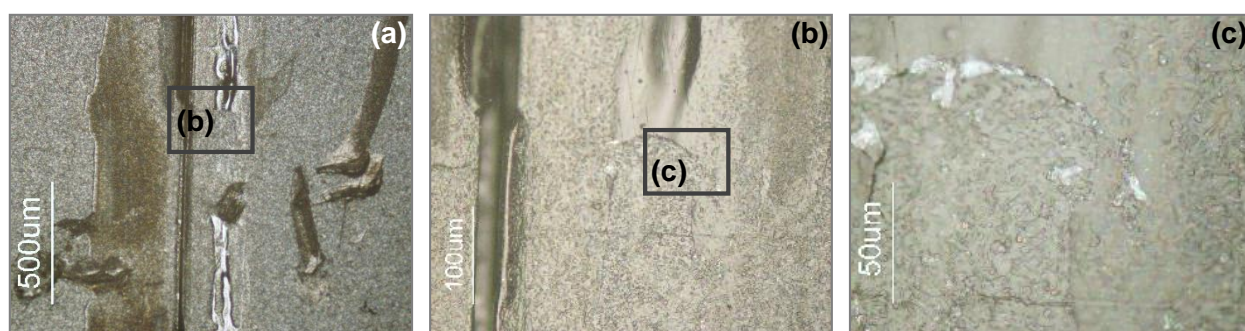


Figura3-17 - Imagens de MO em Campo Claro, Paraloid™ B-72 em Xileno e área onde foi removido adesivo sobre a emulsão. Amostra PX2_3.

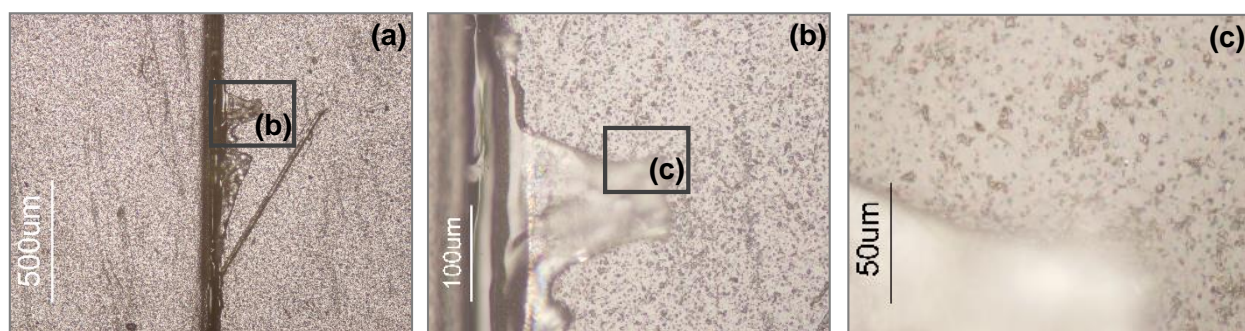


Figura3-18 - Imagens de MO em Campo Claro, Paraloid™ B-72 em Acetona (zonas mais claras), área onde foi removido adesivo sobre a emulsão, e também manchas causadas por etanol para limpeza da linha de fratura. Amostra P2_1.

Uma vez que através de MO as resinas epoxídicas revelaram interação com a emulsão fotográfica, ao contrário do Paraloid™ B-72 que não mostrou qualquer interação, foram realizadas análises de μ -FTIR ao Paraloid™ B-72 com os diferentes solventes, ao longo dos tempos (Tabela2-1), bem como à emulsão fotográfica que se encontrou sob o Paraloid™ B-72.

Relativamente às análises realizadas a padrões de Paraloid™ B-72 em acetona, ao longo dos tempos do ensaio, os espectros obtidos no t0 e t1 não apresentam diferenças de intensidade. Por sua vez, com os espectros referentes aos padrões de t2 e t3 (na página nº 14), é perceptível que se dá uma intensificação das bandas de distensão e flexão referentes ao grupo funcional C-H, e bandas de distensão do grupo funcional C-O (exceto a banda com número de onda 1026 cm^{-1}) ao longo do tempo do ensaio de envelhecimento artificial. Relativamente à banda referente ao grupo funcional C-C e as

bandas de “rocking” referentes ao grupo funcional C-H apenas apresenta um aumento de intensidade no espectro de t3 (Figura3-19).

As análises realizadas a padrões de Paraloid™ B-72 em xileno, ao longo dos tempos do ensaio (Figura3-20), apresentam ligeira alteração da intensidade das bandas entre os tempos de exposição a HR elevada, mostrando-se mais resistente à degradação, que o Paraloid™ B-72 em acetona (Tabela3-1).

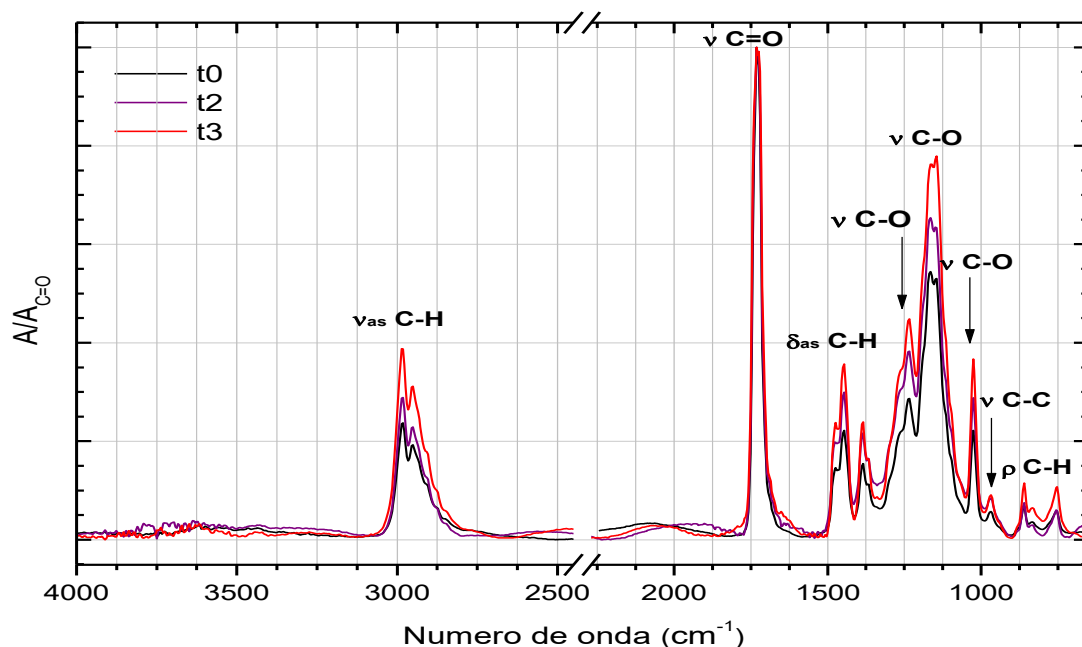


Figura3-19 - Espectros de infravermelho correspondentes ao padrão de Paraloid™ B-72 com acetona, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t2 (30 dias): linha roxo; t3 (45 dias): linha vermelha), normalizados pela ligação C=O.

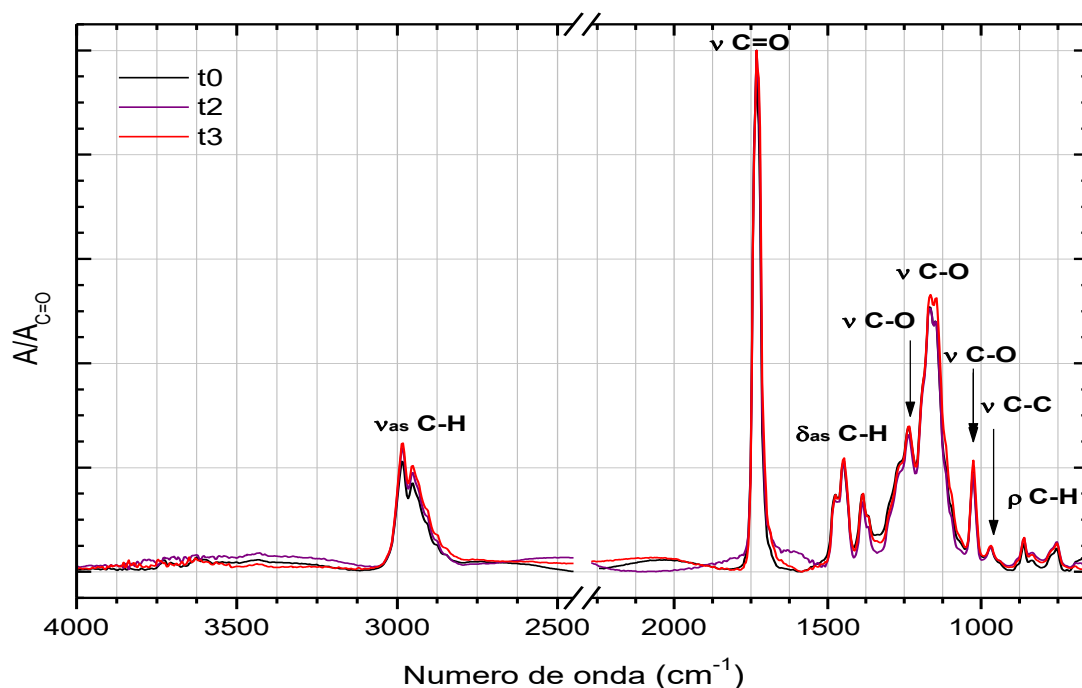


Figura3-20 - Espectros de infravermelho correspondentes ao padrão de Paraloid™ B-72 com xileno, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t2 (30 dias): linha roxo; t3 (45 dias): linha vermelha), normalizados pela ligação C=O.

Tabela3-1 - Principais absorções de infravermelho, normalizadas pela ligação C=O para Paraloid™ B-72 com acetona e xileno, nos diferentes tempos de ensaio de humidade (na página nº 14).

Grupos funcionais [23,25– 27]	Paraloid™ B-72 com acetona			Paraloid™ B-72 com xileno		
	t0	t2	t3	t0	t2	t3
$\nu_{\text{as}} \text{ C-H}$ (2985 cm^{-1})	0,24	0,29	0,39	0,22	0,24	0,25
$\nu_{\text{as}} \text{ C-H}$ (2951 cm^{-1})	0,19	0,23	0,31	0,17	0,19	0,20
$\nu \text{ C=O}$ (1732 cm^{-1})	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$\delta \text{ C-H}$ (1446 cm^{-1})	0,22	0,30	0,36	0,21	0,21	0,22
$\nu \text{ C-O}$ (1165 cm^{-1})	0,54	0,65	0,76	0,51	0,50	0,53
$\nu \text{ C-O}$ (1026 cm^{-1})	0,22	0,30	0,37	0,20	0,19	0,21
$\nu \text{ C-C}$ (968 cm^{-1})	0,06	0,08	0,09	0,05	0,05	0,05
$\rho \text{ C-H}$ (833 cm^{-1})	0,04	0,03	0,06	0,02	0,04	0,03

Em relação à emulsão fotográfica que se encontra sob o Paraloid™ B-72, esta foi também analisada por μ -FTIR, revelando não haver interação do Paraloid™ B-72, uma vez que os picos presentes na emulsão fotográfica que não esteve em contacto com qualquer adesivo são os mesmos, não surgindo novos picos relativos ao adesivo (Figura3-21), tal como acontece quando o solvente utilizado é o xileno (Figura3-22).

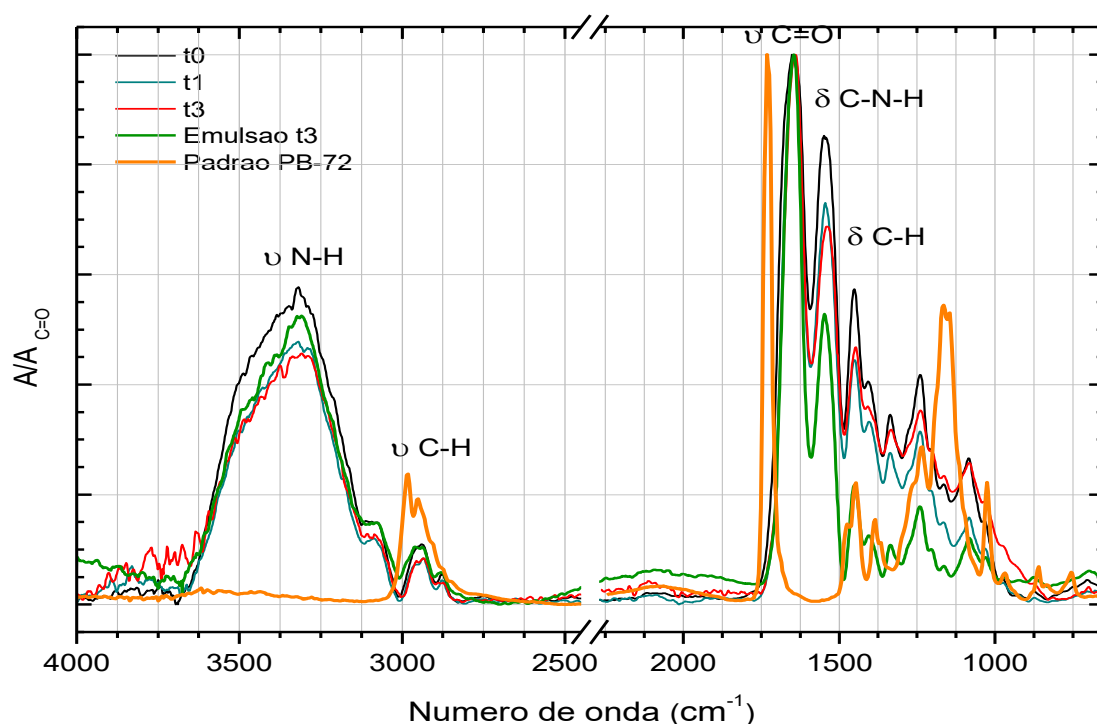


Figura3-21 - Espectros de infravermelho correspondentes à emulsão fotográfica sob Paraloid™ B-72 com acetona, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t1 (15 dias): linha turquesa; t3 (45 dias): linha vermelha); à emulsão fotográfica sem contacto com adesivos (Emulsão t3: linha verde escuro) e ao padrão de Paraloid™ B-72 com acetona no t0 (Padrao PB-72: linha laranja), normalizados pela ligação C=O [24].

