

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

RESTAURACION DE ELEMENTOS FOTOGRAFICOS

T E S I S

**Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO**

p r e s e n t a

GUSTAVO L. MARTINEZ CORNEJO



México, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

I	INTRODUCCION	1-3
II	GENERALIDADES	4-27
III	METODOS QUIMICOS	28-44
IV	CONCLUSION Y RESULTADOS	45-49
V	FOTOGRAFIAS Y BIBLIOGRAFIA	50-60

I INTRODUCCION

"Perpetuar una imagen no depende tan solo de la habilidad del fotógrafo."

La fotografía es hoy una técnica que se encuentra presente en todos los campos de la actividad humana.

La fotografía es un procedimiento físico y químico que permite fijar de modo más estable las imágenes reales, por medio de una máquina fotográfica.

En las ciencias sociales, documenta hechos y situaciones ayudando enormemente en la tarea de reunir y transmitir información.

En la medicina, es indispensable en el estudio comparativo de enfermedades y de casos clínicos; los mismos aparatos de rayos X no son otra cosa que máquinas fotográficas especiales.

En este sentido, desde el estudio del comportamiento de partículas subatómicas hasta la observación de galaxias lejanas la máquina fotográfica desempeña un papel fundamental.

Para el hombre común, la fotografía es el medio que hace posible recordar a personas y lugares a través de imágenes fijas y reproducibles. La tecnología se ha encargado de desarrollar equipos fotográficos que ofrecen mejores resultados para cada aplicación específica.

El "click" del obturador marca el comienzo de una serie de operaciones, que desencadenadas por la luz, atravesando el objetivo de la cámara, llega a la emulsión sensible de la placa o película y le imprime una imagen latente.

Después de reacciones químicas que incluyen revelado y fijado es posible hacer visible la imagen latente, obteniéndose así una imagen negativa que puede transformarse en copia positiva mediante procesos análogos.

En el mercado fotográfico hay todo tipo de productos:

Para las artes gráficas, radiografía, fotografía comercial científica y muchas otras especialidades por lo que las cámaras fotográficas se han convertido en uno de los objetos más familiares de nuestra civilización.

Las cosas han cambiado mucho desde los años heroicos de Niepce, Daguerre ó los hermanos Lumiere, cuando nuestros bisabuelos se retrataban en aquellos amarillentos grupos de familia asustados por la luz de magnesio, a partir de estos tiempos ya históricos la fotografía ha generado un sin número de archivos o colecciones de elementos fotográficos (negativos en placas de cristal ó en películas de acetato y positivos en papel) que fueron almacenados y que debido a las condiciones de almacenamiento han sufrido el efecto del paso del tiempo y que sin duda alguna requieren de conservación, así como una restauración de acuerdo al grado del deterioro presente en cada uno de ellos.

Siendo de gran interés la conservación y restauración de dichos elementos fotográficos en Instituciones Gubernamentales así como Museos, Colecciones privadas y aún familiares de cuyo valor histórico es incalculable, y además estos acervos constituyen un

patrimonio invaluable para la historia de nuestro país.

Debido a que la fotografía tiene una gran importancia económica y que muchos de sus procesos no son del dominio público y además se encuentran descritos en publicaciones de difusión no muy amplia, y encontrando que en México, se ha estudiado muy poco decidimos hacer una revisión bibliográfica desde el punto de vista químico (Chemical Abstrac) en lo referente a la restauración y conservación.

Nuestro objetivo principal en la realización de esta tesis fue en principio desarrollar un método que nos permitiese evaluar las características del deterioro de la emulsión fotográfica que esta compuesta de un halogenuro de plata (AgBr , AgCl , Ag_2I) así como de su soporte, por lo que se utilizó la observación ocular cuidadosa, la densitometría y un método analítico de gran precisión (Espectrofotometría de Absorción Atómica) que nos permitiese cuantificar pequeñísimas cantidades de plata presente en elementos fotográficos deteriorados, que nos servirá para establecer un patrón y que a su vez nos permitiera utilizar en la forma más adecuada los métodos descritos en la literatura para mejorar e intensificar o recubrir las imágenes de plata y lograr una permanencia mayor de estos al transcurso del tiempo.

En esta tesis se discuten brevemente algunos procesos que se llevan a cabo para realizar esta parte de la actividad fotográfica en la restauración (ver Diagrama I)

GENERALIDADES

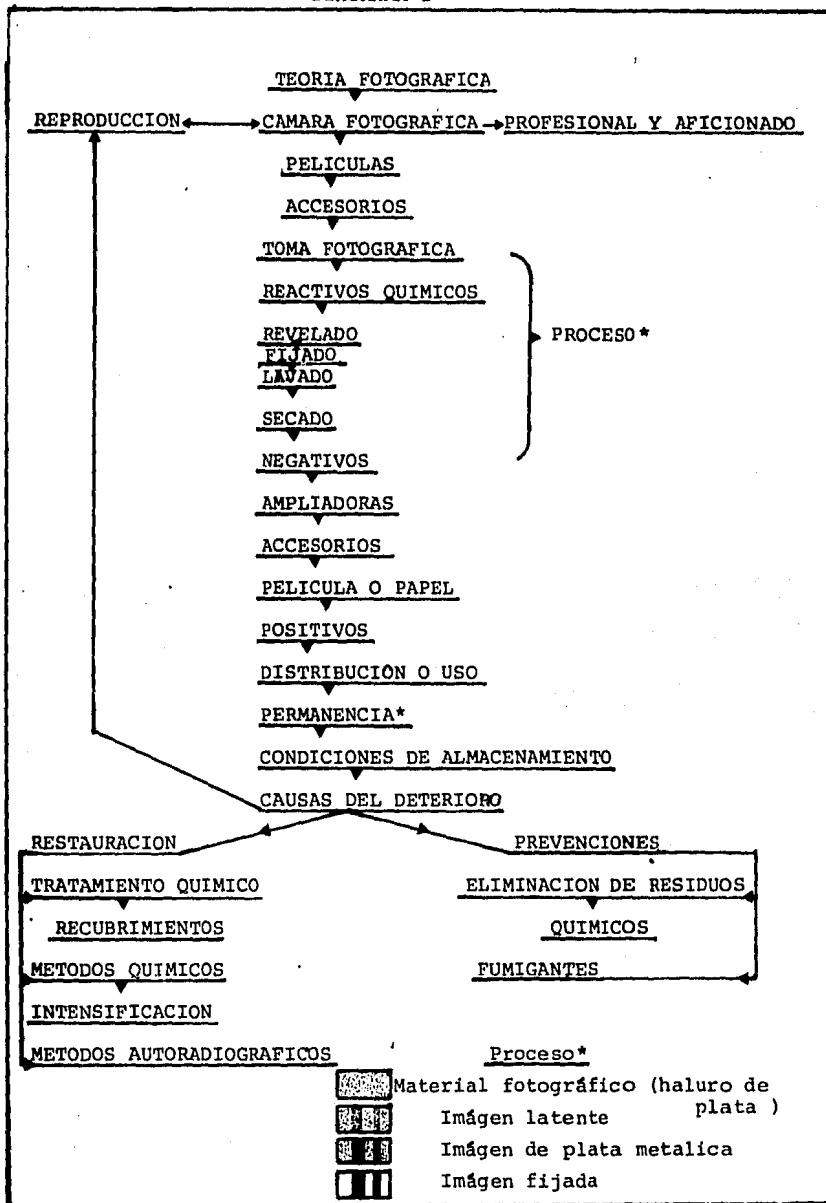
A través de la historia de la fotografía se han desarrollado un sin número de soportes de la emulsión de plata y que dan origen a la imagen fotográfica, para englobar a toda esta gama de soportes decidimos denominarlos "Elementos Fotográficos".

El llamar elementos fotográficos a placas de cristal, películas y papel fotográfico (negativo o positivo) que han sido procesados tanto en el siglo pasado como en el actual, es con el fin de simplificar puesto que han sido producidos de muchos tipos y que han recibido diferentes nombres tales como: Calotipos, Ambrotipos, al Colodion, Ferrotipos, daguerrotipos, Albuminas etc.

Estos debido a su escasa existencia actual y que son manejados por Instituciones Gubernamentales Archivo General de la Nación Archivo Casasola, Filmoteca de la UNAM, Dirección de Cinematografía de RTC así como de colecciones privadas, no nos fué posible obtener muestras originales con las cuales realizar una experimentación más exhaustiva ya que tienen un valor histórico incalculable.

En el siguiente diagrama (I) se explica toda la secuencia fotográfica, dentro de este, se hace énfasis para el tratamiento tanto de conservación así como de restauración.

DIAGRAMA I



La parte de este diagrama que en esta tesis nos ha interesado desarrollar principalmente es la referente a permanencia* y los subsecuentes pasos que son importantes para la restauración y conservación de dichos elementos.

En seguida se hace una breve discusión de cada uno de los pasos principalmente a partir de permanencia de los elementos fotográficos en base a los artículos encontrados en la literatura química.

PERMANENCIA*

En numerosas ocasiones, un negativo o positivo común adquiere un valor tremendo con el transcurso del tiempo debido a circunstancias imprevisibles por lo que su permanencia debe ser prevista desde la operación del proceso* que en el Diagrama (I) abarca todos los pasos anteriores a permanencia, y por otro lado George T Eatón¹ dio las primeras condiciones de operación, así como también las condiciones que señala el fabricante².

Para algunas aplicaciones de este tipo de elementos la permanencia carece de importancia, pues estos serán utilizados y desechados inmediatamente después de su uso.

La búsqueda de como lograr una duración más permanente de este tipo de elementos data ya desde 1880 pues M. Susan Barger³ recopiló la información que había sobre procedimientos de proceso. T. J. Collings y F. J. Young⁴ dan algunas técnicas para la permanencia, tales como :La prueba de la pérdida del brillo, así

como la identificación de la gelatina presente en la emulsión y problemas asociados a su remosion y montaje.

Conviene advertir que al hablar de permanencia-conservación y de cuestiones similares, se trata de términos relativos o comparativos, no debe pensarse que implican una resistencia indefinida a los efectos de los posibles agentes destructores.

