



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**Estudo da utilização da radiação ionizante para preservação e conservação  
de filmes fotográficos e cinematográficos**

**MARIA LUIZA EMI NAGAI**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Pablo Antonio Vasquez Salvador**

**São Paulo  
2019**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo da utilização da radiação ionizante para preservação e conservação de filmes  
fotográficos e cinematográficos**

**MARIA LUIZA EMI NAGAI**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Pablo Antonio Vasquez Salvador**

**Versão Corrigida**  
**Versão Original disponível no IPEN**

**São Paulo**  
**2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,  
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

NAGAI, M. L. E. ***Estudo da utilização da radiação ionizante para preservação e conservação de filmes fotográficos e cinematográficos***. 2019. 127 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Nagai, Maria Luiza Emi

Estudo da utilização da radiação ionizante para preservação e conservação de filmes fotográficos e cinematográficos / Maria Luiza Emi Nagai; orientador Pablo Antonio Vasquez Salvador. -- São Paulo, 2019.  
127 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. preservação de patrimônio cultural. 2. radiação ionizante. 3. processamento por radiação. 4. filmes fotográficos e cinematográficos. 5. desinfecção.. I. Salvador, Pablo Antonio Vasquez, orient. II. Título.

Aos amigos incansáveis incentivadores: Camila Nunes Guimarães Gomes (in memorian), Kathlin, Zezé, Pérola e Fabio Golfetti.

A meu pai, que mesmo tendo partido sem acompanhar minha vereda profissional e intelectual até aqui, acreditou e apoiou todas as minhas escolhas. E à minha mãe, pelo amparo emocional e dedicação constantes que possibilitaram a condução da presente pesquisa.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Pablo Antonio Vasquez Salvador, que orientou e conduziu esta dissertação, pela confiança depositada.

Ao MSc. Paulo de Souza Santos pelo auxílio e pelas irradiações com raios gama das amostras.

À Eng<sup>a</sup>. Elizabeth Somessari pela irradiação das amostras com feixes de elétrons.

À Dra. Maria José Alves de Oliveira pelas análises de FTIR, TG e DSC.

À Dra. Larissa Otubo pelas imagens e espectros de FEGSEM-EDS.

À MSc. Célia Maria Napolitano pela ajuda nas medições de espectrofotometria de UV-visível.

Ao Laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN-CNEN/SP pelo apoio na utilização dos equipamentos de análise.

Aos professores doutores: Arthur Carbonari, José Mestnik (in memorian), Dolores R. R. Lazar, Nelson Batista de Lima, Frederico Genezini e José Oscar W. V. Bustillos pelo acolhimento, estímulo e paciência durante as aulas no IPEN.

Aos membros da banca do exame de capacidade, Dr. Wilson Aparecido Parejo Calvo e Dr. Carlos Henrique de Mesquita por acreditarem no potencial desta pesquisa.

À professora Dr<sup>a</sup>. Mitiko Saiki por suas contribuições na apresentação da disciplina de Tópicos Especiais.

À Dr<sup>a</sup>. Yasko Kodama pelo apoio prestado durante toda a pesquisa.

À Vera Lucia Bauchiglioni Gaspar pelo auxílio nas análises de imagens.

Aos membros da Comissão Julgadora, professores doutores Emerson Rodrigues de Camargo e Francisco Carlos Paletta pela atenção e por todas as orientações para o meu aprimoramento acadêmico.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por possibilitar esta pesquisa.

