

SUA FOTO É UM DOCUMENTO HISTÓRICO?

Vinicius T. Miura¹, Cibele B. Zamboni¹, Dalton N. S. Giovanni¹, Paula A. D. A. de Souza Santos¹ e Marcia A. Rizzutto²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP, Brazil
nicius_takami@outlook.com
czamboni@ipen.br
dalton@dalton.pro.br
paulaaline13@gmail.com

²Instituto de Física – Universidade de São Paulo (IFUSP)
R. do Matão, 1371
05508-090 Butantã, SP, Brazil
rizzutto@if.usp.br

RESUMO

Neste estudo a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRXDE) foi utilizada para a investigação de uma coleção fotográfica “Palacetes de São Paulo”, constituída por 48 fotos, cuja data e processo de produção não são conhecidos. A coleção faz parte de um acervo particular e foi disponibilizada para as análises no Laboratório de Espectroscopia e Espectrometria das Radiações (IPEN/CNEN-SP). A presença majoritária de Ba, bem como a presença de S, Cl, Ca, Fe, Sr e Au (em menor teor) identificados pela técnica em todas as fotos, é coerente com processo de revelação que utiliza papel fotográfico com revestimento de Barita (BaSO_4), viragem de Au (para preservação) e fixadores a base de cloretos (CaCl_2 e FeCl_3). Este papel fotográfico foi introduzido no mercado em 1894 e muito utilizado por fotógrafos profissionais e amadores até meados de 1930, quando deixou de ser comercialmente produzido. Esses resultados fornecem aos colecionadores / conservadores subsídios para o correto armazenamento e preservação. Ainda, para Historiadores e Curadores agregam conhecimento de relevância histórica aos acervos fotográficos e compõem informações fundamentais para museus (catalogação / registro), particularmente no que diz respeito à arquitetura paulistana, ampliando seu conhecimento bem como para a realização de exposições. Para fotógrafos profissionais agregam conhecimento no âmbito técnico.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento da composição elementar de artes gráficas, tais como: fotografias, gravuras, postais, dentre outros, é de grande interesse para investigações de caráter histórico-artístico na medida em que possibilita identificar o processo de produção (o que pode trazer informação sobre o período de sua manufatura), além de auxiliar na identificação de cópias/falsificações e, em alguns casos, identificar sua procedência. Particularmente para a investigações de fotografias, as análises elementares têm muita utilidade pois possuem, em seu processo de elaboração, muitos elementos químicos que permitem identificar se diferentes formulações químicas utilizadas no processo de revelação. A literatura tem demonstrado que o simples emprego de análises qualitativas é suficiente para a identificação dos constituintes elementares [1].

A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica de análise elementar muito empregada para investigar materiais de interesse cultural em função de seu caráter não destrutivo e rapidez nas análises. As primeiras aplicações neste campo remontam aos anos de 1950 quando espectrômetros de FRX com dispersão por comprimento de onda [2] foram utilizados para análise de pigmentos [3], pinturas [4], cerâmicas [5], dentre outras. A potencialidade de uso da técnica de FRX para essas análises foi alcançada quando detectores semicondutores entraram em uso permitindo a realização das análises também por dispersão de energia (FRXDE) [6]. Desde então, sistemas compactos e portáteis com diferentes configurações estão sendo empregados. Este tipo de espectrômetro pode ser usado *in loco* e permite aproximação adequada do objeto em análise.

A técnica de FRXDE se baseia em induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada. Essas transições podem resultar na emissão de raios X de energia característica que permitem a identificação do elemento químico componente do material investigado [7]. No presente estudo o foco é realizar análises espectrais utilizando a técnica e FRXDE com o objetivo de identificar o processo de impressão pela avaliação qualitativa dos elementos químicos presentes, compondo dados que podem ajudar a situar a época que as fotos foram registradas. A escolha desta técnica deu-se em razão da seu caráter não-destrutivo, pela mobilidade propiciada pelo desenho do espectrômetro compacto e portátil e pela rapidez das análises (condição fundamental para os estudos de caráter estatístico), o que viabiliza um grande número de análises.