Cuando se necesite que los elementos fotográficos sean permanentes debemos considerar tres factores iniciales:

a)- Elección del material K. Kieser⁵ , Kodak⁶

b)- 'Procesado*' probablemente el factor más importante cuando se busca una permanencia prolongada (Stanley Clear⁷, George T. Eastón¹ y especificaciones del fabricante Kodak⁸)

c)-Almacenamiento y manipulación de la imagen procesada.

Los elementos fotográficos procesados en las mejores condiciones y especificaciones se conservaran muchos años si las condiciones de almacenamiento son adecuados.,(M. Susan Barger³) y los que se desee conservar indefinidamente (calidad de la imagen inmutable durante la vida del soporte) deben ser procesados en la forma que actualmente se denomina para permanencia de archivo" que supone la eliminación total de los residuos químicos y que pueden perjudicar tanto al soporte como a la emulsión

Por lo que los documentos históricos. obras de arte, retratos y otras clases de elementos fotográficos deberían procesarse para permanencia indefinida o de archivo.

En muchas ocasiones solo hay que conservar el negativo puesto que a partir de él podrán obtenerse las copias deseadas cuando se necesiten. Pero si se trata de una copia en papel interpretativa que constituye de sí una obra de arte o bien de otro tipo de elementos antiguos cuyos negativos se han perdido debe preservarse la imagen positiva, es decir la copia en papel.

CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO

Las características sensitométricas de los elementos fotográficos (películas y papeles) están sujetos a cambios como consecuencia de condiciones ambientales desfavorables como altas temperaturas, humedad relativa excesiva, gases nocivos, rayos X y otras radiaciones.

En general cuanto más baja sea la temperatura de almacenamiento de una película, más lenta será la variación de sus propiedades sensitométricas, A. T. Zheludav Sbornie, Nauch Robert⁹ da una descripción de los experimentos llevados a cabo sobre los efectos de la temperatura, así como de la humedad relativa en el almacenamiento de dichos elementos fotográficos.

La humedad elevada provoca condensaciones especialmente en el interior de los envases sean de (plástico o metálicos) lo que provoca reacciones químicas con los contaminantes suspendidos en el aire y el desarrollo de hongos en la gelatina que provocan la

perdida de la imagen y la generaci3n de manchas.

J. Pouradier. A. M. Hodot-Millet¹⁰ dan condiciones de almacenamiento tales como mantener abajo del 50% la humedad relativa y temperaturas entre 15-25°C.

Tambi3n se debe tomar en cuenta los lugares que presentan climas tropicales y subtropicales donde hay altas temperaturas y alta humedad por largos periodos, lo que da lugar a la formaci3n de hongos y ataques por insectos o bacterias as3 como la aceleraci3n de reacciones qu3micas que afectan la imagen de plata.

R. H. Henn. I. A. Olivares¹¹ hacen un tratamiento a elementos fotogr3ficos almacenados bajo estas condiciones y que por medio de agentes fungicidas tales como el Pentaclorofenolato de sodio y fenoles etc. se detiene la acci3n destructora de los microorganismos.

Las condiciones de almacenamiento para elementos fotogr3ficos (placas de cristal, papeles, pel3culas de acetato y poli3ster) en donde el m3s estable de los materiales usados como soporte para las im3genes fotogr3ficas es el vidrio pero a la vez genera muchos problemas en su almacenamiento por su peso , tama3o y fragilidad; Por lo que se requiere de gabinetes o contenedores met3licos de acero inoxidable o aluminio anodizado, as3 como separadores de papel de alta calidad u hojas de plastico transparente. Sus condiciones de almacenamiento y temperaturas de cerca de 21°C con una humedad entre 30-50% es la apropiada.

Cuando estas condiciones no son propicias se induce a un acondicionamiento del aire tales como enfriar, humidificar, deshumidificar o limpieza del mismo.

Las condiciones anteriormente descritas son tambien utilizadas para elementos fotograficos tales como copias en papel así como películas de acetato y poliéster.

CAUSAS DEL DETERIORO

Las imágenes fotograficas de plata son muy susceptibles a cambios químicos.

La imagen es particularmente vulnerable al ataque por residuos de los procesos químicos, gases oxidantes presentes en la atmósfera y otros agentes frecuentemente presentes en las cercanías al área de almacenamiento.

Es muy importante hacer una evaluación del deterioro presente en cada uno de estos elementos ya que con esto podremos diagnosticar que pasos del diagrama (I) debemos seguir para lograr una mejor permanencia.

El deterioro más frecuente en este tipo de elementos es el amarillamiento y que ha sido estudiado por Steigman¹² que establece que la aparición de manchas amarillas en las emulsiones fotograficas es debido a productos de degradación de los materiales albuminosos y escamas de gelatina.

El amarillamiento del soporte (papel) se debe al efecto de las

substancias empleadas para blanquear la pulpa de celulosa (.hipo-
cloritos de calcio) y actualmente de las substancias empleadas
para eliminar el cloro residual es el (bioxido de azufre).

Alfred Polster¹³ describe las causas y formación de las manchas
amarillentas producidas por la descomposición de compuestos lá-
biles de azufre contenidos en la gelatina por acción del oxígeno
atmósferico y la luz.

Otro tipo de deterioro es el cambio dimensional del soporte co-
mo en el caso de películas de acetato y poliéster, por lo que el
cristal fue usado, ya que no presentaba cambios dimensionales, aun-
que hoy en día solo se utilizan para fines científicos por su
gran estabilidad por ejemplo en la astronomía.

I. J. Bisschops¹⁴ establece que dichos cambios pueden ser re-
versibles o permanentes, los cambios reversibles son determina--
dos por la humedad y el coeficiente de expansión termica así co-
mo de su modulo de elasticidad, y los cambios permanentes son
causados por la presencia de disolventes residuales en la peli-
cula por absorción , histeresis y tensiones internas que dan anisotropía a la película.

Iwano Haruhiko¹⁵ hace algunas consideraciones sobre la estabili-
dad de las imágenes sobre dichos elementos fotográficos.

Los microorganismos (hongos, bacterias etc.) causan grandes de-
terioros en los elementos fotográficos y se presentan con mayor
frecuencia en las regiones tropicales.

Podemos considerar otra de las causas de deterioro, es la mala manipulación física de estos elementos ya que son muy sensibles a rayaduras, impresión de huellas dactilares, la mutilación, dobles y resquebrajaduras etc. y muchos otros factores físicos.

PREVENCIONES

Como hemos visto el deterioro causado a los elementos fotográficos ha sido un reto a través del tiempo por lo que se ha buscado y estudiado la forma de prevenirlo ya sea por medios físicos o químicos.

F. Formstecher¹⁶ inicia el empaquetamiento de papel para impresión cara a cara y entre cada par una hoja de papel de relleno, en café oscuro o amarillo con la finalidad de reducir el amarillamiento.

W. Leszynsky¹⁷ empezó a utilizar soluciones preventivas contra la infección de bacterias en la emulsión fotográfica.

E. U. Wenzell¹⁸ utilizó el Benzotriazol al 0.2% en papeles ya revelados para inhibir el oscurecimiento de elementos fotográficos antiguos.

Ilford LTD¹⁹ sugiere incorporar una solución de sales de sodio o amonio para prevenir manchas que se forman en el proceso de fijado.

R. A. Bassett, H. O. Dickinson²⁰ describen un recubrimiento de la emulsión de AgCl o de AgBr con Tióurea y después un tratamiento con disoluciones de cromatos y sulfocianuro de oro lo que

hace que los efectos de los agentes oxidantes se minimicen.

Marchenko-L.-M. Gorina-A-A²¹ utilizan detergentes sintéticos como recubrimientos de películas.

Leszyk-G-M²² hace un tratamiento protector a aquellos elementos fotográficos deteriorados por la manipulación, que hace que la imagen pierda la apariencia original la que es tratada con compuestos orgánicos tales como ácidos carboxílicos, acrilatos multifuncionales.

ELIMINACION DE RESIDUOS QUIMICOS

La eliminación de los residuos químicos juega un papel importante en la prevención del deterioro de las imágenes.

Este inconveniente data ya desde los inicios de la fotografía, pues cuando la imagen latente es procesada se obtienen imágenes con poca duración, ya que no se eliminan completamente los residuos, había la posibilidad de la pérdida total de la imagen.

En un reporte a la Royal Society 1839 (Sir John F.W. Herschel) hace la primera contribución significativa a la química fotográfica y sugiere el uso del tiosulfato de sodio para disolver los haluros de plata no expuestos a la luz.

A partir de este descubrimiento muchos procesos adoptan el uso del tiosulfato de sodio como fijador, en todo tipo de elementos fotográficos y que además ha sido objeto de estudios y se han descrito en infinidad de artículos, de los que damos algunos

ejemplos, ya que con su eliminación satisfactoria es posible conservar los elementos fotográficos más tiempo.

A. Charriou²³ hace estudios sobre la absorción del tiosulfato de sodio en papeles fotográficos donde por medio del análisis del papel y del agua en varios tiempos de lavado, determina que el tiosulfato es más rápidamente desplazado con una solución de álcalí como carbonato o fosfato.

E. Reckziegel²⁴ describe un método simple para determinar el tiempo de penetración de un baño (revelador o fijador) a través de una o más capas de gelatina.

Max Heilmann²⁵ indica que el tiosulfato residual es eliminado más rápidamente si el baño fijador contiene 80-100 g/l de un metal alcalino o sal de amonio.

George T. Eaton¹ describe que para archivos permanentes es necesario obtener una fijación completa, el control del pH. la temperatura y que el lavado es esencial para eliminar todos los residuos de plata y sales del tiosulfato.

Como nos damos cuenta, el factor más importante para preservar mejor todo tipo de elementos fotográficos es la eliminación de los residuos químicos, ya que actualmente en el mercado fotográfico existen fijadores rápidos de tiosulfato de amonio y ácido bórico, así como pruebas para controlar la cantidad de residuos químicos y a su vez minimizar el consumo de agua corriente de la vado.

FUMIGANTES

Son compuestos químicos de gran utilidad que nos sirven para evitar la formación de bacterias y hongos los cuales se presentan, cuando dichos elementos fotográficos son almacenados bajo condiciones adversas (ver condiciones de almacenamiento).