*"Il ne peut y avoir de résistance sans  
mémoire et sans universalisme"*

Jean-Luc Godard – **Éloge de l'amour**

## RESUMO

NAGAI, M. L. E. *Estudo da utilização da radiação ionizante para preservação e conservação de filmes fotográficos e cinematográficos*. 2019. 127 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 do Centro de Tecnologia das Radiações, CTR-IPEN-CNEN/SP, tem tratado diversos acervos bibliográficos da Universidade de São Paulo, USP, para desinfestação e desinfecção de materiais contaminados com insetos e fungos. A irradiação com feixe de elétrons também permite processar materiais com maior velocidade, porém com pouca penetração. Muitos desses acervos bibliográficos incluem filmes fotográficos e cinematográficos em suporte de triacetato de celulose. Considerando-se a dificuldade no seu armazenamento adequado, um dos problemas decorrentes mais comuns é a contaminação por fungos nos acervos e a degradação físico-química chamada “síndrome do vinagre”, em que ocorre a desacetilação da cadeia polimérica. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da radiação ionizante, raios gama e feixe de elétrons, e caracterizar amostras de filmes fotográficos e cinematográficos irradiados e não irradiados. Adicionalmente, determinar o intervalo de dose de radiação aceitável e segura que promova a eliminação dos fungos e não altere a estrutura das matrizes poliméricas. Estudar a possibilidade da dose ideal de radiação ionizante para o efeito da reticulação do suporte nos filmes. Os filmes selecionados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e microscopia eletrônica de varredura (FEGSEM-EDS). Em seguida, aplicaram-se doses entre 2 kGy e 200 kGy de raios gama e feixe de elétrons, nas amostras dos filmes, que foram analisadas por técnicas de espectroscopia UV-visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (FEGSEM), termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados demonstraram que a desinfecção por radiação gama e feixe de elétrons pode ser realizada com segurança, aplicando-se a dose de desinfecção entre 6 kGy e 10 kGy, sem que ocorra alteração ou modificação das propriedades principais dos materiais constitutivos. A irradiação com raios gama e feixe de elétrons com a dose absorvida de 50 kGy constitui-se como uma alternativa para tratar filmes afetados pela síndrome do vinagre e prolongar a vida útil dos bens culturais.

Palavras-chave: preservação de patrimônio cultural; radiação ionizante; processamento por radiação; filmes fotográficos; filmes cinematográficos; desinfecção.

## ABSTRACT

NAGAI, M. L. E. **Study of the use of ionizing radiation for the preservation and conservation of photographic and cinematographic films.** 2019. 127 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The Nuclear and Energy Research Institute – IPEN-CNEN/SP through the Multipurpose Gamma Irradiation Facility has treated several bibliographical collections of the University of São Paulo – USP for disinfestation and disinfection of contaminated materials with insects and fungi. In this sense, gamma radiation from cobalt-60 is an excellent alternative tool to the traditional preservation process mainly because the biocidal action. Electron beam irradiation also processes materials with greater speed, despite having limited penetration. Disinfection using gamma radiation for cultural heritage materials has been widely applied around the world in the last decades. Adequate storage of photographic and cinematographic materials is a challenge for conservators experts from preservation institutions. Contamination by fungi is one of leading causes of problem in this kind of collections. In addition, another common physicochemical degradation affecting cellulose triacetate films causing deacetylation of polymer chain is called “vinegar syndrome”. In this work are presented results of the effect of the ionizing radiation on photographic and cinematographic films. Selected film samples were characterized by FTIR-ATR spectroscopy and FEGSEM-EDS microscopy. Samples were irradiated by gamma rays and electron beam with absorbed dose between 2 kGy and 200 kGy. Irradiated samples were analyzed by UV-Vis spectrophotometry, FEGSEM, thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Results showed that disinfection by gamma rays and electron beam radiation can be achieved safely applying radiation absorbed doses between 6 kGy to 10 kGy with no change or modification of main properties of the constitutive polymeric materials. Gamma rays and electron beam irradiation, due to the effect of crosslinking is presented as an alternative to treat films affected by “vinegar syndrome” applying absorbed dose of 50 kGy in order to increase shelf life of cultural heritage materials.

Key words: cultural heritage preservation; ionizing radiation; radiation processing; photographic films; cinematographic films; disinfection.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 – Intensidade do feixe de elétrons incidente de acordo com a espessura do absorvedor.....	20
Figura 3. 2 – Camadas que compõem os filmes fotográficos e cinematográficos.....	36
Figura 3. 3 – Processo de obtenção do triacetato de celulose.....	37
Figura 3. 4 – Formatos de filmes para a produção cinematográfica.....	39
Figura 3. 5 – Comparativo entre negativos fotográficos de 35 mm, 120 mm e grande formato (4 x 5 polegadas).....	40
Figura 3. 6 – Contaminação de fungos em filme cinematográfico (a) e diapositivo fotográfico (b).....	43
Figura 5. 1 - Espectros de FTIR para as amostras N1, N2, F1 e F2 não-irradiadas .....	56
Figura 5. 2 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra N1 não-irradiada.....	58
Figura 5. 3 – Análise individual semi-quantitativa de 4 (quatro) pontos de FEGSEM-EDS para a amostra N1 não-irradiada.....	59
Figura 5. 4 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra N2 não-irradiada.....	60
Figura 5. 5 - Análise individual semi-quantitativa de 6 (seis) pontos de FEGSEM-EDS para amostra N2 não-irradiada.....	61
Figura 5. 6 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra F1 não-irradiada .....	62
Figura 5. 7 - Análise individual semi-quantitativa de 4 (quatro) pontos de FEGSEM-EDS para amostra F1 não-irradiada. ....	63
Figura 5. 8 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra F2 não-irradiada .....	64
Figura 5. 9 - Análise individual semi-quantitativa de 4 (quatro) pontos de FEGSEM-EDS para amostra F2 não-irradiada. ....	65
Figura 5. 10 - Micrografias FEGSEM das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas (10 kGy) com raios gama e feixe de elétrons.....	67
Figura 5. 11 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy.. ....	68
Figura 5. 12 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy. ....	69