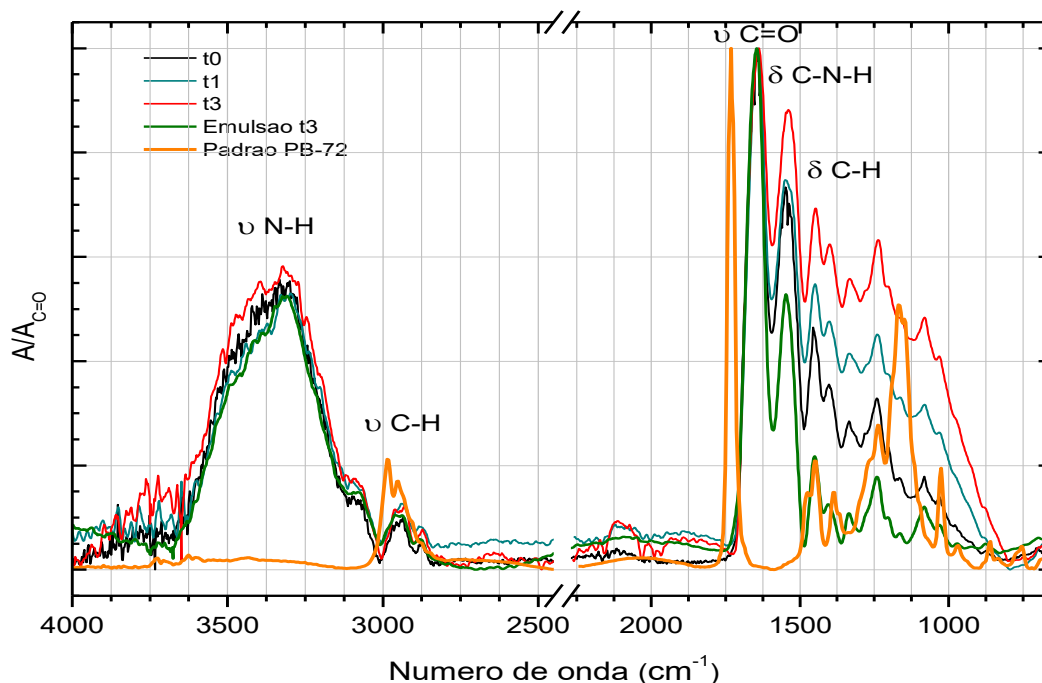


Figura3-22 - Espectros de infravermelho correspondentes à emulsão fotográfica sob Paraloid™ B-72 com xileno, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t1 (15 dias): linha turquesa; t3 (45 dias): linha vermelha); à emulsão fotográfica sem contacto com adesivos (Emulsão t3: linha verde escuro) e ao padrão de Paraloid™ B-72 com acetona no t0 (Padrao PB-72: linha laranja), normalizados pela ligação C=O [24].

3.3.3. Testes mecânicos

O ensaio mecânico realizou-se com o objetivo de testar o poder de união dos adesivos aos fragmentos. Em 48 amostras unidas, 27 delas foram-se separando com o manuseamento, pelo que não foi possível realizar os testes de mecânicos a estas amostras.

Os ensaios de tração consistiram num mecanismo em que a amostra é segura em duas garras da máquina de tração (Anexo XIII), na qual é aplicada uma carga crescente na sua direção axial, alongando as amostras. As cargas são medidas pelo *software* e os dados levam à formação de curvas de tensão nas quais se pode avaliar o comportamento do material durante o ensaio [24].

Estas garras não são estáticas, fazendo ligeiros movimentos rotacionais, pelo que ao prender as amostras em cada uma das garras ligeiros movimentos das mesmas fizeram com que a união entre os fragmentos deixasse de existir ou enfraquecesse. Foram ignorados vários valores em que esta rotação foi visualmente detetada, no entanto um enfraquecimento da união causado pela máquina pode ter ocorrido sem ser detetado, pelo que valores obtidos podem não ser realistas.

Desta forma existiram 4 casos em que os movimentos das garras foram bastante perceptíveis e os valores não foram contabilizados. Assim, foram apenas 17 as amostras com validade estatística, sendo que apenas foi possível fazer uma média de 3 pontos somente em dois casos, Paraloid™ B-72 em xileno de t1 e Hxtal® NYL-1 de t2 (Tabela XI-1 e Tabela XI-2) Não é, portanto, possível fazer comparações entre os diferentes adesivos e amostras envelhecidas, uma vez que os resultados não são conclusivos.

Em relação às amostras unidas com gelatina não foi possível realizar qualquer ensaio de tração, uma vez que nenhuma das amostras se manteve unida à data dos ensaios de força.

Estes resultados relativos à união dos fragmentos, para além da diferente capacidade dos adesivos, poder-se-á dever também à metodologia utilizada. Ao contrário do que aconteceria num caso prático, em que a peça quebra aleatoriamente e as fraturas não são lineares, a união foi feita em vidro que foi cortado com ponta de diamante criando assim um corte linear, com poucos pontos de ancoragem¹³, dificultando a união.

3.4. União de fragmentos através de metodologia com recurso a reforços

De forma a estudar uma diferente metodologia de união de fragmentos, foram preparadas novas amostras, metodologia diferente (com recurso a pontos de reforço de adesivo).

3.4.1. Testes mecânicos

Foram realizados testes mecânicos às amostras unidas com a metodologia que recorre a reforços nas mesmas condições referidas para as amostras unidas com a metodologia que não utiliza pontos de reforço.

A metodologia com recurso a pontos de reforço apresentou algumas problemáticas para a aplicação da resina Hxtal[®] NYL-1 uma vez que, ao ser criada uma camada de excesso do lado da emulsão, cola-se ao Reemay[®], e danificando bastante a emulsão. Outra das situações que se verificou foi a formação de tensões causadas pelos adesivos, em que a união dos fragmentos não ficou plana, criando-se um ângulo do lado da camada de adesivo de reforço (Figura3-23). Este comportamento foi previsto e verificou-se que ocorreu de forma mais significativa nas situações em que se aplicaram Hxtal[®] NYL-1 e Araldite[®] 2020. Outra das causas plausíveis para a ausência de planificação pode dever-se ao facto de não terem sido aplicados pesos, que permitem a estabilização física das amostras, servindo para planificar a união, ao contrariar as tensões causadas pelos adesivos, e garantindo que a união se mantém, favorecendo consequentemente a colagem dos fragmentos.

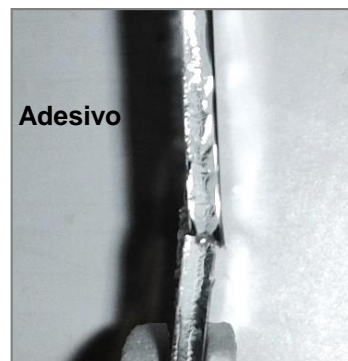


Figura3-23 - União de fragmentos que não ficaram planos.

No entanto, em termos visuais, esta intervenção não interfere com a união, principalmente devido à semelhança entre os índices de refração dos adesivos e do vidro.

Os testes de força realizados nos fragmentos unidos com reforço apresentam igualmente resultados díspares entre si (Tabela3-2). Estes resultados podem ser consequentes da instabilidade da máquina de tração ou de uma união e/ou cura/secagem insuficiente.

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que os adesivos não sofrem uma deformação considerável; comparando com valores obtidos por Inês Coutinho [27] que realiza os testes mecânicos com provetes de adesivos, ao contrário deste estudo em que o adesivo é aplicado no material, os valores comparados (das resinas Araldite[®] 2020 e Hxtal[®] NYL-1 no tempo 0 de Coutinho

¹³ Pontos de ancoragem são pontos numa zona de cedência não linear, que criam irregularidades.

[27]) mostram que aplicados, os adesivos rompem com uma tensão muito menor e sofrem menor deformação, estando o adesivo mais duro e quebrando mais cedo.

Considerando a metodologia aplicada, esta envolve riscos para a salvaguarda destas peças na medida em que os fragmentos unidos com Hxtal[®] NYL-1 sofreram alteração visual na superfície da emulsão; criou tensões na zona de colagem; e penetrou a emulsão. Além disso, torna-se difícil de planificar os negativos sem recorrer a qualquer peso e cria uma linha de colagem visível, impedindo a aproximação fragmentos.

Comparando os valores de tensão de rotura entre as uniões realizadas por contacto, sem recurso a pontos de reforço, e com o novo método, com recurso a pontos de reforço (sendo que, como referido anteriormente, os testes às primeiras uniões apresentam bastantes deficiências), apenas no caso da Hxtal[®] NYL-1 o valor das uniões iniciais é superior aos valores do método com reforços. Em todos os outros casos, as amostras unidas com reforço apresentam maior poder de união. Apesar de as resinas epoxídicas apresentarem maior poder de adesão que o Paraloid[™] B-72, não são as mais adequadas, uma vez que penetram na emulsão fotográfica.

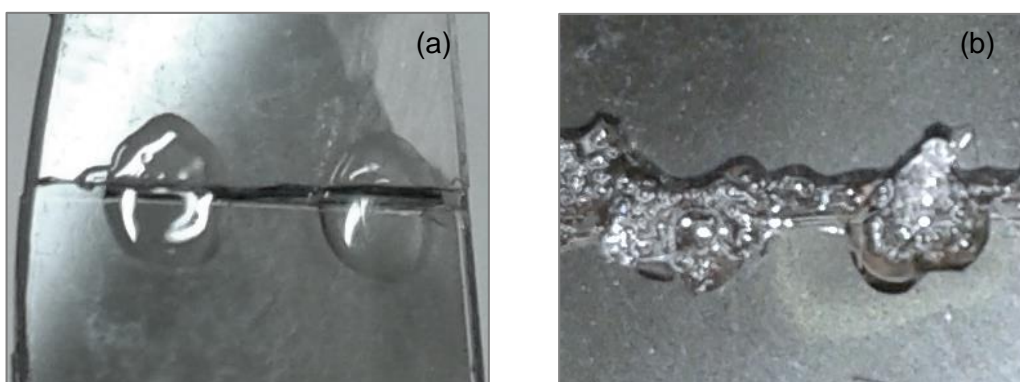


Figura3-24 - (a) Pormenor dos pontos de reforço com Paraloid[™] B-72 e xileno. (b) Pormenor dos pontos de reforço com Paraloid[™] B-72 e acetona.

Relativamente ao Paraloid[™] B-72 com os diferentes solventes, é de destacar os resultados obtidos na aplicação de Paraloid[™] B-72 com acetona, uma vez que apresentou valores uniões mais consistentes. No entanto, com esta metodologia os reforços em adesivo ficam muito notórios sobre a fratura, uma vez que se criam muitas bolhas (Figura3-24).

Comparando todos os resultados das análises e testes realizados, bem como as dificuldades encontradas com cada um dos adesivos, pode concluir-se que o Paraloid[™] B-72 em xileno é o adesivo mais apropriado para intervenções de união de fragmentos de negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro. No entanto, é essencial a continuação e desenvolvimento deste estudo, quer a nível de adesivo, quer a nível de metodologias de trabalho.

Tabela3-2 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração das amostras unidas por Paraloid™ B-72 em Xileno, Paraloid™ B-72 em Acetona, Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1, com filme de adesivo sobre o suporte.

	Paraloid™ B-72 em Xileno	Paraloid™ B-72 em Acetona	Araldite® 2020	Hxtal® NYL-1
Módulo de Young (MPa)	145.1	146.6	142.9	68.0
	78.7	130.4	144.3	96.3
	160.4	134.6	175.9	172.8
Média (MPa)	128.1 ±40	137.2±8	154.4±17	112.4±50
Tensão de rotura (MPa)	0.7	1.9	1.5	0.1
	0.3	0.6	1.7	0.4
	1.6	0.5	1.7	1.7
Média (MPa)	0.9±0.7	1.0±0.7	1.6±0.1	0.8±0.8
Deformação até à rotura (%)	0.6	1.9	4.1	0.4
	0.4	0.6	1.7	0.6
	1.1	0.4	1.2	1.1
Média (%)	0.7±0.3	0.9±0.8	2.3±1.5	0.7±0.3

4. Conclusões

Através das várias metodologias e adesivos testados foi possível perceber o impacto que cada ação de estabilização pode ter na conservação e preservação de negativos fotográficos de gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, em particular na emulsão fotográfica.