W. Leszynski²⁶ utiliza el Nipagin nombre comercial de un germicida contra la infección de bacterias en la gelatina y que aparentemente no afecta las propiedades de la misma.

L.N.Skorodumov²⁷ hace estudios para determinar el número de bacterias presentes por c.c. en una emulsión fotográfica por lo que concluye, que las bacterias y sus colonias participan en las reacciones fotográficas o cambian las características de los gránulos de plata presentes en la emulsión, dando lugar a un deterioro en la emulsión, así como manchas azules causadas por hongos Mycelium al crecer en elementos fotográficos revelados, por lo que Bowen S. Crandall²⁸ utiliza un baño de tiosulfato normal para inhibir el crecimiento de dichos hongos.

También se han utilizado soluciones químicas para evitar el crecimiento de bacterias en dichos elementos, tales como $HgCl_2$ (1:100) por medio de inmersión, así como también un compuesto químico llamado Corboxialquil-penta-halopentil-tioeter como antivelo utilizado por Fritz Dersch, Millet R. de Angelus²⁹.

Ha sido estudiado por Philippe Rivier³⁰ al utilizar una radiación de $1.5-2.5 \times 10^6 \gamma$ para proteger la gelatina contra la descomposición bacteriana así como baños con soluciones radiactivas.

RESTAURACION

La restauración de los elementos fotográficos es la parte más importante dentro del diagrama (I) para nosotros ya que involucra tratamientos tanto físicos como químicos para obtener del elemento a restaurar la apariencia original lo más cercana como sea posible a como estaba en un principio el elemento.

Los primeros tratamientos datan ya desde 1880 Susan Barger³ recopila la información en este sentido de procesos más antiguos y posteriormente han sido descritos otros muchos de los cuales daremos su referencia así como una breve discusión de los mismos H. Zaed Pernick³¹ tratamiento de un daguerrotipo moderno utilizando placas de vidrio tratadas con I_2 y como recubrimiento un varniz para protección y para dar una coloración castaña, con una solución al 1% de $AuCl_3 \cdot H_2O$, glicerol, borax (10%).

E. Kuchinka³² utilizó soluciones de KCN para la restauración de daguerrotipos.

G. I. Arbuzov³³ utilizó soluciones de tiourea u otros homólogos para convertir el sulfuro de plata en complejos orgánicos de sales de plata.

J. Ohann, A. Keiler, Goetz Pollakowski³⁴ tratan el amarillamiento y decoloración de las imágenes de plata en positivos y negativos y películas cinematográficas; Pueden ser restauradas con una solución de 0.1% de HCl, 0.5% de KBr y 5% de K_2CrO_4 , proceder después a lavarlos y pasarlos en una solución de 2.5% de $SnCl_2$ y 1% de HCl, lavar y volver a revelar.

Otro de los principales deterioros a restaurar es el soporte de positivos que es generalmente de fibra vegetal y que Rudolf A.V. Raff, Ivan W Herrick, Mark F. Adams³⁵ utilizan un tratamiento para restaurar el papel por medio de una substancia de Carboxime--til celulosa como aglutinante para ser despues prensado a su estado original.

La decoloración de los elementos fotográficos es debido a la formación de Ag_2S de la plata metálica contenida en la imagen y del azúfre del tiosulfato de sodio utilizado como fijador, Biyumberg y D. P. Erasto³⁶ proponen los siguientes tratamientos :

- a)- Evitar la formación del Ag_2S
- b)- Tratamiento coloidal de azufre
- c)-Condiciones de almacenamiento (humedad relativa y temperatura)

George T. Eaton¹ hace consideraciones sobre los tipos de sopor--tes usados en los materiales fotográficos, procesamiento y composición del baño fijador así como de la temperatura del agua de lavado.

La pérdida del brillo en elementos fotograficos como daguerrotipos son estudiados por Pobboravsky³⁷.

Un método para eliminar el tiosulfato residual en elementos fotográficos ha sido descrito por Choe Hui Nam Kimha Gyum³⁸ el cual utiliza sales inorgánicas, especialmente sulfito de sodio; así la utilización de un método químico para convertir elementos

fotográficos decolorados de blanco y negro, en imágenes más estables y a su forma original es utilizando soluciones de $K_2Cr_2O_7$ para oxidar el Ag_2S presente en las imágenes decoloradas y una óptima concentración del dicromato y ácido clorhídrico generalmente utilizan 1% de $K_2Cr_2O_7$ y 0.3% de HCl .

Elementos fotográficos usados o almacenados bajo condiciones adversas pueden decolorarse y la imagen adquiere una tonalidad amarillo castaño Drago F.J.³⁹ para reparar esto utiliza una solución de permanganato de potasio con sales de cloro y ácido sulfúrico ó cloruros de cobre y ácido cítrico durante 30-60 seg. para después volver a revelar con un revelador de baja energía.

TRATAMIENTO QUIMICO (RECUBRIMIENTOS)

Los tratamientos de recubrimiento a elementos fotográficos se encuentran documentados desde los inicios de la fotografía, con la finalidad de preservar o mantener inalterable la imagen al paso del tiempo y que sin lugar a dudas a resultado poco practico; aún con los nuevos descubrimientos en la rama de los plasticos que han revolucionado a estos y de los cuales daremos las citas más importantes desde sus inicios.

Lowas Gaumont⁴⁰ describe un método de protección a películas de cine por medio de un barniz compuesto de celulosa que es impermeable y perfectamente adherente.

Las rayaduras y otros deterioros se renuevan de la superficie del material fílmico de acuerdo a Friedrich J.J. Stock⁴¹ cuando se tratan con disolventes del material fílmico mezclado con agentes suavizantes para usarse como recubrimiento.

La aplicación de un recubrimiento a elementos fotográficos descrito por Louis M. Minsk Walter, J. Weyerts, Wedell⁴² consiste de un copolímero del ácido metacrilico y un alquilmetacrilato en solución.

Otro tipo de recubrimiento dado por Walter Vannine⁴³ consiste en una solución de mezclas del nitroester de celulosa en disolventes orgánicos, el cual es, usado como barniz para protección de la emulsión dándole más resistencia al contacto con el agua.

Anna Klein-Gelbmann⁴⁴ aplica un recubrimiento a los elementos fotográficos de una solución que contiene tiourea, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , agua, Na_2SO_3 y gotas de HCl .

Edwin H. Land⁴⁵ aplica un recubrimiento sobre la cara de la imágen (espreado) de un compuesto que consiste de vinil-piridina, polímero o copolímero del metil o etil metacrilato, anhídrido málico, agua, disolvente orgánico, y ácido acético glacial.

Edwin Land, Meroe⁴⁶ utilizan un recubrimiento contra la decoloración de la imágen por sulfuro presente en la atmósfera o por trazas de reactivos no eliminados en el lavado.

Raymond G. Pinder⁴⁷ utiliza un recubrimiento que contiene 13% de acetato de vinilo, 86% de cloruro de vinilo, 3 partes de SiO_2 coloidal y para absorber la radiación UV el 22nitro propano.

R.W. Henn, Bernadette⁴⁸ utilizan un tratamiento protector en dichos elementos, tales como soluciones de oro y tiourea en forma de complejos, donde la cantidad de oro en la imágen depende del tiempo del tratamiento, el grado de agitación.

Yoshihiro Okiyama Hiruaki⁴⁹ protege los elementos fotográficos por aplicaciones de un recubrimiento de resina que contiene un isocianato o un precursor del isocianato donde se pueden prevenir 40 micras de película transparente en la superficie.

Zubarev, Drozhzhina⁵⁰ emplean un recubrimiento sobre la superficie del papel de una resina de melanina, la cual protege las imágenes de agentes tales como el incremento de la temperatura así como la resistencia al frío y al agua.

Leszyk Geral M.²² da un tratamiento radiactivo como protección a elementos fotográficos rayados o deteriorados.

La utilización de detergentes sintéticos en la protección de elementos fotográficos es descrito por Marchenko L.M. Gorina²¹.

METODOS QUIMICOS DE INTENSIFICACION

La intensificación de los elementos fotográficos consiste en aumentar la densidad a una imagen de plata ya fijada y revelada, para así aumentar su densidad, su contraste o ambas cualidades. La mayoría de los intensificadores funcionan añadiendo plata u otro metal como mercurio, cromo, selenio, cobalto etc. y algunos añaden un colorante que por la acción de la luz del positivo aumenta la opacidad de la imagen.

A continuación describimos algunas citas interesantes al respecto.

A. Anal Lumiere, A. Seyerwetz⁵¹ utilizan sucesivas aplicaciones de cromatos con ácido clorhídrico o ácido crómico en presencia de cloruros alcalinos a imágenes de plata, que por sucesivos revelados dan una imagen intensificada.

R.B. Wilsey⁵² la imagen de plata es cambiada a AgBr por una mezcla de $K_3Fe(CN)_6$ y KBr, la repetición de la bromación y del revelado con agitación producen una progresiva intensificación.

R. Namias⁵³ siguió un método que consiste en blanquear la imagen de plata por medio de una solución de $CuBr_2$ y oscurecido por

AgNO_3 ó oxalato de plata, la acción es rápida y la imagen se libera de manchas u otras irregularidades.

K. Gander⁵⁴ describe un proceso en donde un negativo es intensificado por medio de sales de uranio, restaurándose hasta su condición original.

Z. Cermak, Ahofbave⁵⁵ primeramente blanquean la imagen de plata con una solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y luego la tratan con una sal metálica, que no sean sales de Fe^{+++} si no de U_2O , Th, Mo, Pb y encontraron que son las más indicadas.

Anón⁵⁶ en un reporte explica que primero se blanquea el negativo o positivo con una solución de KMnO_4 , HCl y agua.

Se enjuaga y luego se revela; un segundo blanqueo con una solución de HgCl_2 y otro paso de revelado con una solución de HgI_2 y acidificando con HCl débilmente, en este baño el revelado adquiere densidad adicional. También describe Anon⁵⁷ primero la intensificación con HgCl_2 , después se sumerge en una solución de ácido cítrico, cloruro férrico y agua para remover algun velo, después es blanqueado y se vuelve a revelar.

R. Namias⁵⁸ dice que el negativo debe ser blanqueado con una solución de HCl y despues rerevelado con metol-hidroquinona la imagen obtenida de plata después es intensificada con HgI_2 .