Figura 5. 13 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy. ....	70
Figura 5. 14 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy. ....	71
Figura 5. 15 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy. ....	72
Figura 5. 16 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy. ....	73
Figura 5. 17 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy. ....	74
Figura 5. 18 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy. ....	75
Figura 5. 19 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama. ....	77
Figura 5. 20 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama. ....	78
Figura 5. 21 – Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama. ....	79
Figura 5. 22 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama. ....	80
Figura 5. 23- Variação das temperaturas iniciais de degradação dos termogramas de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com raios gama (2 kGy a 200 kGy). ....	81
Figura 5. 24 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 a 200 kGy com feixe de elétrons. ....	82
Figura 5. 25 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons. ....	83
Figura 5. 26 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons. ....	84
Figura 5. 27 – Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons. ....	85

Figura 5.28 - Variação das temperaturas iniciais de degradação dos termogramas de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com feixe de elétrons (2 kGy a 200 kGy).....	86
Figura 5. 29 - Termogramas DSC da amostra N1 não-irradiada e irradiada nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.....	88
Figura 5. 30 - Termogramas DSC da amostra N2 não-irradiada e irradiada nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.....	88
Figura 5. 31 – Termogramas DSC da amostra F1 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.....	89
Figura 5. 32 - Termogramas DSC da amostra F2 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.....	89
Figura 5. 33 - Termogramas DSC da amostra N1 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.....	90
Figura 5. 34 - Termogramas DSC da amostra N2 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.....	91
Figura 5. 35 - Termogramas DSC da amostra F1 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.....	91
Figura 5. 36 - Termogramas DSC da amostra F2 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.....	92
Figura 5. 37 - Variação do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com raios gama (2 kGy a 200 kGy). ....	94
Figura 5. 38 - Variação do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com feixe de elétrons (2 kGy a 200 kGy). .....	95
Figura 6. 1 – Fluxograma do processo de irradiação de bens culturais. ....	98
Figura I. 1- Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N1 para as irradiações com raios gama. ....	112
Figura I. 2- Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N2 para as irradiações com raios gama. ....	113
Figura I. 3 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F1 para as irradiações com raios gama. ....	114
Figura I. 4 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F2 para as irradiações com raios gama. ....	115

Figura I. 5 - Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N1 para as irradiações com feixe de elétrons. ....	117
Figura I. 6 - Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N2 para as irradiações com feixe de elétrons. ....	118
Figura I. 7 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F1 para as irradiações com feixe de elétrons. ....	119
Figura I. 8 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F2 para as irradiações com feixe de elétrons. ....	120

### LISTA DE QUADROS

Quadro 3. 1 – Comparativo entre os métodos tradicionais de desinfestação e desinfecção de acervos culturais .....	34
Quadro 3. 2 - Efeitos da degradação química do suporte de triacetato de celulose nos filmes. ....	42
Quadro 4. 1 - Imagens fotográficas das amostras selecionadas para o estudo. ....	52
Quadro 5. 1- Frequências de absorção FTIR e caracterização das amostras. ....	57

### LISTA DE TABELAS

Tabela 5. 4 – Valores de $T_f$ , $\Delta H_f$ e $\chi_c$ das curvas de DSC das amostras de negativos fotográficos N1 e N2 de acordo com as diferentes doses de radiação gama. ....	93
Tabela 5. 5 - Valores de $T_f$ , $\Delta H_f$ e $\chi_c$ das curvas de DSC das amostras de filmes cinematográficos F1 e F2 de acordo com as diferentes doses de radiação gama. ....	93
Tabela 5. 6 - Valores de $T_f$ , $\Delta H_f$ e $\chi_c$ das curvas de DSC das amostras de negativos fotográficos N1 e N2 de acordo com as diferentes doses de radiação com feixe de elétrons. ....	93
Tabela 5. 7 - Valores de $T_f$ , $\Delta H_f$ e $\chi_c$ das curvas de DSC das amostras de filmes cinematográficos F1 e F2 de acordo com as diferentes doses de radiação com feixe de elétrons. ....	94