Em questões de reversibilidade, apenas as uniões com Paraloid™ B-72 mostraram reversibilidade da união ou de excessos provocados sobre a emulsão, sem danificar ou alterar a emulsão. No entanto, o Paraloid™ B-72 pode provocar uma linha de fratura mais espessa ou no caso de uma emulsão enfraquecida junto à linha de fratura, o adesivo pode alojar-se entre o vidro e a emulsão, danificando-a. Este afastamento dos fragmentos é mais notório nos casos em que o solvente utilizado foi a acetona, uma vez que o adesivo apresenta uma maior viscosidade tornando-se mais difícil de aplicar e apresentando também uma união mais fraca, comparativamente com o adesivo em xileno. A variação estudada para este adesivo relacionou-se apenas com o solvente utilizado, uma vez que apenas foi testada uma concentração, igual para cada solvente. Assim, é de todo o interesse para a preservação desta espécie fotográfica que futuramente seja estudada a aplicação dos adesivos com diferentes concentrações.

Também relativamente à degradação do adesivo com os diferentes solventes, através das análises por μ -FTIR, foi perceptível uma maior alteração do Paraloid™ B-72 com acetona, do que com xileno. No entanto, a união com Paraloid™ B-72 em xileno obriga a uma intervenção com medidas de segurança, nomeadamente máscara de proteção e/ou ventilação (a qual, na maioria das vezes, não está disponível no contexto de trabalho das instituições onde este tipo de peças está presente), uma vez que é um solvente tóxico.

No que diz respeito aos restantes adesivos, a gelatina, para além de interferir visualmente com a emulsão, apresenta um poder de adesão muito baixo. Já as resinas epoxídicas estudadas, com uma metodologia mais trabalhada poderão apresentar resultados de união satisfatórios. No entanto provocam facilmente excessos sobre a emulsão e danificam-na, sem reversibilidade.

Em relação à capacidade de união das metodologias e adesivos estudados, a metodologia recorrendo a pontos de reforço surge com maior eficácia de união uma vez que um número muito maior de amostras se manteve unida até aos testes mecânicos.

Outra das questões prende-se com o tipo de fratura criada, linear no primeiro caso e aleatória no segundo, sendo que a fratura linear provoca uma fraca adesão e uma perda das funcionalidades dos adesivos estudados.

Este estudo pretende ser um alertar de consciência para a preservação dos negativos com suporte em vidro, e o início de um trabalho a ser amplamente desenvolvido no futuro, com o intuito de conhecer o impacto que as intervenções realizadas têm nestes materiais. Pretende também sugerir uma metodologia que proporcione a preservação, estabilização e reconhecimento que esta espécie fotográfica merece, quer pela sua importância a nível físico e químico para o mundo da fotografia, quer pelo conteúdo cultural e histórico que carrega e transmite.

5. Bibliografia

- [1] B. Lavédrine, J.P. Gangolfo, J. McElhone, S. Monod, *Photographs of the Past. Process and Preservation*, 2ª ed., Gregory Britton, Los Angeles, 2009.
- [2] L. Pavão, *Conservação de Coleções de Fotografia*, 1ª ed., Dinalivros, Lisboa, 1997.
- [3] M. Valverde, *Photographic negatives: nature and evolution of processes*, 2005: pp. 9–18.
- [4] E. Kodak, *Preservation of photographs*, Kodak Publ, Eastman Kodak, Rochester, 1979.
- [5] K. Whitman, J. Chen, M. Osterman, *The History and Conservation of Glass Supported photographs*, George Eastman House & Image Permanence Institute, 2007.
- [6] K. Hendriks, *The Preservation and Restoration of Photographic Materials in Archives and Libraries: A RAMP Study with Guidelines*, 1984.
- [7] C.B. Neblette, *Photography: its materials and processes*, 6ª ed., D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1962.
- [8] P. Glafkidès, *Chimie et Physique Photographiques - Tome 1*, 5ª ed., Usine Nouvelle, Paris, 1987.
- [9] *Rousselot: Improvement by nature* (Acedido a 25 de Agosto de 2014). Disponível em: <<http://www.rousselot.com/pt/gelatina-rousselot/caracteristicas/definicao-e-descricao/ponto-isoeletrico/>>
- [10] S.P. Koob, *Conservation and Care of Glass Objects*, Archetype Publications, Londres, 2006.
- [11] S. Davison, *Conservation and Restoration of Glass*, Oxford, 1989.
- [12] C. McCabe, *Preservation of 19th-century Negatives in the National Archives*, *J. Am. Inst. Conserv.*, 1991, 30: 41–37.
- [13] S. Rempel, *The care of Photographs*, Nick Lyons Books, New York, 1987.
- [14] G. Di Pietro, *Silver mirroring on silver gelatin glass negatives*, Universität Basel, 2002.
- [15] S. Clark, *The conservation of wet collodion positives*, *Int. Inst. Conserv. Hist. Artist. Work.* 1998, 43: 231–241.
- [16] J. Batkin, *Putting It All Together: The Assembly and Rehousing of Glass Plate Negatives*, *Smithson. Inst. Arch.*, 2012. (Acedido a 30 de Setembro de 2013). Disponível em: <<http://siarchives.si.edu/blog/assembling-and-rehousing-glass-plate-negatives>>
- [17] S. Lopes, A. Coelho, L. Pavão, *Coleção Foto- Estefânia e Coleção Carlos Relvas, Relatório para a disciplina Projecto II*, Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2014.
- [18] N.S. Brommelle, E.M. Pye, P. Smith, G. Thomson, *Adhesives and Consolidants*, *Int. Inst. Conserv. Hist. Artist. Work*, 1984.
- [19] C. V. Horie, *Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings*, Butterworths & Co Ltd., 1987.
- [20] B. Lavédrine, *A Guide to the Preventive Conservation of Photograph Collections*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2003.
- [21] P. Cardoso, *Rede Angola - Menongue*. (Acedido a 22 de Agosto de 2014). Disponível em: <<http://www.redeangola.info/roteiros/menongue/>>
- [22] IPAD - Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento. (Acedido a 14 de Outubro de 2014). Disponível em : <http://ns1.ipad.mne.gov.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=29&Itemid=60>
- [23] S. Koob, *The use of Paraloid B-72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials*, *Stud. Conserv.*, 1986, 31: 7–14.

- [24] M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science – Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- [25] T. Uchino, T. Sakka, M. Iwasaki, Interpretation of Hydrated States of Sodium Silicate Glasses by Infrared and Raman Analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74: 306–313.
- [26] R. Chang, *Química*, oitava edição, Mcgraw-Hill, 2005, pp. 386-401
- [27] I. Coutinho, A. Ramos, *Resinas epoxídicas - estudos de envelhecimento acelerado e sua aplicação em Conservação e Restauro de vidro*, Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [28] S. Chapman, D. Mason, The use of Paraloid B-72 as a surface consolidant for stained glass, *J. Am. Inst. Conserv.*, 2003, 42: 381–392.
- [29] B.A. Buckley, H. Houp, *Acrylic Resin Varnishes, Paraloid B-72*, in: W. Samet (Ed.), *Am. Inst. Conserv. Hist. Artist. Work. Paint. Spec. Gr., Paintings*, 1998, pp. 137–150.
- [30] A. Davidson, G.W. Brown, *Paraloid TM B-72: Practical Tips for the Vertebrate Fossil Preparator of Natural History Collections*, 2012.
- [31] Paintings Specialty Group of the American Institute for Conservation, *Acrylic Resin Varnishes. Paraloid B-72*, in: *Paint. Conserv. Cat. Varn. Surf. Coatings*, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. Paintings Specialty Group, 1996, pp. 137–151.
- [32] I.S. Tsagkalias, E.C. Vouvoudi, I.D. Sideridou, Kinetics Study of Curing by FT-IR and Dynamic Thermomechanical Analysis of the Glass-Conservation Epoxy Resin HXTAL-NYL-1, *Macromol. Symp.*, 2013, 331-332: 123–128.
- [33] E.G. Karayannidou, D.S. Achilias, I.D. Sideridou, Cure kinetics of epoxy–amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic, *Eur. Polym. J.* 2006, 42: 3311–3323.
- [34] K. Costa, I. Pinheiro, G. Calazans, M. Nascimento, Avaliação dos riscos associados ao uso do xilol em laboratórios de anatomia patológica e citologia, *Rev. Bras. Saúde Ocup.* 2007, pp. 50–56.
- [35] EMFAL – Empresa Fornecedora de Álcool Ltda, *Informativo técnico – Xileno*. (Acedido a Novembro de 2014). Disponível em: <<http://www.emfal.com.br/ficha-tecnica/alcool-etilico-hidratado-928-inpm.pdf>>
- [36] A Cooperative of Photographers — Artists, Scientists, Historians: Emulsions, Dedicated to the Renaissance of Handcrafted Silver Gelatin, *The Light Farm* (Acedido a 19 de Maio de 2014). Disponível em: <<http://www.thelightfarm.com/>>
- [37] M.S. Pedersen, *Alternative photography - The silver gelatin dry plate process*, (Acedido a 19 de Maio de 2014). Disponível em: <<http://www.alternativephotography.com/wp/processes/gelatin-silver/silver-gelatin-dry-plate-process>>
- [38] M.A. Smith, P. Chamlee, *Proof that Azo is a Long-Scale Paper*, 2011 (Acedido a 20 de Maio de 2014). Disponível em: <http://www.michaelandpaula.com/mp/DJ_curves_article.htm>
- [39] Kodak Professional (Acedido a 20 de Maio de 2014). Disponível em: <<http://www.kodak.com/global/en/professional/products/chemistry/bwPaperProcessing/dektolDeveloper.jhtml?pq-path=14045>>
- [40] T. Padfield, *The Control of Relative and Air Humidity and Picture in Show-cases Pollution Frames*, *Stud. Conserv.* 1966, 11: 8–30.
- [41] J.W. Walkinshaw, R.G. Thurman, S.F. Jakubsen, *Equilibrium relative humidities over saturated salt solutions*, 2002, pp. 1–3.
- [42] Omga.com @, *Equilibrium Relative Humidity-Saturated Salt Solutions*, (Acedido em Abril de 2014). Disponível em: <www.omga.com>
- [43] *Museums & Galleries Commission, The Science For Conservators Series: Volume 3: Adhesives and Coatings*, Routledge, 1992.
- [44] S. Bradley, *Strength testing of adhesives and consolidants for conservation purposes*, *Int. Inst. Conserv. Hist. Artist. Work.*, 1984.
- [45] A. Jesus, J.P. Borges, *Desenvolvimento de um novo fio de sutura à base de poliuretanos e quitosano*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [46] E.G. FCUP, *Fotogrametria*, 2003 (Acedido a 26 de Agosto de 2014). Disponível em: <http://www.fc.up.pt/lic_eg/fotogrametria.html>
- [47] P. Redweik, *Fotogrametria Aérea*, 2007 (Acedido a 26 de Agosto de 2014). Disponível em: <http://enggeografica.fc.ul.pt/ficheiros/apoio_aulas/fotogrametria_aerea_1.pdf>
- [48] U. Junior, *Proposta para o desenvolvimento de uma ortofoto atualizada da UFMG*, Monografia para grau de especialista em Geoprocessamento, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

Anexos

I. História dos Negativos em colódio com suporte em vidro

Em 1847 Abel Niépce Saint-Victor substituiu o papel pelo vidro, aplicando sobre este uma emulsão fotográfica, a albumina, na qual ficam suspensos os sais de prata. A utilização de albumina¹ enquanto emulsão fotográfica deu-se em 1840, mas apenas em 1848 foi possível a sua utilização por fotógrafos [1,2,5]. A preparação do processo era feita através de revestimento do vidro com uma solução de clara de ovo, água, e brometo e iodeto de potássio, e depois de seco era sensibilizado ao ser mergulhado num banho com ácido acético e nitrato de prata [1]. A revelação era feita através de banhos de revelação alternados de soluções de ácido gálico e nitrato de prata [1,2]. Apesar deste processo produzir imagens com elevado detalhe, não apresentava a sensibilidade desejada à luz, requerendo tempos de exposição longos, de cerca de 5 a 15 minutos. Tendo em conta este facto, este processo foi mais utilizado para captar paisagens e monumentos em detrimento da sua utilização para a prática da fotografia de estúdio, e consequentemente de retratos [2,5].

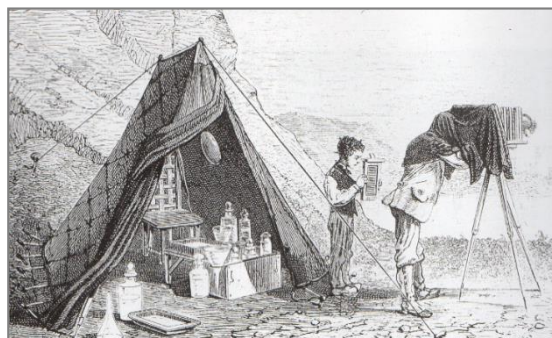


Figura I-1 - Câmara escura de um fotógrafo no exterior, por volta de 1850 [1].