G. Zelger⁵⁹ estableció como solución blanqueadora la preparada con sulfato de cobre, ácido acético glacial, agua ,amoníaco. KI y agua el negativo se sumerge en la solución hasta amarillamiento total; lavar con agua y sumergir en una solución de AgNO_3 hasta un completo ennegrecimiento, lavar y secar.

H. Mennenga⁶⁰ utiliza como intensificador un derivado del mercurio, describe dar una gran intensificación e imágenes más permanentes, que otras formulas de mercurio y propone que se usen las siguientes soluciones:

Solucion a) HgCl_2 , NaCl , agua

Solución b) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, KBr , agua

proporciones variables de las dos soluciones se mezclan juntas para dar un baño intensificador.

Según Anon⁶¹ las imágenes deben ser blanqueadas con una solución que contiene ácido crómico, KBr , agua, después de lavada la película se aclara con NaHSO_3 , se lava nuevamente, para intensificar la imagen se revela con un revelador fuerte (amidol).

H. D. Power⁶² describe un método que consiste en blanquear los negativos o impresiones con una solución fresca de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ y HCl y como revelador una solución de Na_2S .

David Charles⁶³ realizó amplios estudios sobre la intensificación y cita cuatro métodos:

a-intensificación con HgI_2

b- intensificación con HgI_2 seguido de Na_2S

c- intensificación con HgI_2 seguido con metól

d- intensificación, blanqueado con (Cr) seguido de metólhidroquinona.

Mil. Fanderlik⁶⁴ describe tres métodos para intensificar las imágenes de plata.

Heinrich Freytag⁶⁵ sugiere que cuando los negativos han sido reducidos demasiado, con el reductor farmers, el contraste puede ser obtenido por una intensificación con la siguiente solución: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KBr, ácido acético glacial, agua y oscureciendo con una solución de AgNO_3 , ácido acético glacial, agua. y revelar con un revelador suave.

Gustav Nilsson⁶⁶ explica que la formación de manchas es el resultado de la intensificación con NaHSnO_2 y pueden ser prevenidas por la adición de un ácido orgánico.

B.Vicek⁶⁷ desarrolla un proceso en donde la imagen de plata se convierte satisfactoriamente al seguir los siguientes pasos:

1ª tratada con $(\text{UO}_2)_2 \text{Fe}(\text{CN})_6$

2ª $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

3ª AgBr ó AgCl

Se libera la plata del complejo de uranio cuando es remplazado por cuatro átomos de plata, los cuales junto con el átomo original de plata dan como resultado la intensificación.

Weyde Edith⁶⁹ indica que el contraste obtenido de una imagen en una emulsión de haluro de plata de espesor 0.1-1 gr de Ag/m^2 comparada con la usual que es de 5-10 gr. de Ag/m^2 puede ser incrementada por revelados físicos.

Sasaki Kiyohito⁷⁰ imágenes fotográficas en blanco y negro son intensificadas por blanqueo de la imagen de plata y después se forman las imágenes coloridas por el uso de un revelador de color.

Sviridov V. V. Stashonok⁷¹, las imágenes fotográficas bajas de exposición son intensificadas por blanqueo en una solución de : $K_3Fe(CN)_6$, KBr , Na_2SO_4 y agua que luego son tratadas con un revelador que contiene sales de Cu^- , Co^- , Ni^- .

METODOS AUTORADIOGRAFICOS

Este tipo de métodos es lo más reciente que se ha descrito en el estudio de la restauración de elementos fotográficos, que por su naturaleza no son destructivos y nos permiten obtener copias idénticas al original solo que con un grado de mayor densidad.

Haremos mención de los avances logrados hasta nuestros días.

Eugene Ostroff⁷² nos dice que cuando las imágenes decoloradas de elementos fotográficos son irradiadas con neutrones se forman isótopos radiactivos del elemento plata y que al exponerlos en una hoja de película de rayos X por contacto se obtiene una copia autoradiográfica.

La utilización del método autoradiográfico para intensificar elementos fotográficos de baja exposición fué aplicado por Thackray M. Roman D. Hetherington⁷³.

La restauración de elementos fotográficos que son expuestos a un flujo de neutrones en un reactor nuclear, donde los núcleos radiactivos de $108 Ag$ y $110 Ag^m$ se forman por activación fué estudiado por Stverak B. , Valis L.⁷⁴

Thackray M.⁷³ explica que el beneficio de la autoradiografía es único ya que permite dar información del número de gránulos de plata presente en un negativo revelado, lo que permite la fabricación de materiales más selectivos, como películas usadas para recibir una radiación de una razonable fuerza de penetración.

La irradiación de los gránulos de plata por Perry Peter M.⁷⁵ de una fotografía expuesta y procesada con una fuente de neutrones a 3×10^{10} n/cm²-seg por espacio de 5 min. resulta una distribución de los isótopos radiactivos de plata en la emulsión que es idéntica a la imagen inicial pero con más densidad.

La técnica de la autoradiografía es aplicada por Askins Barbara⁷⁶ a la conservación fotográfica.

Thomas W. Orth⁷⁷ describe que la técnica de la autoradiografía incluye un isótopo radiactivo que se combina con la plata o el sulfuro de plata presente de la imagen amarillenta.

Cuando la imagen original expuesta en contacto con una radiación que luego se coloca con una película virgen por contacto se expone a estos compuestos radiactivos de plata que sobre la emulsión dan por resultado una copia con más detalle donde originalmente estaba baja de exposición, lo que nos permite obtener una imagen más aceptable.

REPRODUCCION

La reproducción es un método no destructivo por lo que su uso se ha generalizado en todos los campos de la fotografía, ya que como tal es solo el copiado de las imágenes positivas o negativas utilizando para ello todas las técnicas, equipos, accesorios y nuevos materiales fotográficos con la finalidad de obtener resultados satisfactorios, por lo que en este campo muy poco se encuentra en la literatura química ya que esto es más de operación técnica que de química por lo que daremos solo dos referencias bibliográficas.

Meil F. Bardsley⁷⁸ establece que la fotografía de manuscritos o de elementos fotográficos tiene la ventaja sobre los métodos químicos porque el documento no es dañado seriamente y utiliza radiación reflejada ultravioleta , fluorescente, infrarroja así como filtros.

Hans Reuter⁷⁹ trata de las reproducciones fotográficas con el uso de emulsiones suaves y filtros para eliminar manchas así como fotografía con luz infrarroja , UV y de rayos X .

III

METODOS QUIMICOS

O

PARTE EXPERIMENTAL

ESCALA DE GRISES

Se realizó una serie de veinte tomas fotográficas con película profesional (Tri-X-Pan-Film) cuya sensibilidad es de 400°ASA, de tamaño 4x5 pulg. de una escala de grises Kodak Q-14 (fig. 1) de 35.6 cm con una cámara fotográfica profesional (Calument) de estudio, cuyo diafragma (abertura del lente) fué de f-16 a una velocidad de obturación de 1/10 seg .

La iluminación de la escala de grises se hizo con dos lámparas de cuarzo (Honeywell) dando valores de 17.5 candelas/m² la cual se mantuvo constante durante toda la secuencia de las tomas fotográficas.

fig. 1

KODAK GRAY SCALE

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



PROCEDIMIENTO DE REVELADO

Se preparó un revelador de Metól-Hidroquinona (D-76) según fabricante* a una concentración de 1:1 como solución de trabajo , a un intervalo de temperatura entre 20-21°C se procedió a sumergir toda la serie de tomas fotográficas con la finalidad de mantener constante el revelado en todas las placas, el tiempo de revelado fué de 11 min en tanque con agitación a intervalos de 1 min, hecho esto lo pasamos por agua corriente durante 30 a 60 seg, con la finalidad de eliminar el exceso de revelador y a continuación lo pasamos a la solución fijadora de tiosulfato de amonio durante 5 min, el tiempo de lavado final con agua corriente durante 20 min. y de aquí al secado final , obteniéndose así la secuencia de la escala de grises.

DENSITOMETRIA

El termino densidad se refiere a la cantidad de plata o colorante revelada en cualquier zona de un negativo de blanco y negro o de color o bien de una transparencia o copia.

El ennegrecimiento de los elementos fotográficos (películas o copias) se estudia en base a sus características de transmisión de la luz.

Una película expuesta y revelada, mantenida en un ambiente oscuro y que iluminada por un haz de luz paralelo es un obstáculo para este haz de luz incidente ya que solo parte de él logra atravesar lo, ver fig. (a) y (b)

fig (a)

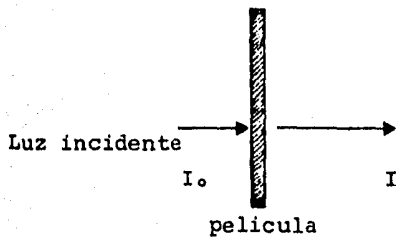
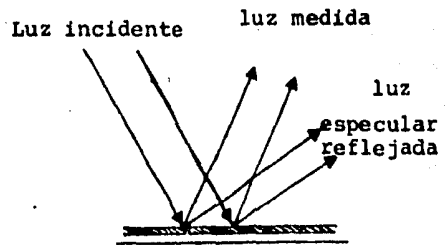


fig (b)



Las siguientes relaciones de las fig. (a) por transmisión

$$\text{Transmitancia } T = \frac{\text{luz transmitida}}{\text{luz incidente}} = \frac{I}{I_0}$$

100x T = Transmisión porcentual

$$\text{Opacidad} = \frac{\text{luz incidente}}{\text{luz transmitida}} = \frac{1}{T}$$

$$\text{Densidad} = \log_{10} \frac{1}{T}$$

Relaciones de la fig (b) por reflexión

$$\text{Reflectancia } R = \frac{\text{luz reflejada}}{\text{luz incidente}} = \frac{I}{I_0}$$

100x R = Reflexión porcentual

$$\text{Densidad de reflexión} = \log_{10} \frac{1}{R}$$

El densitómetro utilizado para medir la densidad de plata o colorante presente en la emulsión de la serie de veinte tomas fotográficas fué del tipo de densitómetro electrónico

La medición de las densidades de las placas reveladas se hizo con una fotocélula que se ajusta para leer el punto cero cuando no hay emulsión en el instrumento. ver Tabla I

Este tipo de densitómetro da directamente unidades de densidad por tanto no es necesario calcular logaritmos.