2. MÉTODO

2.1. Material de estudo

O material de estudo compõe a coleção fotográfica “Palacetes de São Paulo” constituída por 48 fotos, cuja data e o processo de produção não são conhecidos. A coleção faz parte de um acervo particular e foi disponibilizada para as análises no Laboratório de Espectroscopia e Espectrometria das Radiações (IPEN/CNEN-SP).

2.2. Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRXDE)

As medidas de FRXDE foram realizados utilizando um espectrômetro compacto e portátil de FRX da Amptek®. Este instrumental é constituído por um tubo de Raios X com alvo de Au, detector de Silício Drift XR-100SDD (25 mm² x 500 µm) com janela de Berílio (12,5 µm), acoplado a um pré-amplificador, um processador de pulso digital e multicanal. A condição de excitação foi estabelecida por 5 µA e 30 kV com tempo de contagem de 120 s. Devido à portabilidade do equipamento cada foto pode ser posicionada frente ao conjunto “tubo-detector” a distância constante (2 mm). Os espectros foram obtidos usando softwares dedicados, fornecidos pelo fabricante [8] e as análises espectrais utilizando o software (livre) WinQxas [9] que fornece a área dos picos característicos de cada elemento, nos diferentes espectros.

Para as análises espectrais de cada foto foram selecionadas duas posições de medidas (P1 e P2), como mostra a Figura 1. A escolha das regiões/pontos de análise está diretamente relacionada as cores pretas (P1) e branca (P2) e sua respectiva intensidade (tom mais claro ou mais escuro) que compõem cada foto.



Figura 1. Foto 1 da coleção Palacetes de São Paulo (acervo particular)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 é apresentado um espectro de FRXDE de uma foto na condição otimizada de medida. Para cada elemento químico identificado é possível representar cada posição de medida pela sua taxa de contagem, de modo que cada fotografia se encontre representada graficamente por uma nuvem de pontos. Para visualização dessas análises utilizou-se a representação gráfica da carta radar. A carta radar obtida para as análises de Ba é apresentada na Figura 3.

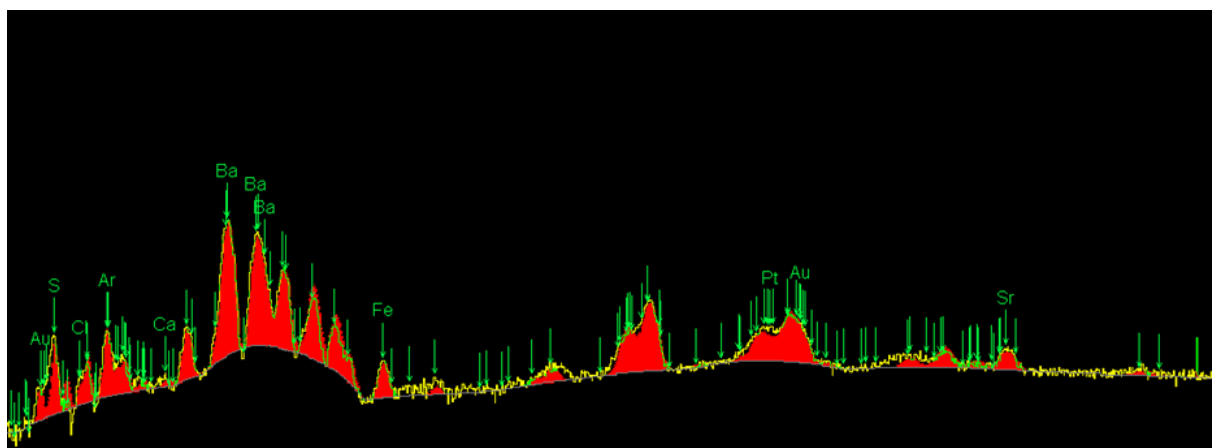


Figura 2. Espectro da foto 1 no ponto de coloração escura (P1) na condição otimizada de medida