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	16
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	16
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	17
<b>3.1</b>	<b>Radiações ionizantes</b>	17
3.1.1	Interação da radiação com a matéria	18
3.1.1.1	Interação das partículas	18
3.1.1.2	Formas de interação da radiação	19
3.1.2	Radiação de feixe de elétrons	20
3.1.3	Radiação gama	21
<b>3.2</b>	<b>Processamento por radiação ionizante</b>	21
3.2.1	Antecedentes	21
3.2.2	Efeitos da radiação ionizante	23
3.2.3	Dose absorvida ( <i>D</i> ) e taxa de dose ( $\dot{D}$ )	24
3.2.4	Aplicações da radiação ionizante	24
<b>3.3</b>	<b>Preservação e conservação preventiva do patrimônio cultural</b>	28
3.3.1	Histórico da conservação-restauração nos séculos XX e XXI	29
3.3.2	Processamento por radiação ionizante de objetos de patrimônio cultural	32
<b>3.4</b>	<b>Caraterísticas básicas dos filmes fotográficos e cinematográficos</b>	35
3.4.1	Constituição dos filmes fotográficos e cinematográficos	35
3.4.2	Evolução da produção dos filmes fotográficos e cinematográficos	37
3.4.3	Formatos dos filmes flexíveis	39
3.4.4	O processo de degradação dos filmes	40
<b>3.5</b>	<b>Projetos de Cooperação Relacionados</b>	46
<b>3.6</b>	<b>Caracterização óptica</b>	46
3.6.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)	47
3.6.2	Espectrofotometria do UV-visível (UV-vis)	48
3.6.3	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	49
<b>3.7</b>	<b>Análises térmicas</b>	50
3.7.1	Termogravimetria (TG)	50
3.7.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50

<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	51
4.1	<b>Seleção do material</b> .....	51
4.2	<b>Aplicação da radiação ionizante ou irradiação</b> .....	52
4.2.1	Estudo da dose de radiação absorvida .....	53
4.2.2	Elaboração de protocolos para irradiação de acervos.....	53
4.3	<b>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)</b> .....	54
4.4	<b>Espectrofotometria do UV-visível (UV-vis)</b> .....	54
4.5	<b>Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS)</b> .....	54
4.6	<b>Termogravimetria (TG)</b> .....	55
4.7	<b>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	56
5.1	<b>Caracterização das amostras de filmes fotográficos e cinematográficos</b> .....	56
5.1.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR).....	56
5.1.2	Análises de microscopia FEGSEM-EDS.....	58
5.2	<b>Efeitos da irradiação com raios gama e feixe de elétrons nas amostras de filmes fotográficos e cinematográficos</b> .....	66
5.2.1	Análises de microscopia FEGSEM.....	66
5.2.2	Análises de espectrofotometria de UV-visível (UV-vis).....	68
5.2.2.1	Espectros de UV-vis das amostras irradiadas com raios gama .....	68
5.2.2.2	Espectros de UV-vis das amostras irradiadas com feixe de elétrons .....	72
5.2.2.3	Considerações das análises de espectrofotometria de UV-vis .....	75
5.2.3	Análises de termogravimetria (TG) .....	76
5.2.3.1	Termogramas TG-DTG das amostras irradiadas com raios gama .....	76
5.2.3.2	Termogramas TG-DTG das amostras irradiadas com feixe de elétrons .....	81
5.2.3.3	Considerações dos resultados de TG .....	86
5.2.4	Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	87
5.2.4.1	Termogramas DSC das amostras irradiadas com raios gama .....	87
5.2.4.2	Termogramas DSC das amostras irradiadas com feixe de elétrons .....	90
5.2.4.3	Considerações dos resultados de DSC .....	92
<b>6</b>	<b>PROTOCOLOS DE PREPARAÇÃO PARA IRRADIAÇÃO DE ACERVOS CONTAMINADOS</b> .....	97
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	99
<b>8</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	101