Por volta de 1851, os negativos em albumina com suporte em vidro foram gradualmente substituídos por negativos com emulsão fotográfica em colódio² com suporte em vidro. Este processo fotográfico, que surgiu através de Frederick Scott Archer, era mais sensível que o processo em albumina e permitiu obter tempos de exposição mais reduzidos [1]. Contudo, uma vez que este é impermeável, a sensibilização, a exposição e a revelação da imagem devem ser realizadas enquanto a emulsão ainda se encontra húmida. Este facto levou a uma maior utilização destes negativos em estúdio, uma vez que a sua utilização no exterior exigia que o fotógrafo construísse uma câmara escura improvisada para produzir os negativos e revelá-los (Figura I-1) [1,2]. A aplicação da emulsão em colódio levantava alguns problemas como a falta de adesão. De forma a promover a adesão, a superfície do vidro podia ser revestida primeiro com uma camada de albumina [3].

Mais tarde surgiram negativos em colódio seco, em que sobre o colódio húmido sensibilizado era aplicada uma camada de gelatina líquida ou goma-arábica, tornando-se permeável e evitando a necessidade de captação de imagem e revelação imediata após a aplicação do colódio [2,3].

Os negativos em colódio com suporte em vidro foram essencialmente utilizados entre 1851 e 1885, sendo difícil atualmente distinguir se o processamento de um negativo em colódio foi feito com colódio húmido ou seco. Em alguns casos é ainda possível encontrar um revestimento de verniz (Figura I-2) [2,3].

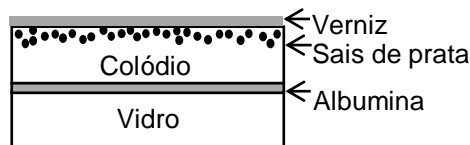


Figura I-2 - Estratigrafia de um negativo em vidro de colódio.

II. Fichas de diagnóstico das peças estudadas da coleção IPAD



Instituto de Investigação Científica Tropical /Arquivo Histórico Ultramarino

CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

CONDITION REPORT

Identificação

Coleção: Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento.

Sigla: IPAD 33-109

Legenda: Inexistente.

Data de captura: Desconhecido.

Data da impressão: Desconhecido.

Local: Serpa Pinto, Angola [actual Menongue].

Impressor: Desconhecido.

Autoria: Desconhecido.

Casa comercial: Desconhecido.

Processo fotográfico: Positivo de vidro p/b de gelatina.

Formato: 24x24 cm.

Descrição complementar: Voo 33, Fiada 46, capilha 3. Caixa 16.

Carimbos, inscrições: 33-109-60.

Avaliação do estado de conservação:

Muito Bom Bom Razoável Deteriorado Muito Deteriorado

Estado de conservação do suporte: Lascado nos cantos inferior direito e superior esquerdo. Iridescência do vidro, de forma acentuada.

Estado de conservação do meio ligante: Lacunas da emulsão no canto inferior esquerdo e nos cantos superiores. Lacunas na periferia direita, que se revelam de forma muito ligeira. Emulsão destacada e quebrada nos cantos superior direito e inferior esquerdo. Abrasão ligeira em toda a superfície. Emulsão iridescente, no lado do suporte, de forma muito acentuada. Presença de fungos de forma intensa na lateral esquerda, de cor branca.

Estado de conservação da imagem: Degradação do material formador da imagem, oxidação da prata, na periferia.

Estado de conservação do suporte secundário: Inexistente.



CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

Fotos:



Fig. 1. Vista da peça, do lado da emulsão.

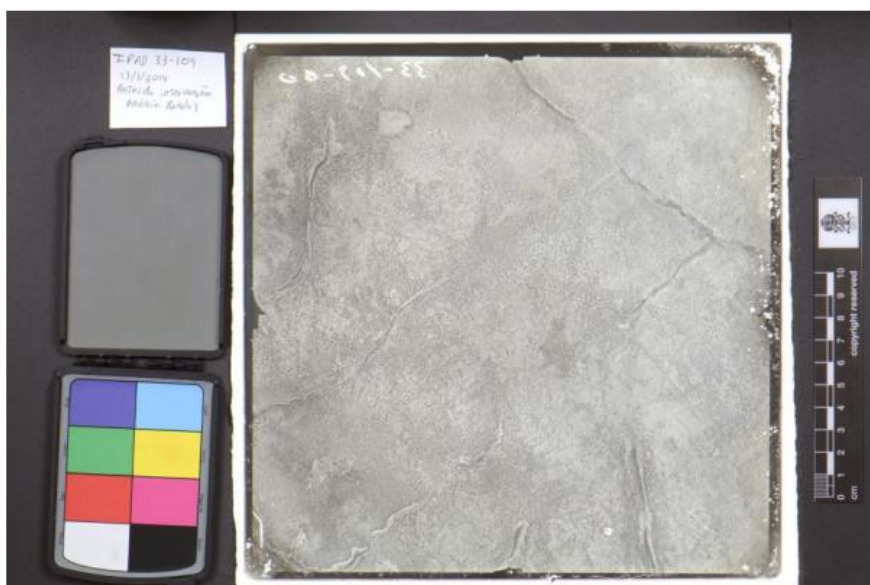


Fig. 2. Vista da peça, do lado do suporte.



Instituto de Investigação Científica Tropical /Arquivo Histórico Ultramarino

CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

CONDITION REPORT

Identificação

Coleção: Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento.

Sigla: IPAD 34-124

Legenda: Inexistente.

Data de captura: Desconhecido.

Data da impressão: Desconhecido.

Local: Serpa Pinto, Angola [actual Menongue].

Impressor: Desconhecido.

Autoria: Desconhecido.

Casa comercial: Desconhecido.

Processo fotográfico: Positivo de vidro p/b de gelatina.

Formato: 24x24 cm.

Descrição complementar: Voo 34, Fiada 47, capilha 24. Caixa 17.

Carimbos, inscrições: 34-124-60.

Avaliação do estado de conservação:

Muito Bom Bom Razoável Deteriorado Muito Deteriorado

Estado de conservação do suporte: Sugidade acentuada em toda a superfície. Pequena lasca no bordo inferior esquerdo. Iridescência na metade superior.

Estado de conservação do meio ligante: Lacunas a nível da emulsão na periferia, causadas por abrasão. Riscos em toda a superfície, de forma ligeira. Destacamento ligeiro, em zonas de fissura da emulsão. Alteração da textura da gelatina, em toda a superfície.

Estado de conservação da imagem: Degradação do material formador da imagem, oxidação da prata, na periferia.

Estado de conservação do suporte secundário: Inexistente.



CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

Fotos:



Fig. 1. Vista da peça, do lado da emulsão.



Fig. 2. Vista da peça, do lado do suporte.



Instituto de Investigação Científica Tropical /Arquivo Histórico Ultramarino

CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

CONDITION REPORT

Identificação

Coleção: Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento.

Sigla: IPAD 34-217

Legenda: Inexistente.

Data de captura: Desconhecido.

Data da impressão: Desconhecido.

Local: Serpa Pinto, Angola [actual Menongue].

Impressor: Desconhecido.

Autoria: Desconhecido.

Casa comercial: Desconhecido.

Processo fotográfico: Positivo de vidro p/b de gelatina.

Formato: 24x24 cm.

Descrição complementar: Voo 34, Fiada 48, capilha 25. Caixa 16.

Carimbos, inscrições: 34-217-60.

Avaliação do estado de conservação:

Muito Bom Bom Razoável Deteriorado Muito Deteriorado

Estado de conservação do suporte: Sugidade ligeira em toda a superfície. Aspecto leitoso e manchas esbranquiçadas em toda a superfície.

Estado de conservação do meio ligante: Emulsão destacada, enrugada e fracturada, de forma muito acentuada. Alteração da textura da gelatina, em toda a superfície. Possíveis lacunas da emulsão. Ligeira Iridescência, do lado do suporte.

Estado de conservação da imagem: Degradação do material formador da imagem, oxidação da prata, na periferia.

Estado de conservação do suporte secundário: Inexistente.



Fotos:

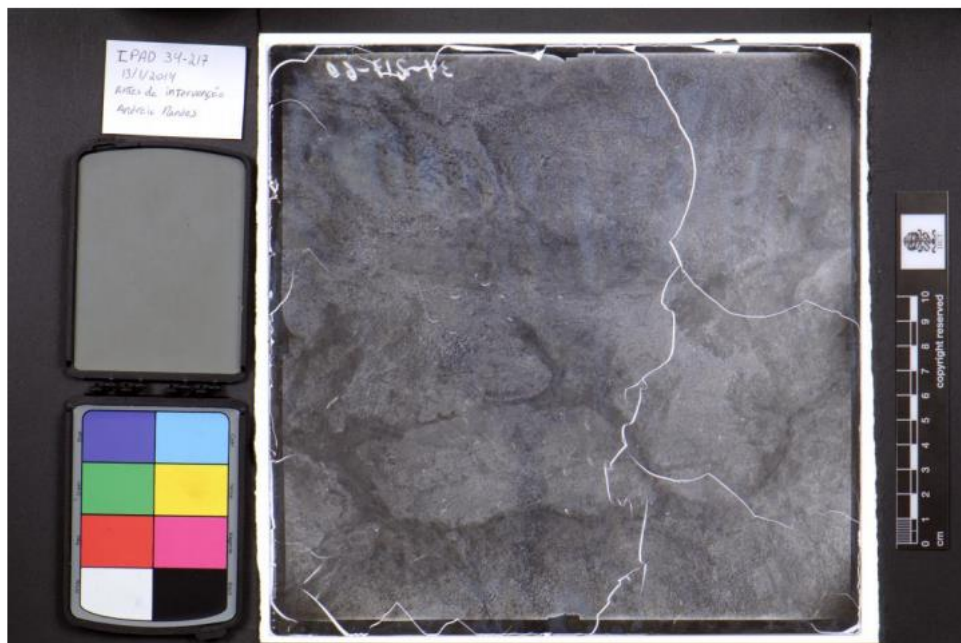


Fig. 1. Vista da peça, do lado +da emulsão.



Fig. 2. Vista da peça, do lado do suporte.



Instituto de Investigação Científica Tropical /Arquivo Histórico Ultramarino

CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

CONDITION REPORT

Identificação

Coleção: Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento.

Sigla: IPAD 34-219

Legenda: Inexistente.

Data de captura: Desconhecido.

Data da impressão: Desconhecido.

Local: Serpa Pinto, Angola [actual Menongue].

Impressor: Desconhecido.

Autoria: Desconhecido.

Casa comercial: Desconhecido.

Processo fotográfico: Positivo de vidro p/b de gelatina.

Formato: 24x24 cm.

Descrição complementar: Voo 34, Fiada 48, capilha 25. Caixa 16.

Carimbos, inscrições: 34-219-60.

Avaliação do estado de conservação:

Muito Bom Bom Razoável Deteriorado Muito Deteriorado

Estado de conservação do suporte: Sugidade ligeira em toda a superfície. Lasca nos cantos superiores. Presença de pontos brancos à superfície, no quadrante superior esquerdo. Possível iridescência acentuada.

Estado de conservação do meio ligante: Lacunas a nível da emulsão na metade inferior, nos cantos superiores e canto inferior direito. De forma menos destacada, lacunas no bordo inferior e lateral esquerda. Destacamento da emulsão nas zonas de lacuna e da inscrição. Perda de brilho no bordo lateral direito, pontualmente. Alteração da textura da gelatina, em toda a superfície.

Estado de conservação da imagem: Degradação do material formador da imagem, oxidação da prata, na periferia. Iridescência acentuada, do lado do suporte.

Estado de conservação do suporte secundário: Inexistente.



CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

Fotos:



Fig. 1. Vista da peça, do lado da emulsão.



Fig. 2. Vista da peça, do lado do suporte.



Instituto de Investigação Científica Tropical /Arquivo Histórico Ultramarino

CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

CONDITION REPORT

Identificação

Coleção: Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento.

Sigla: IPAD 34-220

Legenda: Inexistente.

Data de captura: Desconhecido.

Data da impressão: Desconhecido

Local: Serpa Pinto, Angola [actual Menongue].

Impressor: Desconhecido.

Autoria: Desconhecido.

Casa comercial: Desconhecido.

Processo fotográfico: Positivo de vidro p/b de gelatina. **Formato:** 24x24 cm.

Descrição complementar: Voo 34, Fiada 48, capilha 25. Caixa 16.

Carimbos, inscrições: 34-220-60.

Avaliação do estado de conservação:

Muito Bom Bom Razoável Deteriorado Muito Deteriorado

Estado de conservação do suporte: Sugidade ligeira em toda a superfície. Riscos ligeiros. Possível iridescência acentuada.

Estado de conservação do meio ligante: Lacunas a nível da emulsão no bordo lateral direito, esquerdo e no canto superior direito. Em destacamento e fracturada na metade inferior. Perda de brilho no centro e bordo inferior, pontualmente. Alteração da textura da gelatina, em toda a superfície. Mancha castanho amarelado, que vai do canto inferior esquerdo ao canto superior direito.