Para realizar cada medición se baja la fotocélula sobre el área de medición vacía y se ajusta el control de cero para una medición de densidad nula (el densitómetro electrónico debe estar calibrado a una densidad de alto valor).

CURVA SENSITOMETRICA

De la elección del tipo de película depende la fidelidad de la imagen obtenida.

Cuando la luz incide sobre la emulsión de un elemento fotográfico (virgen), modifica los haluros de plata y produce una imagen latente que, con el proceso de revelado, se convierte en granos de plata metálica visible; Cuanto más luz haya incidido, más granos de plata formarán la imagen negativa.

El grado de ennegrecimiento de estos elementos fotográficos es proporcional a la densidad de granulos acumulados sobre él y que depende de dos factores principales:

a-) Las características de la emulsión

b-) El método empleado para revelarla

Este ennegrecimiento se estudia en base a sus características de transmisión.

La elección de una escala logarítmica para medir el ennegrecimiento se justifica por el comportamiento del ojo humano, ya que el ojo, como el oído, son detectores logarítmicos por tanto la escala de densidad óptica y consecuentemente el propio ennegrecimiento presenta un aspecto lineal para el ojo humano.

A medida que la densidad óptica crece, el ennegrecimiento se acentúa y la transmisión de luz tiende a cero, la cantidad de la luz transmitida se toma por lo tanto progresivamente menor.

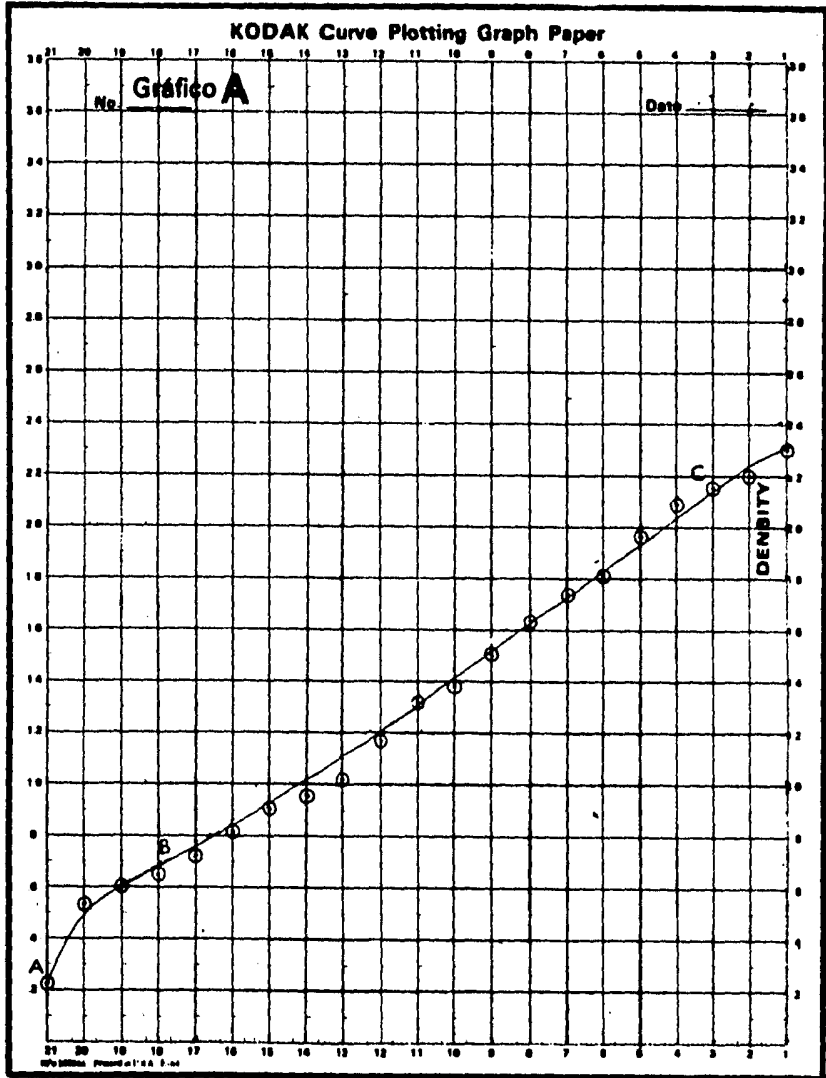
De la gráfica (A) se observa en la porción inicial de la curva entre los puntos A y B que el ennegrecimiento es progresivamente creciente, esta parte de la curva recibe el nombre de sector de las exposiciones bajas o subexpuestas, en donde caen todos aquellos elementos fotográficos faltos de densidad o ennegrecimiento por lo que habrá dificultades de nitidez así como de positivarse. El sector B-C es el que tiene un ennegrecimiento lineal a la cantidad de luz o exposición, donde todo elemento fotográfico con esta exposición es factible que sea positivable con una densidad correcta.

El sector C en adelante es el llamado sobreexposición en donde el ennegrecimiento es tal que no es posible positivarse.

TABLA I

RESULTADOS DE LA MEDICION DE LAS TOMAS FOTOGRAFICAS

PLACA #	DENSIDAD
1	2.30
2	2.20
3	2.15
4	2.10
5	1.95
6	1.81
7	1.76
8	1.64
9	1.51
10	1.38
11	1.32
12	1.17
13	1.13
14	0.96
15	0.91
16	0.81
17	0.72
18	0.66
19	0.60
20	0.54
21 (soporte + velo)	0.23



CUANTIFICACION DE PLATA EN UN ELEMENTO FOTOGRAFICO

Preparación de las muestras

De las tomas fotográficas obtenidas de la escala de grises se cortó 1 cm² de cada segmento como muestra, y se colocó en un matraz erlenmeyer (25 ml) se le añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) concentrado (65 % &=1.4) disolviéndose la plata y la gelatina presente quedando el acetato transparente.

El exceso de ácido nítrico se descompuso por calentamiento hasta que no hubo desprendimiento de vapores rojizos característicos del óxido nítrico.

La solución ácida donde está la plata como nitrato se pasó a un matraz aforado (10 ml), se aforó con agua desionizada, se repitió esta operación con cada uno de los segmentos.

Las determinaciones de plata de cada uno de los segmentos se hizo empleando un espectrometro de absorción atómica (Perkin-Elmer-373) (bajo las condiciones de operación descritas por Perkin-Elmer-373 Co.N.Y.USA tabla (1-A), resultados Tabla(2), así como gráfico (B) y (C)

TABLA(1-A)

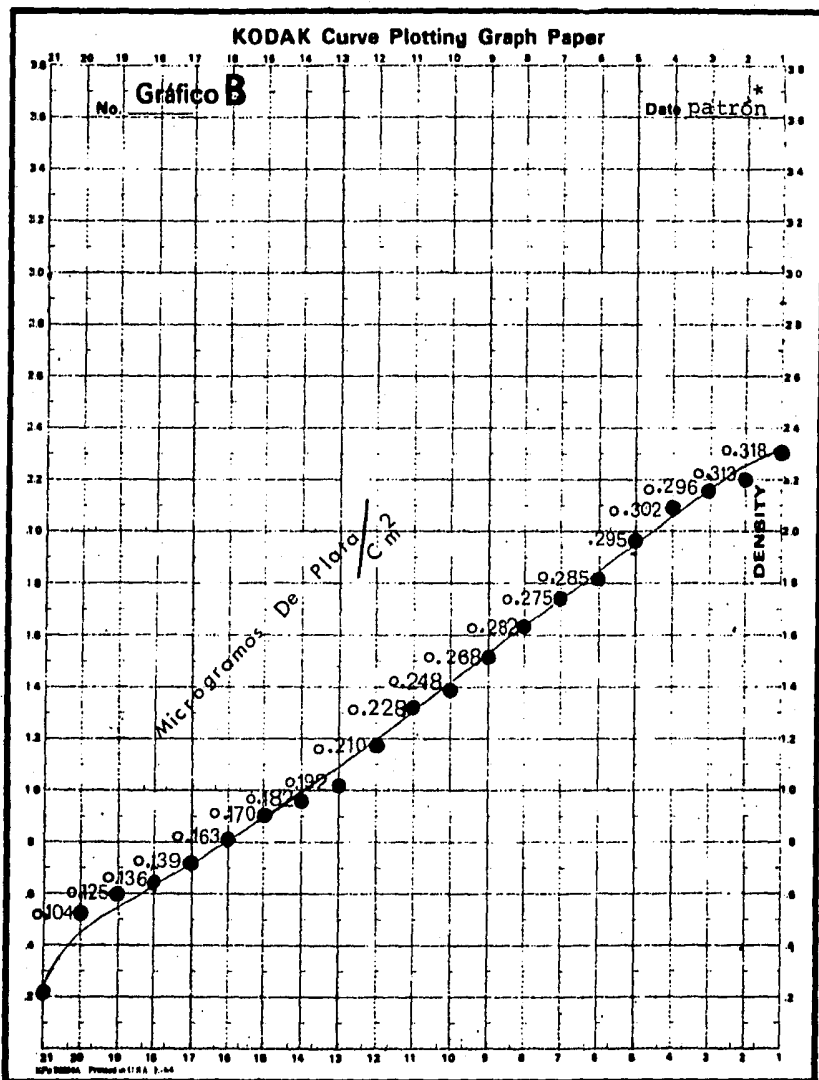
Para el elemento plata (Ag)