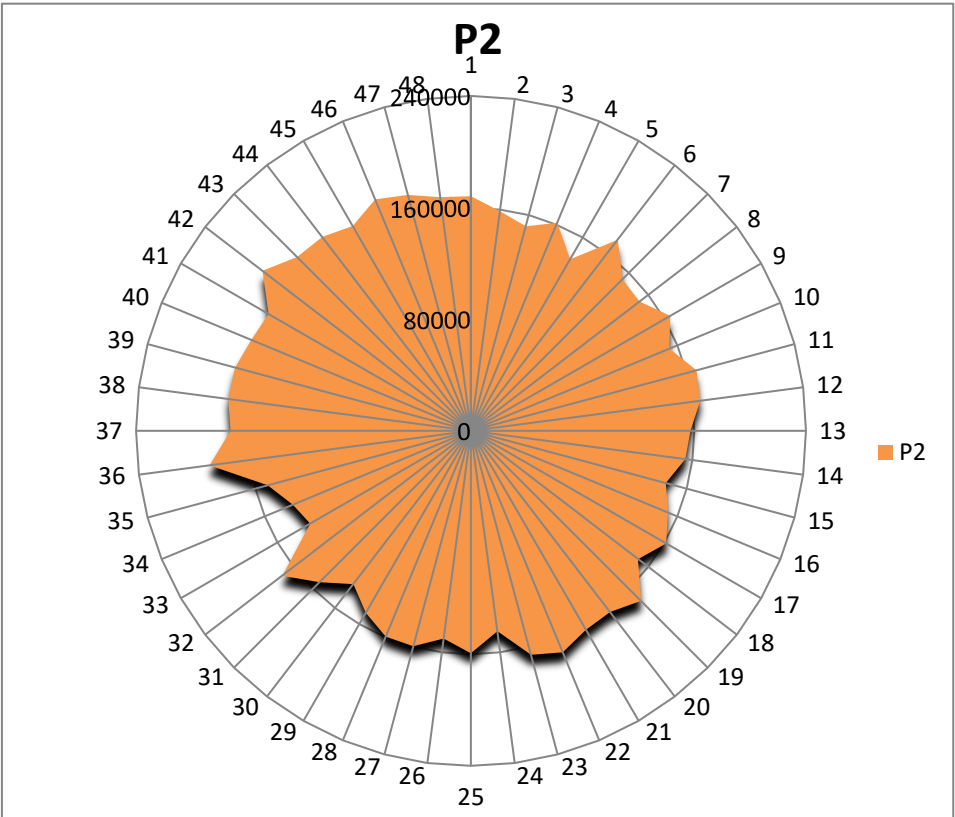
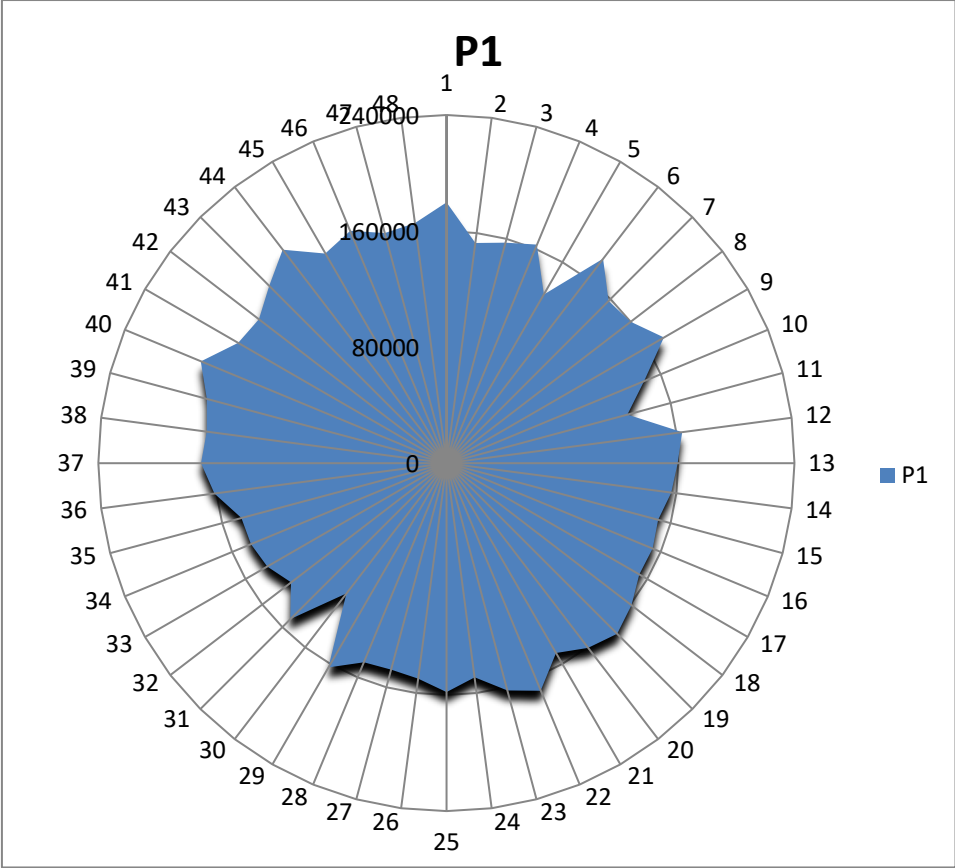