<b>9</b>	<b>TRABALHO FUTUROS .....</b>	<b>103</b>
	<b>ANEXO I – Curvas de TG-DTG para cada amostra e dose de irradiação aplicada. ....</b>	<b>112</b>
	<b>ANEXO II – Protocolo para descontaminação de bens culturais utilizando radiação ionizante – descrição do processo, procedimentos e registros. ....</b>	<b>121</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O processamento de materiais por radiação ionizante é uma técnica notadamente reconhecida e aplicada em escala mundial. A esterilização por raios gama e feixe de elétrons tem sido realizada comercialmente em materiais das áreas médica, farmacêutica, cosmética e para a indústria alimentícia (IAEA, 2002, 2004; CALVO et al., 2012; SANTOS et al., 2015). Da mesma forma, os efeitos da radiação ionizante beneficiam materiais ao conferir propriedades físicas e químicas desejadas como a reticulação de polímeros e a modificação de cores de gemas (IAEA, 1999; HEGAZY et al., 2009; SPADARO et al., 2017). Nas últimas décadas houve um aperfeiçoamento e a intensificação do uso da radiação ionizante para desinfestação e desinfecção de objetos do patrimônio cultural e materiais arquivados, favorecendo instituições culturais como museus, arquivos e bibliotecas.

Muitos trabalhos foram conduzidos experimentalmente para investigar a aplicação da radiação gama no patrimônio cultural (POINTING et al., 1998; DA SILVA et al., 2006; DESPOT et al., 2012; NUNES et al., 2012; GŁUSZEWSKI et al., 2015; KANTOĞLU et al., 2018; KAVKLER et al., 2018). Os artefatos históricos e os de valor cultural possuem as mais diversas naturezas e estão sujeitos à degradação, principalmente por agentes biológicos como os insetos e fungos. Nesse sentido, a radiação ionizante é uma alternativa de contribuição eficaz para eliminar a contaminação desses materiais e, assim, minimizar e estabilizar os danos físicos e químicos sem comprometer a integridade dos objetos.

Em materiais de base celulósica, a dose absorvida ideal da radiação ionizante para combater ataques de insetos encontra-se no intervalo de 0,5 kGy a 3 kGy. No caso de eliminação de fungos, a dose absorvida aplicada deve ser mais alta, entre 6 kGy e 10 kGy, para abranger as espécies mais comuns nos acervos (MAGAUDDA, 2004; BRATU et al., 2009; CHOI et al., 2012; MOISE et al., 2012), pois quanto mais primitivo é o organismo vivo, maior é a sua resistência à radiação ionizante (TOMAZELLO, 1994; CORTELLA et al., 2015). Recomenda-se o limite de 12 kGy (IAEA, 2017; SANTOS, 2017) para não afetar as propriedades físicas e químicas dos materiais do patrimônio cultural objetivando sua longevidade.

Considerando todos esses esforços para se entender os efeitos da radiação ionizante e estabelecer as doses absorvidas ideais para descontaminação de agentes biológicos do patrimônio cultural, os estudos progrediram principalmente na área de papel (DA SILVA et



al., 2006; MICHAELSEN et al., 2013; KODAMA et al., 2016; JIMÉNEZ-REYES et al., 2018), por serem os livros e outros tipos de materiais arquivados em suporte de papel protagonistas nos acervos das bibliotecas e arquivos. Similarmente, a radiação ionizante encontrou aplicação em obras de arte, como as pinturas e esculturas de madeira (RIZZO et al., 2002; SEVERIANO et al., 2011; IAEA, 2017), com fins de descontaminação biológica e consolidação dos suportes com a cura de resinas. No entanto, os materiais iconográficos que apresentam uma base polimérica, especialmente os filmes fotográficos flexíveis (negativos e diapositivos) e os filmes cinematográficos, têm sido processados de acordo com as doses propostas para objetos de suporte de celulose. Poucos estudos propuseram-se a avaliar os efeitos da radiação ionizante em filmes flexíveis como é o caso dos trabalhos de MITRAN et al. (2002), que analisaram filmes cinematográficos tratados com radiação gama em doses absorvidas de 25 kGy e 50 kGy, e de HAVERMANS e ABDUL AZIZ<sup>1</sup> (apud IAEA, 2017), que avaliaram efeitos da radiação gama na delaminação do suporte, resistência mecânica e alteração das cores em materiais fotográficos. Assim sendo, a proposta do presente trabalho é entender os efeitos da radiação com raios gama e feixe de elétrons em negativos fotográficos e filmes cinematográficos de coleções do patrimônio cultural. Por se tratarem de objetos históricos, os filmes de acervos apresentam uma degradação intrínseca devido ao envelhecimento natural e uma deterioração adicional pelas condições ambientais inadequadas de armazenamento. Ambas deteriorações causam perda da massa molar dos polímeros constituintes dos filmes e afetam suas propriedades mecânicas em virtude da despolimerização do suporte. Neste caso, a exposição à radiação ionizante pode levar a efeitos adicionais de perda do peso molecular e tornar a estrutura do polímero mais suscetível ao desgaste do manuseio e do tempo. Mesmo pequenas quantidades de dose de radiação podem provocar fraturas nas cadeias moleculares e à piora das suas propriedades mecânicas. É importante determinar o intervalo de dose de radiação aceitável e segura que promova a eliminação dos fungos e não induza alterações estruturais nas matrizes. Com efeito, foi possível definir parâmetros para o desenvolvimento de protocolos, procedimentos e guias de preparação para irradiação de acervos de filmes contaminados com insetos e fungos. Os resultados obtidos de espectrofotometria de UV-visível e microscopia eletrônica de varredura confirmaram que a dose absorvida entre 6 kGy e 10 kGy para a desinfecção dos filmes de triacetato de celulose é segura. As análises térmicas de termogravimetria e