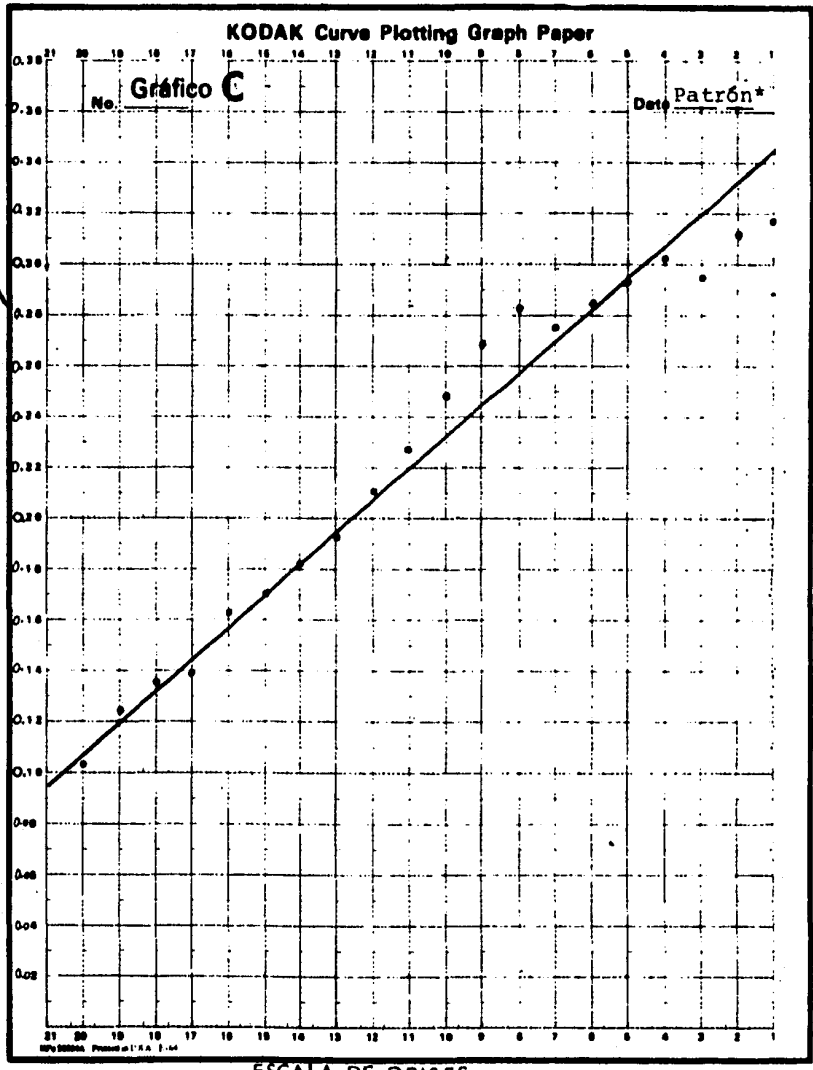
Wavelength nm	Slit	Relative noise	Sensitivity mg/l	Sensitivity check mg/l	Linial range mg/l
Flow spoiler		1.0	0.054	2.5	4
date					
328.1	0.7				
328.1	0.7	1.0	0.11	5.0	10.0
impact bead date					
328.1	0.7	1.0	0.024	1.0	3.0
328.3	0.7	1.0	0.039	2.0	5.0
flame recomended	air-	acetillene			
Sensitivity with a flow spoiler N20-CRH ₂ flame a 328.1 nm					
0.36 mg/l samples and standard should be contain 5 % (v/v)					
HNO ₃ to keep element in solution.					

TABLA(2)

Cantidades obtenidas de plata en los segmentos de 1 cm²

segmento	ug Ag/cm ²	segmento	ug Ag/cm ²
A	0.318	10	0.228
1	0.313	11	0.210
2	0.296	12	0.192
3	0.302	13	0.182
4	0.295	14	0.170
5	0.285	15	0.163
6	0.275	B	0.139
7	0.282	17	0.136
8	0.268	18	0.125
9	0.248	19	0.104





PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA E INTENSIFICACION DE UN ELEMENTO
FOTOGRAFICO DETERIORADO

Todo elemento fotográfico antiguo es muy susceptible a los tratamientos químicos por lo que es necesario obtener una copia fiel al original para salvaguardarlo de cualquier imprevisto, (ver reproducción*).

La observación ocular cuidadosa nos permite evaluar las condiciones del deterioro presente en cada uno de estos elementos.

Fotografía #1) en papel en blanco y negro sin soporte y que presenta las siguientes características de deterioro.

Pequeñas roturas sobre la superficie de la emulsión . se hace presente el llamado espejo de plata, amarillamiento general. así como excreciones de insectos y otras manchas muy marcadas con pérdida de la emulsión y de la barita.

Primeramente procedimos a preparar las soluciones correspondientes a utilizar:

1- solución de formaldehído

agua	500ml
formaldehído	10ml
carbonato de sodio monohidratado	6g
agua hasta completar	1litro

2- solución blanqueadora* (a)

solución a permanganato de potasio	6gr
agua	1-litro

solución b	
álcali kodak balanceado	45 gr
agua desionizada	500 ml
ácido acético glacial	48 ml
bromuro de potasio anhidro	15 gr
agua hasta completar	1 litro
<u>solución blanqueadora*</u> (b)	
agua	1 litro
dicromato de potasio	10 gr
ácido sulfurico conc.	2ml
<u>solución blanqueadora*</u> (c)	
cloruro cúprico	125 gr
ácido cítrico	4 gr
agua	1 litro
<u>solución blanqueadora*</u> (d)	
ferrocianuro de potasio	10 gr
bromuro de potasio anhidro	15gr
agua	1 litro
<u>solución blanqueadora*</u> (e)	
cloruro de mercurio	22.5 gr
bromuro de potasio anhidro	22.5 gr
agua	1 litro
<u>solución de bisulfito de sodio</u>	al 10%

3- reveladores comerciales :

Kodak -Dektol

Kodak D-72

Kodak D-76

Kodak Microdol

4- Intensificadores comerciales

Kodak - de cromo

Kodak - de selenio

Kodak - de mercurio

Procedimiento de limpieza

En la solución de formaldehído sumergimos el elemento fotográfico (Foto # 1) con la finalidad de endurecer la emulsión para evitar la reticulación, durante 3-4 min., procedimos a lavar con agua corriente para eliminar el exceso de formaldehído.

Con una solución blanqueadora* se efectua el blanqueo de la imagen en la que aparece un amarillamiento en todo el elemento, debido a la formación del dióxido de manganeso al utilizar la solución (a) , procedimos a lavar con agua corriente, para después sumergirla en una solución de bisulfito de sodio al 10% y que nos elimina el amarillamiento presente, apareciendo una imagen limpia y blanca, lavamos con agua corriente durante 5 min secamos con papel filtro o secante en una iluminación tenue.

Procedimos a colocarla en un vidrio plano y bajo la luz de cuatro fotolámparas de 250 watts se expuso durante 2 min, pasado este

tiempo se reveló con un revelador de baja energía (Dektol) en relación 1:2 que hace que la imagen aparezca nítida y sin el amarillamiento ni el espejo de plata así como también libre de suciedades presentes, hay que tener mucha precaución al manipularla ya que se hace muy sensible la emulsión al tacto.

A continuación procedimos a fijar lo más rápidamente posible con una solución de tiosulfato de amonio (fijador rápido) durante 2-3 min para evitar la reticulación de la emulsión, se lava con agua corriente y se seca con un papel secante pasándole un rodillo por encima para más rápido eliminar el agua ver (foto #2.)

Como se ve no fue necesario efectuar la intensificación de la copia por lo que este elemento pasa a reproducción* para su retoque y su restauración óptica.

Fotografía (#3) en papel en blanco y negro con soporte de cartón y que presenta las siguientes características de deterioro.

Muy decolorada, amarillamiento general así como de su soporte, con bajo contraste y nitidez, muchas manchas de excreciones de insectos, requiere de intensificación.

Procedimiento de limpieza e intensificación

Se sumergió el elemento fotográfico en la solución de formaldehído para endurecer la emulsión durante 3-4 min, se lavó con agua corriente durante 1 min, se desprendió la fotografía de su soporte y la pasamos a una cubeta de revelado que contiene una solución blanqueadora*, hasta que la imagen desaparece y que al sacarla

tenga un amarillamiento total, la lavamos con agua corriente durante 1 min .

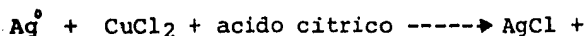
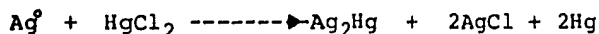
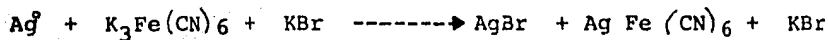
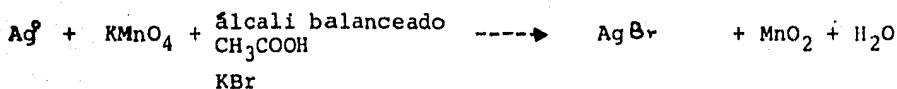
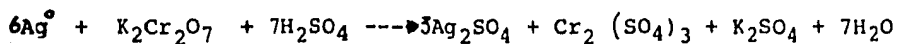
Procedimos a quitar el amarillamiento con una solución de bisulfito de sodio al 10%, lavamos con agua corriente y la imagen aparece blanca total mente libre de impurezas , la colocamos en un vidrio plano y la exponemos a la luz de dos fotolámparas de 250 watts durante 2 min, hecho esto se reveló con un revelador de baja energía (Dektol) en relación 1:2 hasta que la imagen aparece como originalmente estaba, lavamos con agua corriente y procedimos a fijarla rápidamente, se lavó con agua corriente durante 2-4min, secamos y vemos que a la imagen le falta contraste o densidad por lo que procedemos a intensificar con una solución comercial de cromo,

Con un intensificador de cromo (Kodak) cuya función ya fué descrita, el elemento fotográfico se coloca en agua durante 1min, para luego sumergirla en un baño blanqueador* por espacio de 3-5 min a una temperatura de 20°C hasta que la densidad del blanco y negro se torne amarillento.

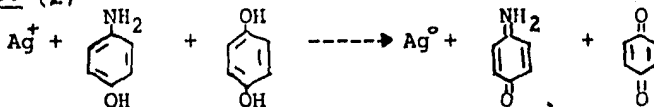
Lavamos con agua corriente 1min y la sumergimos en un baño aclarador hasta que el color amarillento haya sido removido y una imagen blanca aparece, lavamos con agua destilada y volvemos a revelar con un revelador de baja energía en relación 1:3 hasta que la imagen haya sido ennegrecida lo suficiente, lavamos con agua corriente y fijamos con una solución de tiosulfato. ver foto (#4) si se quiere más intensificación ,adicional se repite el proceso.