Estado de conservação da imagem: Degradação do material formador da imagem, oxidação da prata, na periferia. Iridiscência acentuada, do lado do suporte, mais proeminente no centro.

Estado de conservação do suporte secundário: Inexistente.



Instituto de Investigação Científica Tropical /Arquivo Histórico Ultramarino

CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

Fotos:



Fig. 1. Vista da peça, do lado da emulsão.



Fig. 2. Vista da peça, do lado do suporte.



Instituto de Investigação Científica Tropical /Arquivo Histórico Ultramarino

CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

CONDITION REPORT

Identificação

Coleção: Instituto Português de Apoio ao Desenvolvimento.

Sigla: IPAD 34-222

Legenda: Inexistente.

Data de captura: Desconhecido.

Data da impressão: Desconhecido.

Local: Serpa Pinto, Angola [actual Menongue].

Impressor: Desconhecido.

Autoria: Desconhecido.

Casa comercial: Desconhecido.

Processo fotográfico: Positivo de vidro p/b de gelatina.

Formato: 24x24 cm

Descrição complementar: Voo 34, Fiada 48, capilha 25. Caixa 16.

Carimbos, inscrições: 34-222-60.

Avaliação do estado de conservação:

Muito Bom Bom Razoável Deteriorado Muito Deteriorado

Estado de conservação do suporte: Sugidade ligeira em toda a superfície. Possível iridescência acentuada, em toda a superfície. Ligeiramente lascada no bordo do canto inferior esquerdo e superior direito.

Estado de conservação do meio ligante: Zonas de alteração da textura da emulsão, de forma acentuada, que levou a perda de brilho, pontualmente. Riscos de forma ligeira e lacunas na periferia e quadrante inferior direito. Emulsão destacada e fracturada, no quadrante inferior esquerdo, de forma ligeira. Mancha castanho amarelado, que vai do canto inferior direito ao canto superior esquerdo.

Estado de conservação da imagem: Degradação do material formador da imagem, oxidação da prata, na periferia e nos limites da mancha castanho amarelado.

Estado de conservação do suporte secundário: Inexistente.



CONSERVAÇÃO DE FOTOGRAFIA

Fotos:

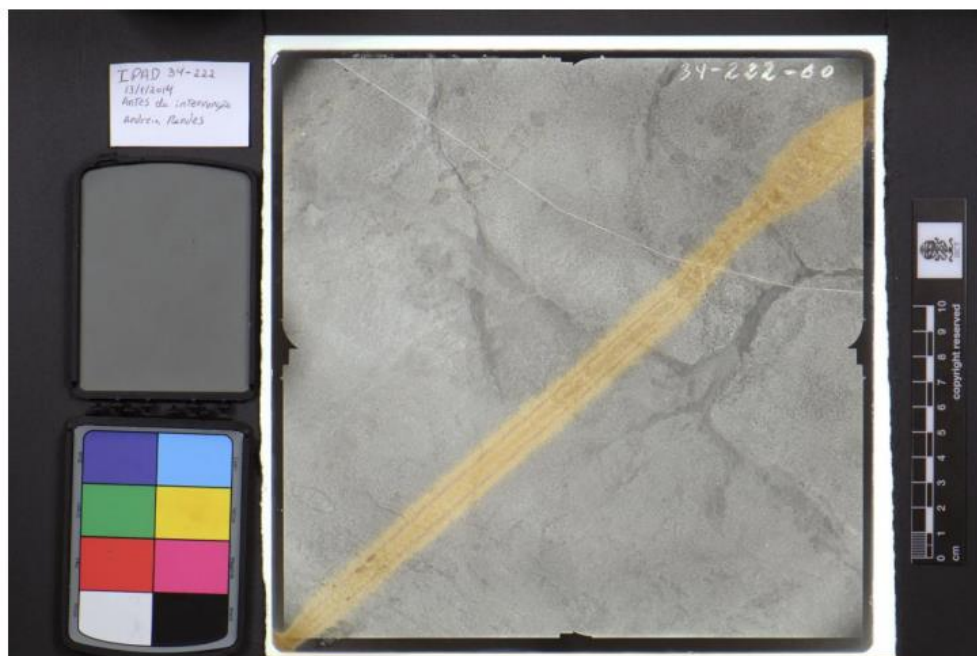


Fig. 1. Vista da peça, do lado da emulsão.



Fig. 2. Vista da peça, do lado do suporte.

III. Adesivos estudados

a. Gelatina

Como referido anteriormente (capítulo 1.3.1), a gelatina consiste numa proteína que deriva de colagénio, o mesmo material utilizado como ligante (Figura1-2).

A gelatina é produzida por hidrólise parcial do colagénio em água quente, formando um produto com um peso molecular que pode variar entre 20 000 e 250 000 Da [19]. Este material aumenta de volume em água fria, formando um gel, sendo que para a sua aplicação é necessário que esteja líquido, sendo para isso necessário aquecer até 30°-50°C [19].

Este material degrada rapidamente quer num ambiente ácido (pH <3) ou alcalino (pH > 9), quer por ação de enzimas [19]. A temperatura de transição vítrea (T_g) da gelatina é de 210°C. As propriedades são também alteradas com teor de humidade superior a 25%, valor a partir do qual a gelatina se torna mais flexível podendo perder o seu poder de adesão [19]. A seleção da gelatina enquanto adesivo para colagem de fragmentos de negativos com suporte em vidro partidos está diretamente relacionada com os princípios éticos de compatibilidade de materiais e reversibilidade. Contudo, a emulsão fotográfica presente no processo é constituída pelo mesmo material, gelatina, o que faz com que não seja uma intervenção reversível, uma vez que ao remover o adesivo, do lado da emulsão, removemos também a emulsão.

No entanto, este não é o único aspeto a ter em consideração na escolha de um adesivo, e a força de união que a gelatina proporciona pode não ser suficiente, dado o peso e forças a que os negativos com suporte em vidro são sujeitos com o manuseamento. Este facto leva a que, ao usar gelatina, seja necessário fazer uma selagem com vidro auxiliar, que proporciona mais estabilidade ao negativo fraturado.

b. Paraloid™ B-72

O Paraloid™ B-72 (Acryloid B-72 nos Estados Unidos) é um polímero que faz parte das resinas acrílicas. Estas são constituídas por duas famílias de monómeros, acrilatos e metacrilatos, que derivam dos ácidos acrílico e metacrílico, respetivamente. Assim, as diferentes características dos polímeros variam conforme o grupo R [19].

A T_g dos homopolímeros aumenta de acordo com o aumento da sua cadeia lateral. Desta forma um polímero metacrilato tem uma T_g mais elevada que o seu homólogo acrilato [19].

No caso do Paraloid™ B-72 que consiste numa concentração de 70% do monómero metacrilato de etilo

(EMA) e 30% de acrilato de metilo (MA), a T_g do Paraloid™ B-72 é de 40°C e o índice de refração de 1.49, semelhante ao do vidro [11,19,28].

Inicialmente foi utilizado como laca em metais e consolidante de têxteis, mais tarde como verniz em pintura e consolidante de vários materiais como madeira, gesso, pedra, entre outros, e só recentemente enquanto adesivo em peças de vidro e cerâmica [19,23,29].

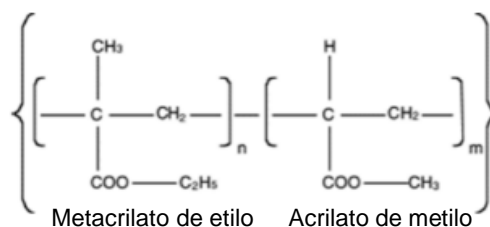


Figura III-1 - Estrutura do Paraloid™ B-72.

É uma solução viscosa, transparente e estável, uma vez que a degradação não é significativa num ambiente de exposição, com luz, temperatura e HR controladas [19]. Apresenta ainda a vantagem de, no caso de ocorrerem tensões, o dano ser feito na união e não na peça, ao contrário de adesivos mais rígidos [23].

No entanto, é um material pouco resistente à humidade, não devendo ser aplicado em objetos expostos a um ambiente com HR elevada, uma vez que a absorção de humidade altera as propriedades visuais e o material adquire um aspeto esbranquiçado.

Os solventes utilizados com o Paraloid™ B-72 passam por acetona, tolueno, xileno, entre outros, sendo que cada um faz com que o adesivo apresente diferentes características [28,30].

c. Hxtal® NYL-1 e Araldite® 2020

As resinas epoxídicas Hxtal® NYL-1 e Araldite® 2020 são polímeros sintéticos à base de poliésteres. Ambas apresentam uma cadeia heterogénea. São produzidas a partir de duas componentes, uma que incorpora o grupo epóxido (componente A) e outra que funciona como endurecedor/ catalisador (componente B). No caso das resinas utilizadas em conservação e restauro, os componentes B mais comuns são as aminas e amidas. Quando as duas componentes entram em contacto à temperatura ambiente, reagem e provocam reticulação¹⁴ das moléculas, endurecendo o material [19,27].

De acordo com o grupo epóxido ou o catalisador utilizado, e possíveis aditivos (diluentes ou plasticizantes) é possível obter diferentes polímeros, e conseqüentemente variadas características [11,19].

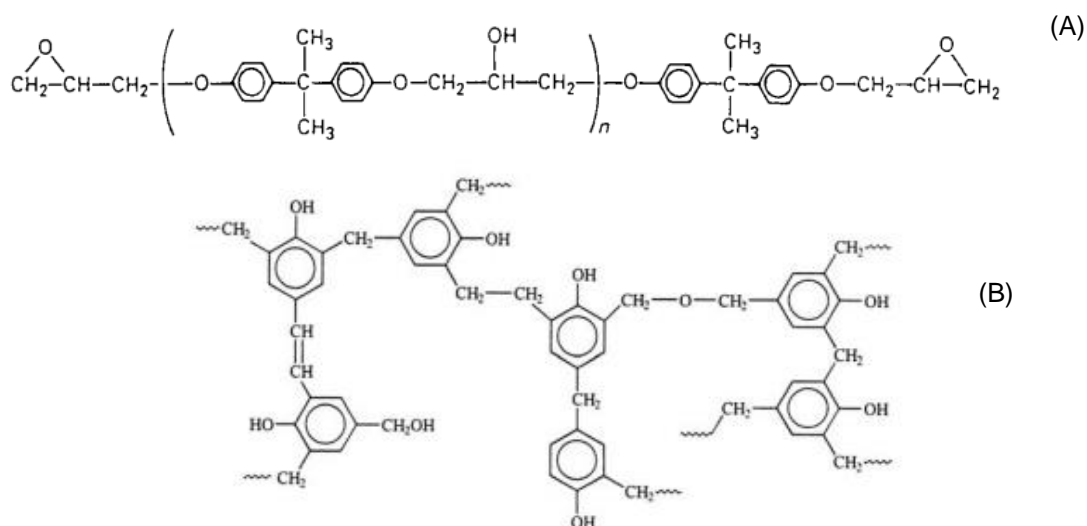


Figura III-2 - Estrutura de uma resina epoxídica à base de bisfenol A e de epícloridrina: (A) cadeia linear antes de ocorrer reticulação (imagem retirada de [11]). (B) estrutura da resina já reticulada (imagem retirada de [29]).

Estas resinas apresentam excelente adesão a diferentes substratos, bom desempenho mecânico a diferentes temperaturas e curam¹⁵ à temperatura ambiente (aspeto importante em

¹⁴ Reticulação consiste no processo em que cadeias poliméricas lineares ou ramificadas se unem covalentemente ou ionicamente, atuando como pontos de fixação.

¹⁵ A cura de um adesivo consiste na mudança que este sofre do estado líquido ao estado sólido.

conservação e restauro). Permitem acrescentar cargas e pigmentos de forma a obter semelhanças visuais às do tipo de superfície e índice de refração de quase todos os tipos de material a que se pretende aplicar [27].

São materiais muito fortes, têm uma cura demorada, mas as principais desvantagens passam pela sua tendência a amarelecer devido à fotodegradação, num curto espaço de tempo (≈ 50 anos), bem como a sua irreversibilidade, uma vez que os solventes apenas as fazem inchar [10,19,27].

As duas resinas epoxídicas selecionadas para este trabalho foram a resina Hxtal[®] NYL-1 (polioxipropileno triamida diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado) e a resina Araldite[®] 2020 (poliamida alifática diglicidil éter de bisfenol A) [27].

O tempo de cura da resina Hxtal[®] NYL-1 é de cerca de 7 dias, a uma temperatura de aproximadamente 24°C, tem índice de refração de 1.52, e é a resina epoxídica com maior resistência ao amarelecimento [10,11,32]. É uma resina com baixa viscosidade, que permite o preenchimento de superfícies regulares e uniões [32].

A resina Araldite[®] 2020 também consiste em duas partes. A componente (A) consiste numa mistura de duas resinas epoxídicas, DGEBA, e DGEBOH (Figura III-3)Figura III-3; a componente (B) consiste em IPAD (Figura III-4) [33].

Esta resina epoxídica tem um tempo de cura de 16h e índice de refração de 1.553, apresentando igualmente uma boa resistência à degradação e amarelecimento, comparativamente com outras resinas epoxídicas [10,11].