---

<sup>1</sup> HAVERMANS, J., ABDUL AZIZ, S., Gezondere verwerking en duurzame opslag van archivalia middels Gamma-doorstraling — Fase-2, TNO Build Environment and Geoscience, Delft (2009) 60.

calorimetria diferencial de varredura indicaram que a dose de 50 kGy promoveu a reticulação do suporte e é uma alternativa para o tratamento da “síndrome do vinagre”. Desta forma, contribui-se para o estabelecimento de estratégias adequadas para o tratamento dos acervos fotográficos e cinematográficos contaminados e em avançado estado de deterioração com perda do suporte.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Investigar os impactos do processamento com radiação gama e feixe de elétrons para desinfecção e tratamento da “síndrome do vinagre”, em diferentes tipos de filmes fotográficos e cinematográficos de triacetato de celulose pertencentes ao patrimônio cultural nacional.

Este estudo busca divulgar as técnicas relacionadas à irradiação de filmes aos profissionais que trabalham em bibliotecas, museus, arquivos e instituições culturais, sempre do ponto de vista da conservação do patrimônio cultural e de suas possibilidades de difusão de conhecimento, prolongando a vida útil dos bens e possibilitando seu acesso e consulta.

### **2.2 Objetivos específicos**

Confirmar se a dose recomendada para tratar a biodeterioração em materiais de base celulósica (papel) é adequada para o caso dos filmes de suporte polimérico de triacetato de celulose.

Determinar qual é a dose segura para que os efeitos da radiação ionizante não comprometam as propriedades físicas e químicas dos materiais constituintes, assegurando a descontaminação por fungos nos filmes.

Determinar a dose absorvida ideal para promover a reticulação no caso dos filmes afetados pela “síndrome do vinagre”.

Elaborar protocolos de preparação para irradiação de acervos fotográficos e cinematográficos contaminados com fungos, contendo procedimentos e guias para acondicionamento e higienização após o processamento por radiação ionizante.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

O objetivo deste capítulo é apresentar o referencial teórico que embasou esta pesquisa. Com o intuito de lastrear e justificar as escolhas das técnicas e dos conceitos, serão abordados conceitos úteis e os trabalhos relacionados para o entendimento do presente estudo.

#### 3.1 Radiações ionizantes

No dia-a-dia interagimos com as radiações provenientes das mais diversas fontes, tais como: radiação solar, radiação ultravioleta das iluminações artificiais, ondas de rádio, forno de micro-ondas para aquecer os alimentos, radiografia com raios-X para diagnósticos médicos, entre outros. Assim, as radiações estão presentes nas atividades cotidianas e são fenômenos de interesse científico da humanidade. A teoria da dualidade da luz, que ora se apresenta como partícula, ora como onda, demonstrada desde Newton e Maxwell, que foi desenvolvida por Max Planck, Albert Einstein e posteriormente por Louis de Broglie, reflete-se na natureza da radiação. As radiações são caracterizadas por dois tipos de comportamento: como partículas e como ondas eletromagnéticas. As partículas possuem massa, carga elétrica e a velocidade depende do valor da sua energia. Já as radiações eletromagnéticas não possuem massa, propagam-se com a velocidade da luz para qualquer valor de energia e compreendem o intervalo do espectro eletromagnético na forma de ondas. Define-se como radiação ionizante uma radiação que apresenta energia suficiente para remover elétrons de átomos e moléculas (TAUHATA et al., 2014). E classifica-se como radiação diretamente ionizante as partículas carregadas (como elétrons e prótons), que removem elétrons por meio da interação coulombiana, e indiretamente ionizante as eletricamente neutras, como os raios gama e os nêutrons, radiação esta que transfere a energia para partículas carregadas do material produzindo ionizações secundárias.