Secuencia de reacciones producidas durante el tratamiento químico de un elemento fotográfico deteriorado

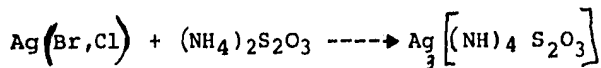
Blanqueo: (1)



Revelado: (2)



Fijado : (3)



CONCLUSION Y RESULTADOS

Un elemento fotográfico (negativo ó positivo) está formado por una base (plástico ó papel) donde se ha colocado una gelatina que contiene gránulos de un halogenuro de plata (AgBr , AgCl , Ag_2I) que durante el proceso fotográfico (Diagrama I) se convertirá en gránulos de plata metálica que dan lugar a las imágenes; y que dependiendo de la cantidad de luz que se reciba habrá más gránulos de plata, que formarán un ennegrecimiento aparentemente lineal.

A través del tiempo y por los diferentes factores que hemos mencionado estos elementos sufren deterioro de diversos tipos, siendo los más evidentes el amarillamiento, pérdida de la emulsión ruptura de la gelatina y de la barita, manchas formadas por hongos y excreciones de insectos, así como el envejecimiento del soporte. Pensamos que en los sitios donde hay deterioro, siguen existiendo gránulos de plata metálica y para poder aclarar este punto se buscó un método no destructivo y relativamente fácil de llevar a cabo con materiales fotográficos actuales.

Se utilizó la Densitometría como método no destructivo, para poder tener un valor, que relacionado con un patrón* previamente elaborado nos proporcionase la manera de saber rápidamente la cantidad de plata presente en el área deteriorada y así poder decidir si se intensifica ó se reduce su densidad.

Para lograr esto se utilizó un densitometro electrónico cuyas características está en la parte experimental.

Para completar el razonamiento anterior se buscó a la vez un método cuantitativo muy preciso para poder cuantificar cantidades muy pequeñas del elemento plata por lo que se considero que el método más viable aún cuando es destructivo seria el de Absorción Atómica.

En cuanto al método cuantitativo debemos hacer las siguientes consideraciones, lo primero que se hizo fué hacer una toma fotografica de una escala de grises Q-14 (Kodak) de las cuales ya fotografiadas y reveladas en película Tri-X-Pan-Film se corto un segmento de 1 cm^2 de cada uno de ellos.

Se extrajo la plata presente con HNO_3 (1 ml) de acuerdo ala parte experimental.

Hecho esto se hizo la lectura directa en el aparato de Absorción, pero los datos obtenidos de esta forma no resultaron satisfactorios, para mejorar esto se procedic a hacer un ajuste al método de la siguiente manera:

Se puso 10 ml de HNO_3 conc. y se añadió 1ml de una solución acuosa que contenia 1 ppm de plata, esto se aforó con agua desionizada 100 ml (0.01ppm) para ajustar así el aparato con la finalidad de que se tuviese el límite o rango y tener una confiabilidad en las lecturas, tambien se hizo el cambio de la boquilla (5 cm) para tener una flama transversal .

Se procedio a tomar las lecturas y a cada tres se hacia la corrección con la muestra patrón.

Estos resultados están descritos en la parte experimental tabla(2) y fueron puestos en la graficas (B) (C) que consideramos nos sirve de patrón para llevar a cabo la siguiente parte experimental. Se utilizaron elementos fotográficos (negativos en cristal) que fueron fotografiados en los inicios del presente siglo y que presentan los deterioros característicos (ver causas de deterioro) Se hicieron determinaciones densitometricas en diferentes puntos del negativo (ver copias) Foto #5 , #6 ,#7

Con los valores y el grafico patrón podemos suponer que en todas las areas y aún con el deterioro presente se encuentra plata metálica lo que nos llevo a la búsqueda de un método de restauración que aumentase o disminuyese la cantidad de plata presente en el elemento fotográfico deteriorado para recubrir esas areas de densidad baja lo que definiria mejor la imagen restaurandose así nuestro elemento a su estado inicial, no hay que olvidar que la restauración de dichos elementos fotográficos se hace sin perder o modificar sus cualidades antiguas, que es lo que les da su valor incalculable por lo que nos encontramos con la situación de que muchos de estos elementos tienen desde su origen coloraciones amarillo castaño y que su soporte presenta dedicatorias importantes en tinta que en muchas ocaciones son susceptibles a los tratamientos químicos.

Tomando en consideración estas limitaciones, estamos de acuerdo en que aún así, debemos intentar una restauración a dichos elementos fotográficos.

Un método no destructivo y muy generalizado es la Reproducción (ver Diagrama I), se saca una copia y la original se conserva lo mejor posible; se trabaja sobre la copia para mejorar la imagen. De acuerdo con esto nosotros consideramos que un método no destructivo como podría ser el autoradiográfico que permite obtener copias con una densidad mayor que las del original, también pensamos en un método electroquímico, que para llevarlo a cabo nuestro primer intento fue medir la resistividad del elemento fotográfico deteriorado (placas de cristal y de acetato), desafortunadamente los valores obtenidos con un Megometro son muy altos, por lo que sería necesario emplear altos voltajes para mover los iones de plata y así recubrir áreas deterioradas, otro de los inconvenientes es la absorción de agua por la gelatina lo que produce el fenómeno de reticulación.

Imposibilitados por obtener elementos fotográficos con una gran antigüedad que nos permitiesen continuar con este trabajo, empleamos elementos fotográficos (fotografías en papel y negativos en cristal) cuya antigüedad oscila entre 50-80 años y que presentan características de deterioro antes mencionado y decidimos buscar métodos de limpieza e intensificación que siguiesen los lineamientos ya descritos.

En el proceso de restauración que seguimos empleamos tres pasos:

- a)-Blanqueo
- b)-Revelado
- c)-Fijado

Que se representan con las siguientes reacciones 1, 2, 3

Al realizar el blanqueo se utilizaron los siguientes reactivos : KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, CuCl_2 y HgCl_2 por lo que concluimos que el KMnO_4 es más selectivo en el blanqueo que los otros y son más rápidos el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ que el anterior , el CuCl_2 y el HgCl_2 son más lentos y poco selectivos.

Se utilizó para el revelado un revelador comercial (Dektol, D-72) Para la intensificación se empleó un intensificador de cromo comercial, ver foto #4 .

También se intentó intensificar con otros reactivos citados en la literatura* pero debido a la poca existencia de estos en el mercado no pudimos obtener buenos resultados .

Podemos concluir que el mejor resultado para limpiar un elemento fotográfico es primeramente blanqueando la imagen con un blanqueador selectivo (KMnO_4) y después con un revelado rápido (D-72) obteniendo así una imagen que por mediciones densitométricas se puede decidir si se continúa con un proceso de intensificación ó de reducción ó de reproducción.

Foto# 1 Antes del tratamiento de Restauración.



Fotografía en papel sin soporte, que representa una imagen de personajes de la época (1898-1900) y que presenta los siguientes deterioros:

Amarillamiento, resquebrajaduras, falta de contraste, manchas originadas por insectos, hongos y bacterias.

Foto # 2 Despues del tratamiento de Restauración.



Fotografía tratada por medios químicos y físicos lo que nos permitio evaluar las características optimas de restauración:

No existe amarillamiento, la densidad ha mejorado, las excreciones de los insectos han desaparecido, así como el espejo de plata la firma de la dedicatoria ha sido blanqueada, las manchas se han suavizado por lo que se encuentra lista para el siguiente paso (ver Diagrama I) Reproducción.

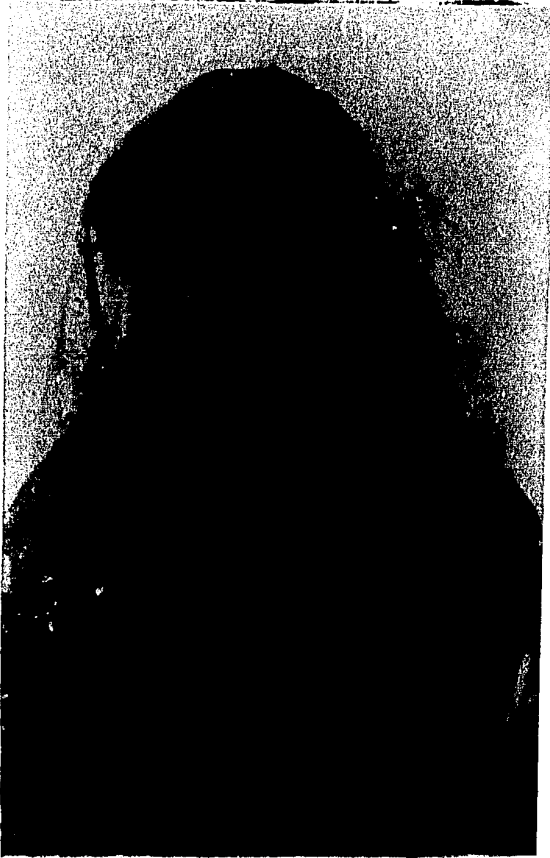
Foto # 3 Antes del tratamiento de restauración e intensificación



Fotografía en papel con soporte, representa una imagen de personaje (femenino) de la época (1920-1930) y que presenta los siguientes deterioros:

Amarillamiento general tanto del soporte como de la imagen, muy falta de contraste así como excreciones de insectos (pequeñas manchas blancas y negras).

Foto # 4 Despues del tratamiento de Restauración e Intensificación



Fotografía tratada por medios químicos y físicos, lo que nos permitió evaluar las características óptimas de restauración.

No existe amarillamiento, las excreciones de los insectos han desaparecido así como el espejo de plata, su densidad por medio de la intensificación ha sido mejorada por lo que se encuentra lista para el siguiente paso (ver Diagrama I) Reproducción.

Foto # 5 Lecturas de densidad tomadas por medio de un densitometro electronico por reflexi3n y transmisi3n en una placa de cristal de la epoca (1900-1930) tama1o 5x7 pulg.



Foto # 6 Lecturas de densidad tomadas por medio de un densitometro electronico por reflexión y transmisión en una placa de cristal de la epoca (1900-1930) tamaño 5x7 pulg.