Figura 3. Carta Radar para Ba.

Constatou-se que todas as fotografias contêm alta taxa de contagem de Ba bem como, em menor teor, os elementos S, Cl, Ca, Fe e Sr (Figura 2). A presença significativa de Ba em todas as fotos é coerente com o processo que utiliza papéis fotográficos com aplicação de revestimento com barita (BaSO_4) e fixador a base de cloretos (CaCl_2 e FeCl_3). Já presença de Au e Pt se deve ao uso do alvo de Au (cujo o emprego de Pt é usual para dar dureza ao alvo). Entretanto, o aumento da taxa de contagem observado só na área do pico de Au (Figura 4) enfatiza sua presença também nas fotos dada a razão entre o pico de Au e Pt para a medida sem e com foto. Isto evidencia a utilização de banhos com solução de cloreto de bórax-ouro, procedimento denominado viragem a ouro, comumente realizado antes da fixação para a preservação da foto.

O papel com revestimento de barita foi introduzido em 1866. Substratos de papel revestidos com barita foram revestidos à mão até 1889 e depois revestido a máquina com a emulsão de colódio (solução xaroposa de piroxilina em éter e álcool) a qual era misturada a cloretos de cálcio (CaCl_2), ou cloretos de estrôncio (SrCl_2) ou de lítio (LiCl). A presença de Sr (bem como de Cl e Ca) em todas as fotos evidencia o uso de colódio [10, 11]. Este tipo de produção de papel fotográfico deixou de ser fabricado no início da década de trinta (1930). Esses dados evidenciam que as fotos analisadas foram registradas entre o fim do século XIX e início do século XX (1890 a 1930).