### 3.1.1 Interação da radiação com a matéria

#### 3.1.1.1 Interação das partículas

##### a) Partículas carregadas

As interações das partículas carregadas são principalmente coulombianas e ocorrem por meio de colisões inelásticas com os elétrons dos átomos, com a geração de excitações e ionizações, colisões elásticas com os elétrons dos átomos e colisões elásticas com o campo coulombiano do núcleo (*nuclear stopping*). *Nuclear stopping* é a interação da partícula incidente com o campo eletromagnético do núcleo do meio (TAUHATA et al., 2014). Só é relevante para baixas energias e aumenta com a massa do íon. Esta interação produz defeitos no material.

As partículas carregadas podem ser pesadas ou leves. Partículas carregadas pesadas (como alfa, prótons, deutério e íons leves) perdem energia sobretudo por colisões com os elétrons e com os núcleos. Apenas parte da energia é depositada em cada colisão. Por conta da diferença de massa a trajetória é praticamente linear. A perda de energia é proporcional ao quadrado da carga da partícula incidente. O alcance é bem definido e de trajetória curta. Os elétrons e os pósitrons são partículas carregadas leves que apresentam dois processos de interação: as colisões e a radiação de freamento (*bremsstrahlung*) na interação com o campo elétrico próximo ao núcleo. Como elas possuem baixas energias (menores que 1 MeV), a perda por colisão é mais provável por conta das ionizações e excitações dos átomos.

##### b) Partículas neutras

Os fótons (raios-X e gama) e os nêutrons são partículas neutras. As interações dos fótons são: espalhamento Rayleigh, efeito fotoelétrico, efeito Compton, produção de pares e reações fotonucleares. Os nêutrons apresentam três modos de interação: espalhamento, captura e fissão. O espalhamento pode ser elástico ou inelástico, a captura radioativa é a reação mais comum para nêutrons térmicos e há a captura com emissão de partículas carregadas. A fissão pode ocorrer com nêutrons térmicos ou rápidos.

### 3.1.1.2 Formas de interação da radiação

A radiação incidente pode interagir com a matéria das seguintes formas (YOSHIMURA, 2009):

a) interação atômica ou molecular

- por meio da ionização: os elétrons perdidos pelo átomo tornam-se elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres;
- por excitação: ocorre emissão de raios-X característicos decorrentes da excitação dos elétrons.

b) interação nuclear

- por meio de colisões com o campo coulombiano do núcleo (*nuclear stopping*);
- por reações nucleares (força forte).

c) espalhamento Rayleigh

O fóton de baixa energia interage com o átomo todo e faz todos os elétrons vibrarem e emitirem a radiação em direção ligeiramente diferente do fóton incidente.

d) efeito fotoelétrico

Toda a energia do fóton incidente é transferida para um elétron que é ejetado do átomo com energia  $E = E_0 - E_{lig}$ , sendo  $E$  a energia cinética do elétron ejetado,  $E_0$  a energia do fóton incidente e  $E_{lig}$  a energia da ligação do elétron com o átomo. Em seguida é emitido um raio-X característico ou um elétron Auger.

e) efeito Compton

Espalhamento da radiação por um elétron (geralmente da camada de valência) que resulta na mudança da direção do fóton e ejeção do elétron.

f) produção de pares

Quando a energia do fóton incidente excede 1,022 MeV, o fóton interage com os campos nucleares e transforma-se em um elétron e um pósitron. O excesso de energia (acima do 1,022 MeV) é dividido em forma de energia cinética.

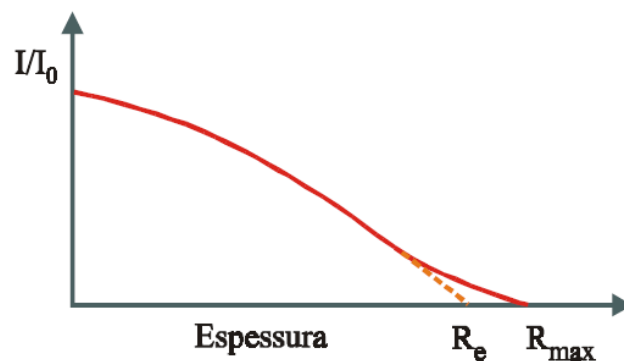
g) reações fotonucleares

Começam a existir quando a energia do fóton é superior à energia de separação de um nucleon.