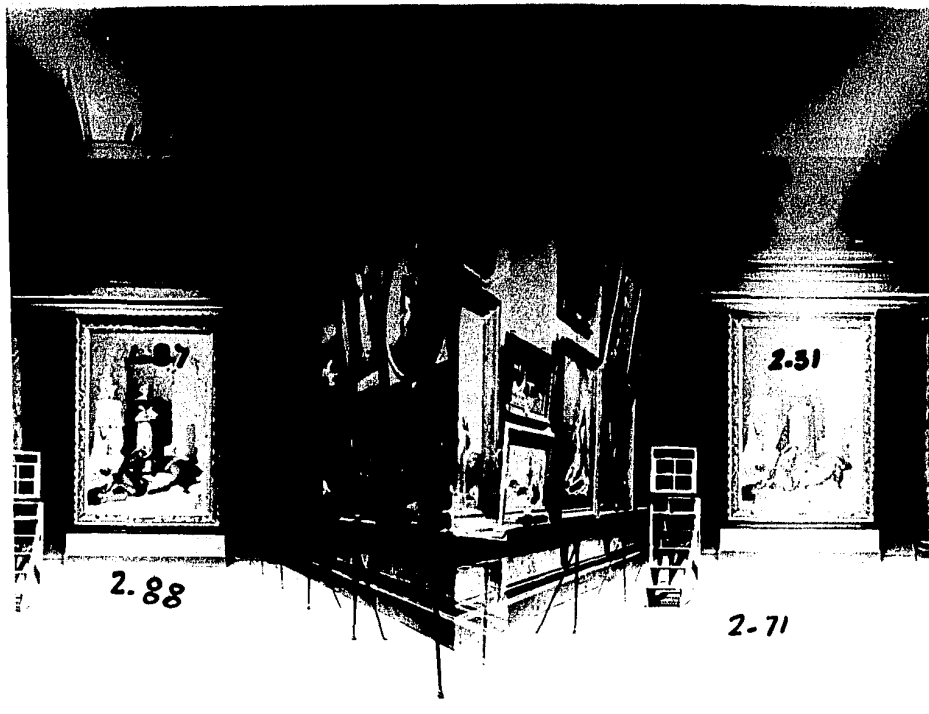


Foto # 7 Lecturas de densidad tomadas por medio de un densitometro electronico por reflexión y transmisión en una placa de cristal de la epoca (1900-1930) tamaño 5x7 pulg.



BIBLIOGRAFIA

- 1- Eaton George T. (USA) Libr. Quart. 40(1),85-98(1970)
- 2-Copying Kodak data book n°M-1 Rochester N.Y. Eastman Kodak Co.1968
- 3- M. Susan Barger , Grafic Arts Research Center Rochester Institute of Technology Rochester pag.95-120(1980)
- 4- T.J.Colins & F.J.young, Studies in conservation vol.21,pag. 79-84(1976)
- 5- K. Kieser, Phot. Ind. 333-4A(1922)
- 6- Kodak Mexicana de S.A. de C.V. (proveedores)
- 7- Stanley Clear , Brit. J. Phot. 88,336 (1941)
- 8- Kodak Mexicana de S. A. de C.V.
- 9- A.T. Zheludov Sbornik Nauch , Inst. Soviet. Torgovly n°313,148-53(1959)
- 10-Jacques, Pouradier & Anne Marie Maillet , Sci. Ind. Phot.36(2-3) 29-42 (1965)(, 38 , (1-7) (1967)
- 11-R.H. Henn & I.A.Olivares,Phot. Sci. Eng. 4,229-33 (1960)
- 12-Steigman Phot. Korr. 71,23-4 (1935)
- 13-Polster Photchem. Forscchunslab Vac. Hug.Z.Wiss Phot. 50,239-42 (1955)
- 14-I.J. Bisschops ,Imprimiere Nouvelle 7(65), 27;29,31-4 (1961)
- 15-Iwano Haruhiko, Nippon Shashin Gakkishi 43 (1),5-14(1980)
- 16-F. Formstecher ,Camera (luzern) 4,322-3 (1926)
- 17-W. Leszynski, Phot.Ind. 27,426-27 (1929)
- 18-E.U. Wenzell , Camera (Baltimore) 65,n°8,21(1943)
- 19-Ilford ,LTD Belg. 640,704 April 1(1964)
- 20-R.A. Bassett & H.O. Dickinson, J. Phot. Sci. 1,4,239-48 (1963)

- 21-Marchenko- L-M Gorina-A-A Tr. VSES. N-1, Kinofotoin-TA, pag59-65
(1979)
- 22-Leszyk Geral M. ,Res, Discl. 203 pag. 126-27 (1981)
- 23-A. Charriou , Compt. Rend. 177,482-4 (1923)
- 24-E. Reckziegel , Agfa Lever Kusen-Munchen 1,239-65 (1955)
- 25-Max Heilmann , Agfa A-6. 1,404,165 (clGo3c) june 25(1965)
- 26-W.Leszynski, Phot. Ind. 27, 426-27 (1929)
- 27-L.N. Skorodumov , Kinofokhim Prom. #9,47-54(1939)
- 28-Bowen S. Crandall , J. Biol. Phot. Assoc. 16,78-80 (1947)
- 29-Fritz Dersch & millet R. Angelus US 2, 897,081 july28(1959)
- 30-Philippe Riviere 1, 308,752 Nov. 9, 1962 Appl Sept. 30(1961)
- 31-H. Zae Pernick Camera (Luzern) 4, 149-51 ,179-80 (1926)
- 32-E. Kuchinka , Phot. Korr. 63,367-70 (1927)
- 33-G. I. Arbuzov, Russ 58,982 Jan. 31(1941)
- 34-J. Ohann A. Keiler & Goetz Pollakowski Ger.(East) 36,078(cl.Go3c)
May. 25(1965)Appl. Nov. 8, (1962)
- 35-Rudolf A.V. Raff Ivan W. Herrick & Mark F. Adams, Northwest Sci.
40(1) 17-24 (1966)
- 36-M.I. Biyumberg & D.P. Erasto USSR lab. Koncerv. Restauratsic Dok
138-42(1967):
- 37-Pobboravsky Irving, Technol. Conserv. 3(2),40-5(1978)
- 38-Choe Hui Nam Kan Sugil, Choson Minjujuui Inmin Konghwaguk, Kwaghaw
on, (3),14-16 (Korean) (1980)
- 39-Drago - F-J Res. Discl. 208 pag 303(1981)
- 40-Louis Gaumont ,Science Ind. Phot. 8,94 (1937) Brit. J. Phot. 84.184

- 41- Friedrich J. J. Stock, Brit. 499, 306 Jan 16, (1939)
- 42- Louis M. Minsk Walter J. Weyerts & Wendell H., Canadian Kodak Co. LTD , Can. 432,945 Feb. 5,(1946)
- 43- Walter Vannine, Ital. 457,440 May.20,(1950)
- 44- Anna, Klein-Gelbmann, Fr.1,006,501 Apr. 24,(1952)
- 45- Edwin H. LandEl Kan R. Blout & Howard C. Hass(to polaroid corp.)
US 2,830,900 Apr. 15,(1958)
- 46- Edwin H. Land & Meroe M. Morse Inventors Ger. 950.041 Oct.4,(1956)
- 47- Raymond G. Pinder (to Easman Kodak Co. US 3190197 June 22, (1965)
- 48- R. W. Henn & Bernardette D. Mack , Phot. Sci. Eng. 9 (6), 378-84
(1965)
- 49- Yoshihiro Okiyama Hiruaki Japan Kokai 7593429(c1 Go 3cB42D) 25
Jul. (1975)Appl. 73143, 290
- 50- Zubarev An. Drozhzhina , USSSR 571, 399
- 51- A.Ana L.Lumiere & A.Seyewetz Bull. Soc. Franc.(3)6,245-50
- 52- R.B.Wilsey Bull. Soc. Franc. Phot.62,139-43(1920)
- 53- R. Namias Prog. Fot. 48, (1915)
- 54- K.Gander Chim & Ind. 6,84 (1921)
- 55- Z.Cermak & A. Hof Bave Phot. Rundschau 59,159-60 (1922)
- 56- Anon Brit. J. Phot. 69,149-50 (1922)
- 57- Anon Camera 27,643-4 (1923)
- 58- R.Namias J. Suisse Phot. 27,324 (1925)
- 59- G.Zelger Chimie el Industrie Special #413 (Sep 1925)
- 60- H.Mennenga Brit. Phot. 73,703-4 (1926)

- 61- Anon Schweiz Phot. Ztg 29,43-6 (1927)
- 62- H.D.Power Camera Graft 38,73 (1931)
- 63- David Charles Brit. J. Phot. 80,3-4 (1933)
- 64- Mil. Fanderlik Fot. bzor. 39,28 (1931)
- 65- Heinrich Freytag Phot. Chizonik 45,23-4 (1938)
- 66- Gustav Nilsson Nord. Tid. Fot. 23,220-2 (1939)
- 67- B. Vicek Fot. Rundschan 79,120 (1942)
- 68- A.Petrakev & G.Dimitrov Khim. Ind. (Sofia) 39(10)459-62(1967)
- 69- Weyde Edith(Agfa-Gevaer A.G.Ger.Offrn.2,003142C1Go3c29jul(1971)
- 70- Sasaki Kiyohito(Chugai Photo Cemical Co) Jpn.Kokai Tokyo Koho
01,028(1979)
- 71- Sviridov V.V.Stashonok V.D. Kaparikha A.V. Rogach L.P. Branis-
skii G.A.(Beloruss Gos Univ. Minsk USSR)
- 72- Eugene Ostroff J.Phot. Sci. 13(5)213-27 (1925)
- 73- Thackray M. Roman D. Hetherington E. L.R.Brain H.H. Ind. J.Appl.
Radiant Isotop 23(2)79-85(1972)
- 74- Stverak B. Valis L. (Ustav Vzyk. Vyrobo Vyuzitu Radioisot Prague)
Radio isotopy 15(6)819-26(1974)
- 75- Perry Peter M. AAS. Photo Bull. (12)9-11(1976)
- 76- Askins Barbara S. US Pat. Appl. 694406,09Jun(1976)
- 77- Thomas W. Orth Phot. Conservation vol 1 #2May.(1979)
- 78- Meil F. Bardsley Library J. 61,96-9 (1936)
- 79- Hans Reuter Gerbrauchs Potografie 48,93-5(1941)