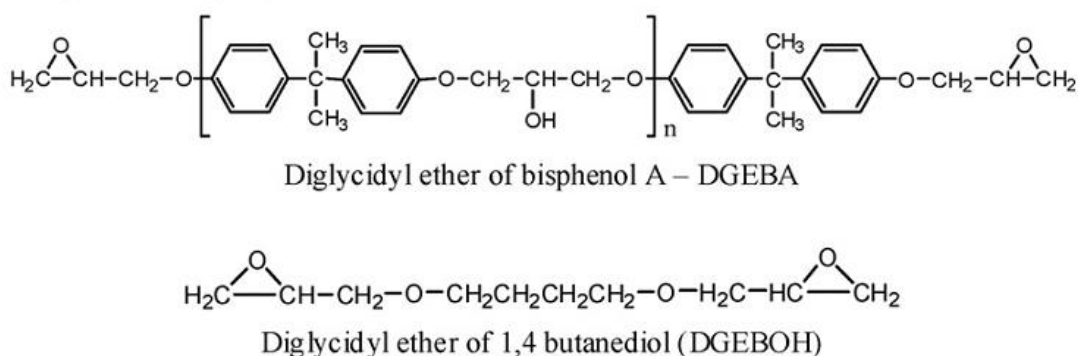


Figura III-3 - Constituintes da componente (A) da resina Araldite[®] 2020 (imagem retirada de [33]).

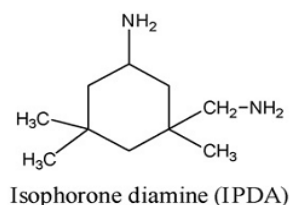


Figura III-4 - Componente (B) da resina Araldite[®] 2020 (imagem retirada de [33]).

IV. Solventes

a. Acetona

A acetona, ou propanona, é um composto orgânico que apresenta como fórmula química $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ (Figura IV-1) [19].

É um solvente incolor, com ponto de ebulição de 56°C , uma densidade de $0,7 \text{ g/ml}$, solúvel em água e apresenta uma toxicidade relativamente baixa (5800 mg/kg) [19]. A taxa de evaporação da acetona, em acetato de butilo igual a 1, varia entre 5,5 e 6,3.

Durante a sua utilização o espaço deve ser mantido arejado, não criar pontos de ignição e evitar o contacto com a boca ou olhos.

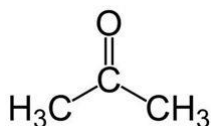


Figura IV-1 - Estrutura química da acetona.

b. Xileno

O xileno comercial é um conjunto de isômeros de xileno (dimetilbenzeno), uma pequena quantidade de etilbenzeno, e outros hidrocarbonetos aromáticos. Assim, as proporções são: orto-xileno 23%, meta-xileno 46%, para-xileno 21%, etilbenzeno 0,9% e outros hidrocarbonetos aromáticos 9% [34].

É um solvente incolor, com um ponto de ebulição de 147°C , uma densidade de $0,8760 \text{ gr/ml}$, insolúvel em água, mas solúvel em álcoois, éteres e outros líquidos orgânicos [35]. A sua taxa de evaporação, em acetato de butilo igual a 1, varia entre 0,6 e 0,86.

Uma vez que é um solvente petroquímico (formado a partir de petróleo) requer cuidados especiais no seu manuseamento, não devendo os vapores serem inalados nem entrar em contato com a pele, sob risco de irritação cutânea, das vias respiratórias ou até mesmo afetar órgão internos pela inalação. No caso de inalação pode mesmo ser mortal [34,35].

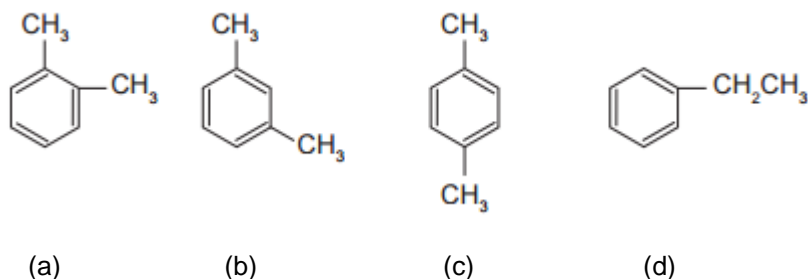


Figura IV-2 - Estrutura química (a) orto-xileno, (b) meta-xileno, (c) para-xileno e (d) etilbenzeno.

V. μ -XRF da coleção IPAD

É possível verificar os compostos presentes nos dois elementos de um negativo (emulsão e vidro), através de análise por μ -XRF (Figura V-1).

As manchas com uma cor alaranjada que estão presentes nos negativos IPAD 34_220 e IPAD 33_222 devem-se à sulfuração da prata, que se pode confirmar pelo aparecimento do pico do enxofre (S) (Figura V-2).

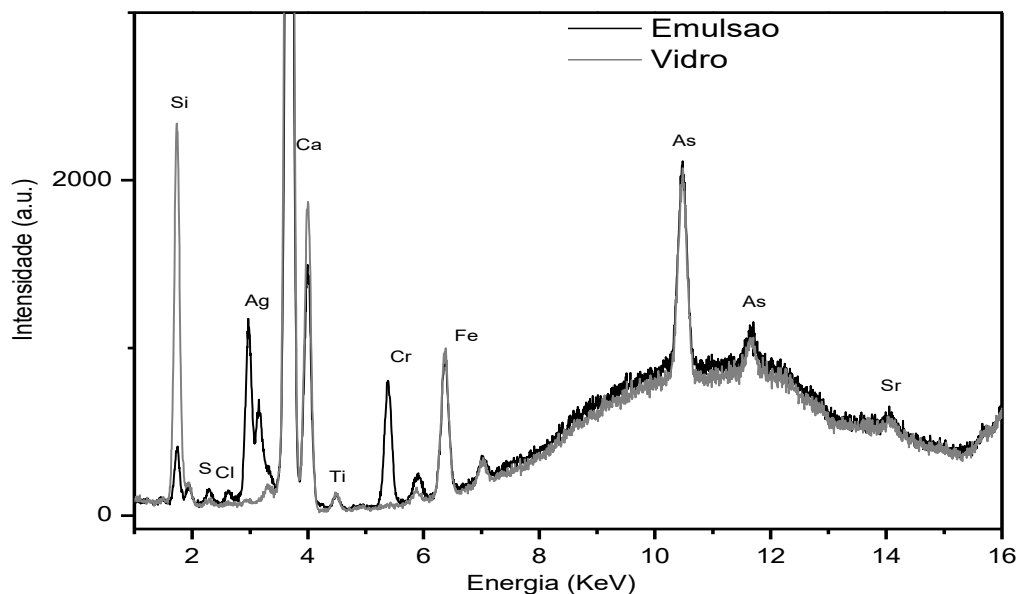


Figura V-1 - Espectro de μ -XRF de um ponto do vidro (linha cinzenta) e um ponto da emulsão (linha preta), do negativo IPAD 34-124.

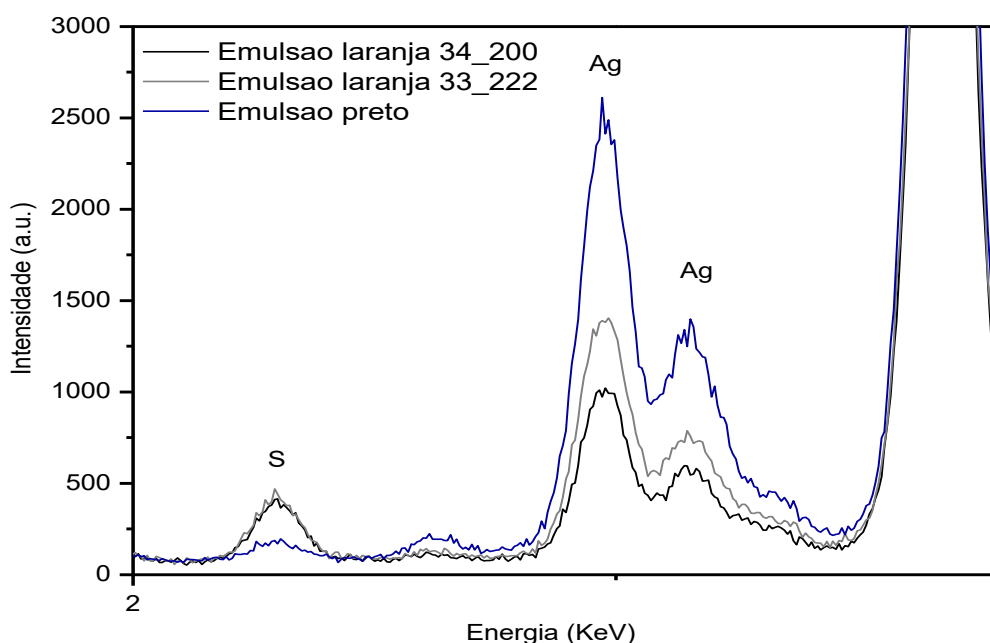


Figura V-2 - Pormenor do espectro de μ -XRF de dois pontos que apresentam uma mancha laranja, nos negativos IPAD 34_220 (linha preta) e IPAD 33_222 (linha cinzenta) e um ponto de emulsão preta, em bom estado de conservação (linha azul).

VI. Resultados da análise e quantificação realizada aos vidros da coleção IPAD

Tabela VI-1 - Composição dos vidros dos negativos estudados, com o desvio padrão à média.

Amostra	SiO ₂ (m/m %)	CaO (m/m %)	K ₂ O (m/m %)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	Cl (ppm)	TiO ₂ (ppm)	SO ₃ (ppm)	As ₂ O ₅ (ppm)	SnO ₂ (ppm)	Ag ₂ O (ppm)	Na ₂ O+MgO ₂ (m/m %)
34-217V	77,20	8,89	0,11	753	n.d.	360	800	490	360	400	13,40
	0,02	0,00	0,06	14,18		15,28	141,42	10,00	20,00	115,47	0,02
34-124V	77,30	8,70	0,11	759	n.d.	400	1100	62	600	600	11,80
	0,01	0,00	0,00	7,55		10,00	0,03	5,57	57,74	152,75	0,01
34-219V	75,90	7,18	0,11	840	200,00	340	1300	73	290	400	16,25
	0,00	0,00	0,00	6,03	17,32	15,28	0,00	3,61	11,55	46,19	0,00
33-109V	78,80	8,68	0,11	746	190,00	360	800	480	400	400	9,33
	0,01	0,00	0,00	21,46	43,59	20,00	152,75	10,00	32,15	57,74	0,01
34-220V	80,80	7,51	0,11	867	n.d.	350	1200	520	380	390	9,01
	0,00	0,00	0,00	6,56		15,28	0,00	17,32	26,46	95,39	0,01
34-222V	78,00	7,22	0,11	847	n.d.	350	1400	490	310	500	12,60
	0,01	0,00	0,00	33,05		2,87	0,05	11,55	34,64	202,07	0,02

(n.d. – não detetado)

VII. Exposição e revelação do negativo em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro para destacamento da emulsão

Para o desenvolvimento deste estudo foram revelados dois negativos virgens, da marca *Ferrania*¹⁶, com as dimensões gerais 9x12 cm, com o intuito de criar condições atmosféricas que levassem a um destacamento de emulsão.

A exposição à luz foi realizada através do método pin-hole¹⁷, com um tempo de exposição à luz solar de cerca de 30 segundos, num dia nublado [7]. Para a exposição foi preparado um mecanismo que impedisse que o negativo se movesse dentro da caixa e que também permitisse retirar o negativo sem o danificar (Figura VII-1 e Figura VII-2).

¹⁶ Ferrania - Lastre – Cappelli, Media rapidità per riproduzioni. Soc. Per az: Milano – stabilmenti:Milano e Ferrania, Nº 8015.

¹⁷ Pin-hole é uma câmara estenopeica, que permite ver uma imagem real. É uma câmara fotográfica que não utiliza lentes no obturador.

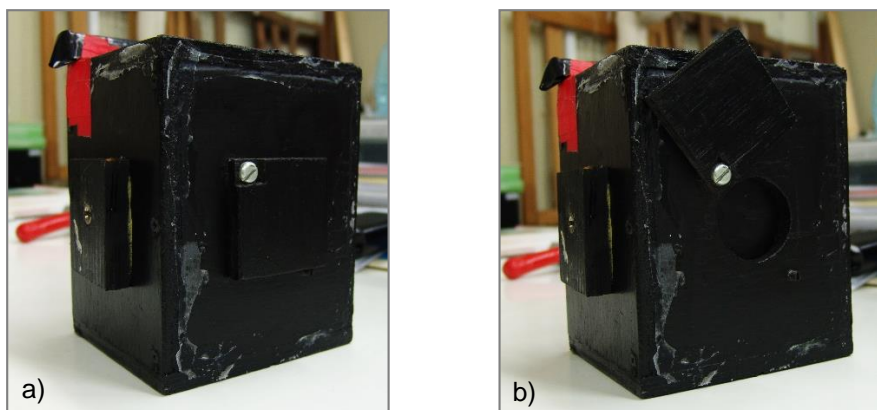


Figura VII-1 - Máquina pin-hole utilizada. No momento a) a máquina não permite a entrada de luz, logo o negativo no interior não está exposto. No momento b), e uma vez que existe um pequeno orifício na placa que agora se encontra descoberta, o negativo está a ser exposto à luz.