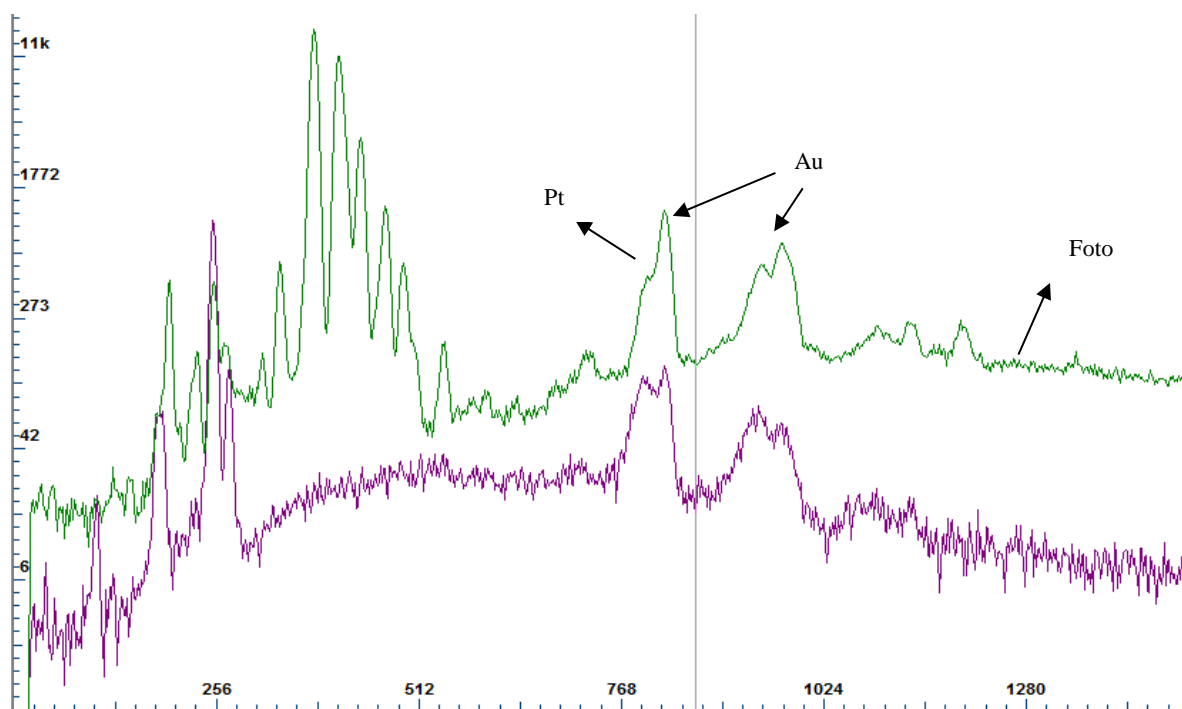


Figura 4. Comparativo entre espectros de FRX obtidos com foto (linha verde) e sem foto (linha roxa). O fundo mais intenso no espectro com foto está relacionado ao material orgânico.

Com relação às perspectivas, a metodologia aplicada tem despertado o interesse de Historiadores e Curadores pois agregam conhecimento de relevância histórica aos acervos fotográficos e compõem informações fundamentais para museus (catalogação / registro), bem

como para a realização de exposições. Além disso, fornecem subsídios para o correto armazenamento e preservação. Ainda, para fotógrafos profissionais agregam conhecimento no âmbito técnico e colecionadores a valorização do patrimônio.

4. CONCLUSÃO

A análise elementar evidenciou que todas as fotos resultam de processo que utiliza papéis com revestimento barita, introduzidos no mercado em por volta de 1889 e muito utilizado por fotógrafos profissionais e amadores até meados de 1930. Esses dados fornecem aos historiadores, curadores e colecionadores informações fundamentais para museus (catalogação / registro) bem como para a realização de exposições, além de agregar subsídios para o correto armazenamento e preservação (“valorização do patrimônio”).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (305373/17-0) e da FAPESP (15/01750-9) para realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

1. M. Ferretti, G. F. Guidi, P. Moiola, R. Scafè, C. Seccaroni, “The presence of antimony in some grey colors of three paintings by Correggio”. *Studies in Conservation*, v **36**, pp.235-239, (1991).
2. E. T. Hall, “Some Uses of Physics in Archaeology”. Year Book of the Physical Society, pp.22-34 (1958).
3. R. J. Gettens, E. W. Fitzhugh, “Azurite and Blue Verditer”. *Studies in Conservation*, v.**11**, pp.54-61 (1966).
4. N. Stolow, J. F. Hanlan, R. Boyer, “Element distribution in cross-sections of paintings studied by the X-ray macroprobe”. *Studies in Conservation*, v **14**, pp.139-151 (1969).
5. M. Picon, M. Vichy, E. Meille, “Composition of the Lezoux”, Lyon and Arezzo Samian Ware. *Archaeometry*, v.**13**, pp.191-208 (1971).
6. R. Cesareo, F. V. Frazzoli, C. Mancini, S. Sciuti, M. Marabelli, P. Mora, P. Rotondi, G. Urbani, “Non-Destructive Analysis of Chemical Elements in Paintings and Enamels”. *Archaeometry*, v. **14**, pp.65-78 (1972).
7. P. J. Potts, A.T. Ellis, P. Kregsamer, C. Strel, C. Vanhoof, M. West, "Atomic spectrometry update: X-ray fluorescence spectrometry". *J. of Analytical Atomic Spectrometry*, v.**20**, pp.1124-1154 (2005)
8. “AMPTEK, DPPMCA Display & Acquisition Software”, <https://www.amptek.com/software/dpp-mca-display-acquisition-software> (2019).
9. R. Capote, E. López, E. Mainegra. "WinQxas Manual (Quantitative X-Ray Analysis System for Widows) Version 1.4." IAEA, Viena & Austria (2002).
10. D. Stulik, A. Kaplan, “The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes”. *The Getty Conservation Institute*, **15**, pp. 249-263 (2013).
11. M. L. Sougez, H. P. Gallard, *Diccionario de historia de la fotografía.*: Ediciones Cátedra, Madrid & España pp.117 (2003).