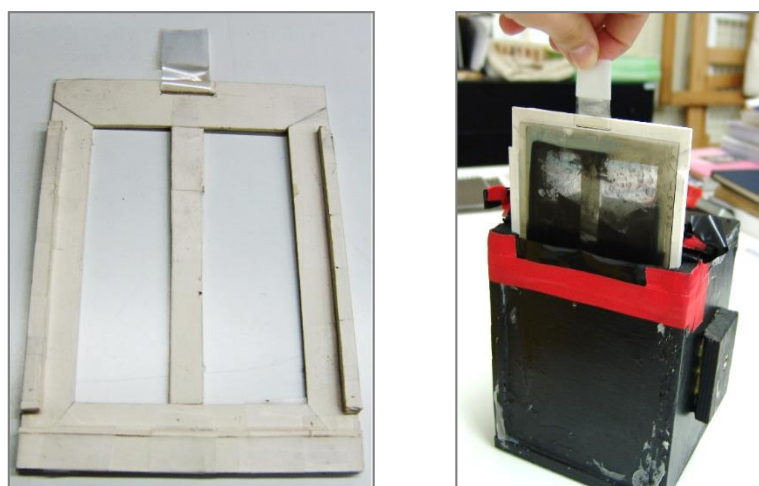


Figura VII-2 - Mecanismo que permite a introdução e remoção de negativos em vidro da caixa pin-hole.

Em relação à química utilizada no processo de revelação, existem referências de utilização atual de alguns reveladores em negativos em gelatina e brometo de prata com suporte em vidro, como *Agfa Multicontrast Developer*, *Agfa Neutol*, e *Defender 55D* [36,37]. O revelador usado neste trabalho foi o *Kodak Dektol*, semelhante ao *Defender 55D* [38], numa concentração de 1:5, sendo uma concentração relativamente baixa para o que é aconselhado (1:2). No entanto, a concentração usada revelou-se muito forte para estes negativos, uma vez que a emulsão reagiu muito rapidamente, ficando totalmente escura [39]. O banho de revelação durou 1,5 minutos, revelando-se um tempo superior ao necessário, uma vez que assim que o negativo entrou em contacto com o revelador foi imediatamente notória a alteração química dos sais de prata, perdendo-se qualquer contraste que poderia ter sido captado.

O segundo banho a que os negativos são sujeitos no processo de revelação é o banho de paragem, numa proporção de 1:1, durante 1 minuto, de forma a parar a ação do revelador.

O terceiro banho é o fixador, em que foi utilizado *Rollei RXA Rapid Fixing bath*¹⁸, numa proporção de 1:5, durante 10 minutos. Por fim, os negativos estiveram 15 minutos no banho de lavagem, com água corrente.

A imagem obtida neste processo apresenta um contraste muito reduzido, em que praticamente não se deteta o assunto fotografado. A falta de contraste não se deverá apenas ao excesso de tempo no banho de revelador, mas ao facto de estes se encontrarem velados aquando a exposição à luz, possivelmente já teriam tido contacto com luz anteriormente, uma vez que a caixa já se encontrava aberta.

Após o processo de revelação o negativo foi cortado em amostras de 1x1.5 cm, com uma caneta de ponta de diamante, o risco de corte efetuado do lado do suporte, sendo que a emulsão partiu, uma vez que para a separação final foi colocado um palito sob cada linha de abrasão criada pela caneta e foi feita pressão sobre o negativo, formando as várias amostras. O corte do vidro com as medidas pretendidas apresentou algumas dificuldades, pelo que as dimensões obtidas não são exatamente as planeadas.

VIII. Condições e corte dos negativos utilizados para testar união de fragmentos

Os negativos utilizados para testar diferentes adesivos na união de fragmentos foram adquiridos numa feira de velharias (Feira da Ladra), pelo que a sua marca e data de exposição é desconhecida, bem como as condições em que foram preservados. Sabe-se apenas que aquando da compra, os negativos se encontravam empilhados diretamente com vários outros negativos dentro de uma caixa de metal. Os negativos adquiridos/selecionados encontravam-se em bom estado de conservação, sendo que a principal patologia era oxidação da prata.



Negativo do lado do suporte

P0_3b	P0_3a	P0_2b	P0_2a	P0_1b	P0_1a
P1_3b	P1_3a	P1_2b	P1_2a	P1_1b	P1_1a
P2_3b	P2_3a	P2_2b	P2_2a	P2_1b	P2_1a
P3_3b	P3_3a	P3_2b	P3_2a	P3_1b	P3_1a
G0_3b	G0_3a	G0_2b	G0_2a	G0_1b	G0_1a
G1_3b	G1_3a	G1_2b	G1_2a	G1_1b	G1_1a
G2_3b	G2_3a	G2_2b	G2_2a	G2_1b	G2_1a
G3_3b	G3_3a	G3_2b	G3_2a	G3_1b	G3_1a
A0_3b	A0_3a	A0_2b	A0_2a	A0_1a	A0_1a
A1_3b	A1_3a	A1_2b	A1_2a	A1_1a	A1_1a
A2_3b	A2_3a	A2_2b	A2_2a	A2_1a	A2_1a
A3_3b	A3_3a	A3_2b	A3_2a	A3_1a	A3_1a

Plano de corte

Linha de corte

Linha de corte a ser unida

Figura VIII-1 - Negativo para ensaio de união de fraturas.

¹⁸ Banho de fixador de alta performance, *Rollei Rxa Fix Acid* - #RXA11.

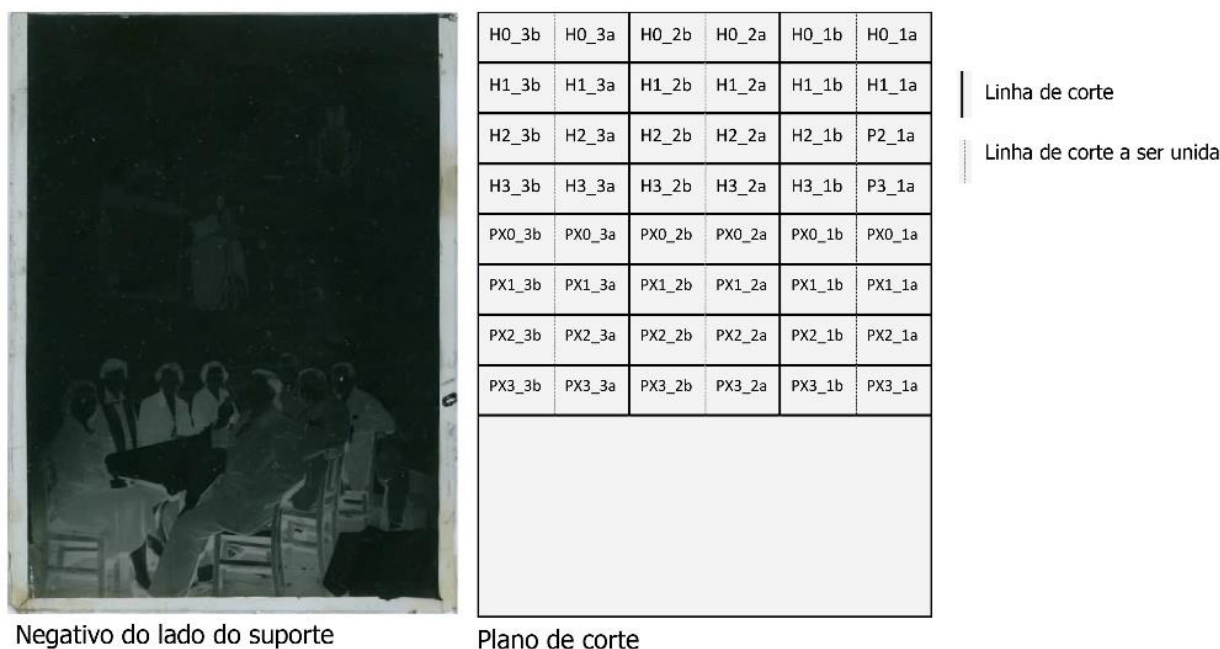


Figura VIII-2 - Negativo para ensaio de união de fraturas.

A identificação destes negativos foi feita com gravação a laser¹⁹. Foram gravadas siglas que identificam o adesivo a ser utilizado, os tempos de envelhecimento do ensaio de humidade e também a linha de fratura onde se vai aplicar o adesivo e a que amostra se vai unir (Tabela2-1). A gravação foi efetuada antes do corte para assegurar que as uniões eram feitas pela aresta correta e não ocorrerem trocas de amostras.

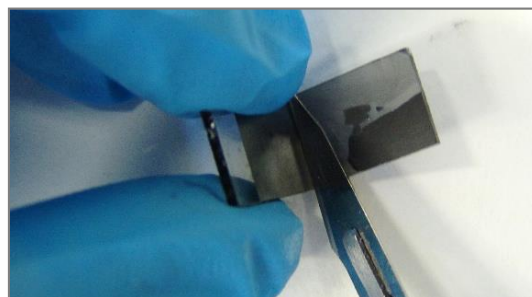


Figura VIII-3 - Corte da emulsão.

Em relação às amostras estas foram cortadas com caneta de ponta de diamante, mesmo os lados a serem unidos, com 1x1,5 cm. Depois de unidas as amostras têm 1x3 cm, as dimensões necessárias para mais tarde poder realizar testes de tração com o equipamento disponível. O corte foi eficiente e as amostras fáceis de separar pelas linhas de corte.

De modo geral a separação pela linha de corte deu-se no vidro e na emulsão fotográfica. Contudo em alguns casos pontuais houve necessidade de cortar, com um bisturi, a emulsão fotográfica que ainda permanecia coesa enquanto o vidro já estava cortado. (Figura VIII-3).

IX. Plano de ensaio para as câmaras de humidade

Para permitir que as amostras estivessem sujeitas a um valor de HR elevada, foi criada uma câmara, em que a HR foi alcançada através de um sal [40]. O tabuleiro/ caixa em material inox apresenta 35 cm x 49 cm x 7.5 cm, de forma a poder albergar tanto as amostras como um recipiente com uma área de 273 m² com uma solução de sais que permitirão a formação de uma HR superior a

¹⁹ Speedy 100R™, Trotec® - laser engraving technology.

80% no interior da caixa, uma vez que a área da superfície da solução para uma determinada câmara deve ser igual a metade da área de uma face de um cubo de igual volume dessa câmara.

Assim,

$$\text{Volume da câmara: } 35 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 7,5 \text{ cm} = 13125 \text{ cm}^3 = \sqrt[3]{13125} = 23,6 \text{ cm}.$$

Área de metade uma face de um cubo de igual volume à caixa e área do tabuleiro para a solução $\rightarrow \frac{23,6 \times 23,6}{2} = 278,5 \text{ cm}^2$.

Logo o tabuleiro com a solução saturada apresenta uma área de cerca de 279 cm².

A escolha do cloreto de potássio, que tem solubilidade em água de 342 g dm/L a 20°, como sal para estes ensaios, uma vez que, segundo bibliografia, a HR obtida sobre uma solução saturada deste sal a temperaturas entre os 20° C e os 25° C varia aproximadamente entre 84% e 87%, estando assim dentro dos padrões pretendidos [41,42].

Para definir a quantidade de água e sal a utilizar foi definido que a solução teria 1 cm de altura. Assim: $278,5 \times 1 = 278,5 \text{ cm}^3 = 0,28 \text{ L}$ de água.

Sendo que a solubilidade do cloreto de potássio em água, a 20° C, é 342 g dm/L:

$342 \text{ g dm/L} \times 0,28 \text{ L} = 95,76 \text{ g}$ de cloreto de potássio.

Assim, no tabuleiro foi adicionado 0,28 L de água com 95,76 g de cloreto de potássio.

X. μ -FTIR das amostras com as resinas epoxídicas

Como já referido, as resinas epoxídicas estudadas, Hxtal® NYL-1 a Araldite® reagiram com a emulsão fotográfica, não sendo possível dissociá-las. Assim, os espectros de μ -FTIR realizados às resinas apresentam um conjunto de bandas referentes à emulsão fotográfica e à resina.

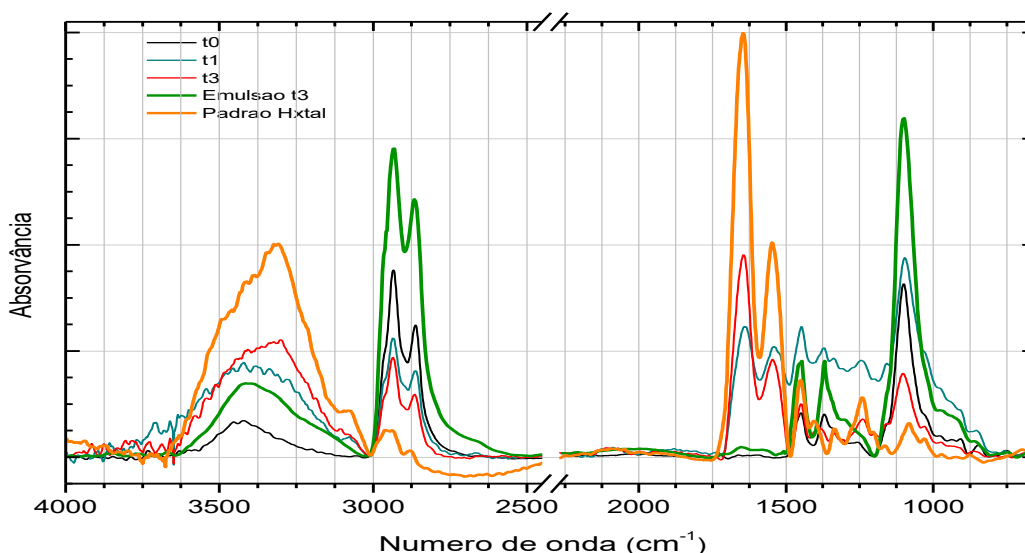


Figura X-1 - Espectros de infravermelho correspondentes à resina Hxtal® NYL-1 ligada à emulsão fotográfica, ao longo dos tempos (t0 (0 dias): linha preta; t1 (15 dias): linha turquesa; t3 (45 dias): linha vermelha); à emulsão fotográfica sem contacto com adesivos (emulsão t3: linha verde escuro) e ao padrão de Hxtal® NYL-1 no t0 (Padrao Hxtal: linha laranja).

XI. Testes mecânicos e resultados

Normalmente a força de um material é testada através de compressão e separação dos materiais, sendo que no caso da união de dois fragmentos de um negativo com suporte em vidro, a força que é necessário estudar e analisar é a de tração [43,44].

Para determinar a força de uma ligação feita por um adesivo existem três tipos de força a aplicar, *shear*, *tensile* e *peel*, no entanto, no caso das preparadas, só é possível realizar a força *tensile* (força de tração) [44].

Quanto à amostragem necessária, uma vez que o material a utilizar é homogêneo, serão testadas 3 amostras para cada adesivo aplicado. Estas devem ter uma forma e linha de fratura semelhantes, uma vez que a força e qualidade de um adesivo deve-se não só ao adesivo mas também ao material, espessura da linha de fratura e peso dos fragmentos, pelo que a homogeneidade entre elas é necessária para uma comparação [44].

Os ensaios de tração realizados consistiram num mecanismo em que a amostra é segura em duas garras da máquina (Anexo XIII), na qual é aplicada uma carga crescente na sua direção axial, alongando as amostras. As cargas são medidas pelo *software* da máquina e o ensaio ocorre até à rotura do material (o que neste caso leva à separação das amostras). Estes dados levam à formação de curvas de tensão nas quais se pode avaliar o comportamento do material durante o ensaio [45].

Os dados obtidos através da máquina de tração levam a curvas de tensão por deformação, que demonstram o comportamento do material [45].

A tensão (σ) corresponde à intensidade da força (F) por unidade de área de secção (A), $\sigma = F/A$, enquanto que a deformação é obtida pela razão entre o alongamento (Δl) e o comprimento inicial (l_0) da amostra, $\epsilon = \Delta l / l_0$ [45].

Tabela XI-1 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração das amostras unidas por Araldite® 2020 e Hxtal® NYL-1.

	Araldite® 2020				Hxtal® NYL-1			
	t0	t1	t2	t3	t0	t1	t2	t3
Módulo de Young (MPa)	58,9	-	131,5	57,6	-	159	156,1	188
	-	-	106,8	-	165,2	-	157,9	-
	-	-	-	-	95,6	-	159,5	-
Média	58,9	-	119,2±12	57,6	130,4±35	159	157,8±1	188
Tensão rotura (MPa)	0,2	-	0,3	0,1	-	1,6	2,2	2,1
	-	-	0,3	-	1,8	-	0,7	-
	-	-	-	-	1,7	-	0,8	-
Média	0,2	-	0,3±0,04	0,1	1,7±0,06	1,604	1,2±0,8	2,1

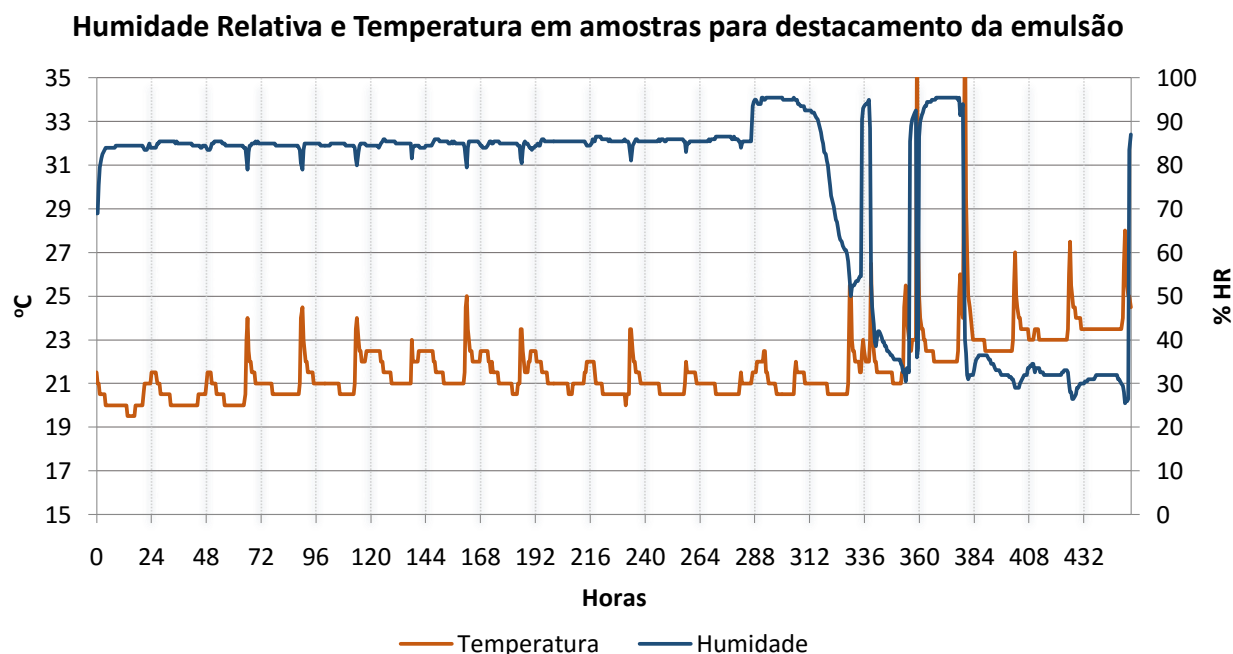
Tabela XI-2 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração das amostras unidas por Paraloid™ B-72 em Xileno e Paraloid™ B-72 em Acetona.

	Paraloid™ B-72 em Xileno				Paraloid™ B-72 em Acetona			
	t0	t1	t2	t3	t0	t1	t2	t3
Módulo de Young (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-
	55,6	95,7	-	-	-	-	-	-
	-	54,3	-	26	-	-	27,3	0,4
Média	55,6	70,9±18	-	26	-	-	27,3	0,4
Tensão rotura (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,1	0,2	-	-	-	-	-	-
	-	0,1	-	0,1	-	-	0,1	0,0
Média	0,1	0,2±0,04	-	0,1	-	-	0,1	0,0

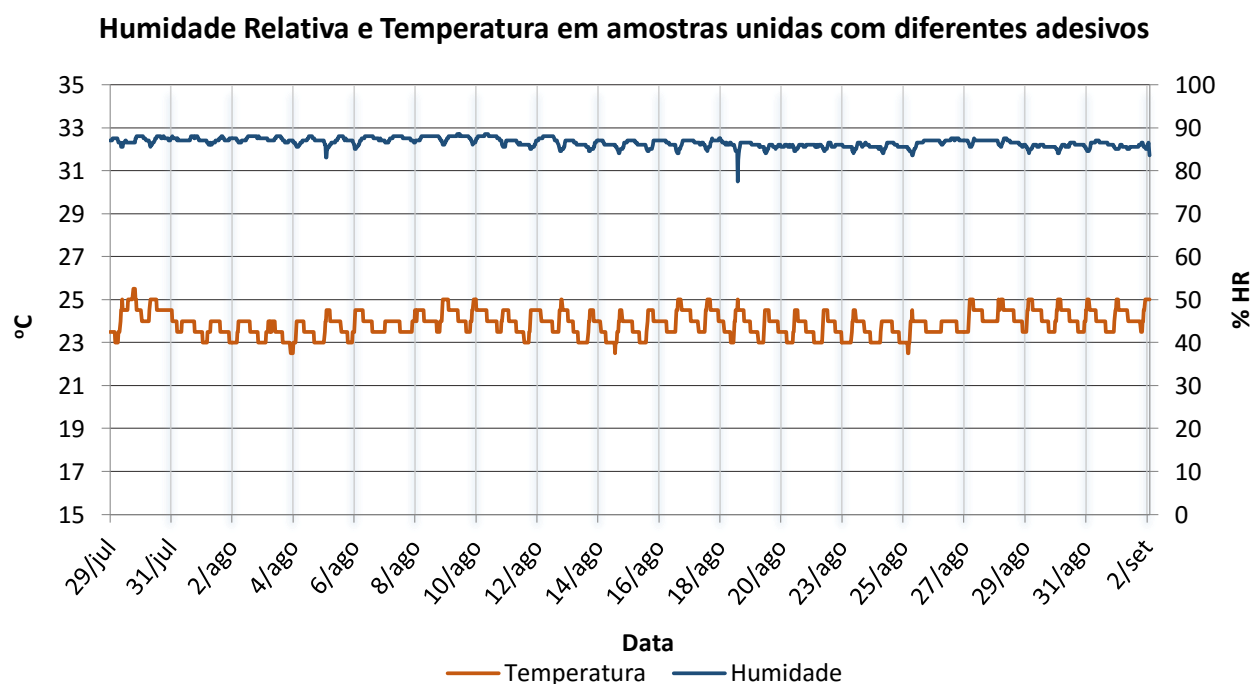
XII. Gráficos de Humidade Relativa e Temperatura

A humidade relativa e a temperatura foram medidas ao longo dos ensaios através de um termo higrómetro digital²⁰.

GráficoXII-1- Gráfico que representa a Humidade Relativa e Temperatura a que as amostras estiveram sujeitas para forçar o destacamento da emulsão.



GráficoXII-2 – Gráfico que representa as condições de Humidade Relativa e Temperatura a que os fragmentos unidos com diferentes adesivos foram sujeitos.



²⁰ Lascar, com o software EasyLog. <http://www.lascarelectronics.com/data-logger/easylogger-software.php>

XIII. Características dos equipamentos

a. μ -EDXRF (Micro-fluorescência de raios X dispersiva de energias)

As análises de μ EDXRF aos negativos da coleção IPAD foram realizadas pelo espectrómetro ARTAX 800, com uma ampola de molibdênio, com potencial máximo de 50 kV, intensidade máxima de corrente de 1 mA e potência máxima de 30 W, um detector semiconductor de silício, com uma resolução de 160 eV a 5,9 keV, e uma cabeça de medição fixa a uma base motorizada que permite o posicionamento em XYZ. O braço articulado do equipamento encontra-se equipado com uma câmara de vídeo CCD, que fornece uma imagem digital ampliada da área de análise, e um laser de diodo vermelho para permitir a escolha da área a analisar e fixar a distância correta do detector ao objeto. A análise dos espectros obtidos é realizada através do programa ArtTAX Spectra Software.

As condições de análise utilizadas foram as seguintes: potencial de 40 kV, intensidade de corrente de 0,6 mA, tempo de aquisição de 360 s. A análise foi feita em atmosfera de hélio, de forma a melhorar a detecção dos elementos mais leves, e as medições foram realizadas diretamente sobre a superfície dos objetos, sem qualquer preparação prévia.

Foram também analisados dois padrões pertencentes ao Corning Museum of Glass, A e B, que têm composições conhecidas, para comparação com os negativos de vidro em estudo.

b. Análise quantitativa

Para a análise quantitativa dos negativos pertencentes à Coleção IPAD recorreu-se ao programa WinAXIL[®] (*analysis of X-ray spectra by a non-linear Interactive Least-squares*), utilizando padrões pertencentes ao Corning Museum of Glass, A e B, que têm composições conhecidas.

c. μ -FTIR (Micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos com um espectrómetro de infravermelho, modelo Nicolet Nexus[®], acoplado a um microscópio Continuum com um detector MCT-A Nicolet arrefecido com azoto líquido. As amostras, retiradas do negativo IPAD 34-219, foram comprimidas numa célula de diamante e os espectros foram obtidos em modo de absorvância. Os espectros foram obtidos entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , 128 scans e com resolução de 8 cm^{-1} .

d. Testes mecânicos

Os testes mecânicos foram realizados numa máquina de tração Minimat Control Software (version 1.60), da Reometric Scientific, à temperatura ambiente. Equipamento cedido pelo Departamento de Ciência dos Materiais da FCT-UNL.

As cargas são medidas pelo *software* da máquina e o ensaio ocorre até a rotura do material, levando à formação de curvas de tensão nas quais se pode avaliar o comportamento do mesmo durante o ensaio [45].