### 3.1.2 Radiação de feixe de elétrons

Os elétrons interagem com a matéria por meio de ionizações e da radiação de freamento (*bremstrahlung*). Sendo partículas leves, possuem trajetória irregular e podem ser defletidos para a direção de origem. O espalhamento dos elétrons pode ser atenuado por um feixe colimador, mas não impede que mesmo valores pequenos de espessura do material conduzam à perda de elétrons. Portanto, o número de elétrons detectado relacionado à espessura do absorvedor irá decrescer imediatamente desde o início, explicando assim a baixa penetração destas partículas (Figura 3.1).

Figura 3. 1 – Intensidade do feixe de elétrons incidente de acordo com a espessura do absorvedor.



Fonte: Tauhata et al., 2014.

A irradiação por feixe de elétrons possui aplicabilidade em produtos de características uniformes e dimensões bem estabelecidas. Reticulação de polímeros, cura de resinas e esterilização de produtos médicos e alimentícios (IAEA, 2010) são alguns exemplos das aplicações. O beneficiamento da irradiação com feixe de elétrons ocorre mediante a utilização de instalações, conhecidas como aceleradores de elétrons. Um acelerador de elétrons apresenta um sistema à vácuo, em que se estabelece uma diferença de potencial de alta voltagem entre um cátodo e um ânodo. A emissão termoiônica nos filamentos aquecidos é responsável pela geração do feixe de elétrons que é direcionado e amplificado utilizando um sistema magnético. O feixe de elétrons é empregado para irradiar diretamente os produtos ou em irradiadores de raios-X, como fontes de geração de raios-X após atingir um alvo.

### 3.1.3 Radiação gama

A radiação gama é produzida por um processo de ajuste que ocorre no núcleo de um elemento radioativo, o radionuclídeo. Os radionuclídeos são elementos que possuem um núcleo instável e que emitem espontaneamente radiações para atingir a estabilidade. Geralmente após a emissão de uma partícula alfa ou beta, o núcleo ainda com excesso de energia, emite uma onda eletromagnética, sob a forma de radiação gama (TAUHATA et al., 2014). Os raios gama emitidos pelos radionuclídeos possuem baixo comprimento de onda, elevada frequência e são altamente energéticos sendo capazes de atravessarem grandes espessuras. Tais características fazem com que a radiação gama possua ampla utilidade nas atividades médicas de radioterapia e nas atividades industriais, com a esterilização de produtos, na extensão da longevidade de alimentos, vulcanização de borrachas, cura de resinas e modificação de propriedades de cor em gemas. Exemplos de fontes de radiação gama são o irídio-192, estrôncio-90, cério-137 e cobalto-60. Atualmente, nos irradiadores industriais são utilizadas fontes seladas de cobalto-60.

## 3.2 Processamento por radiação ionizante

### 3.2.1 Antecedentes

De acordo com os registros arqueológicos, remonta ao período neolítico (7.000 a.C. a 2500 a.C.) o surgimento do desafio de se armazenar objetos, mais especificamente os alimentos, devido à sedentarização do homem e à sua fixação em comunidades. A “revolução neolítica” desenvolveu técnicas do fogo para assar e defumar, além da secagem, a salga e a fabricação da cerâmica como instrumento de armazenamento e cozimento. Práticas como o processo de fermentação possibilitaram à civilização humana produzir bebidas de longa duração, a exemplo da cerveja e do vinho, cujas funções evoluíram ao longo das civilizações, tais como: induzir efeitos inebriantes para rituais de transe, uso em cerimoniais de representatividade religiosa, tratamento terapêutico de enfermidades e como parte da identidade de uma sociedade, como foi o caso da antiguidade greco-romana (CARNEIRO, 2003). Com o intuito de obter uma técnica para prolongar a vida útil dos



alimentos, em 1804, o francês Nicolas Appert, ao incorporar a prática de seus ancestrais, passou a comercializar alimentos esterilizados que eram vedados em um recipiente de vidro e depois cozidos. Assim, Appert foi considerado o precursor da conservação de alimentos ao resolver o dilema da alimentação dos exércitos franceses de Napoleão Bonaparte que se encontravam em campanha. Algumas décadas mais tarde, em 1866, Louis Pasteur formulou sua teoria dos esporos em fundamentos científicos (que esclareceu o método de Appert) e solucionou a questão do azedamento do leite e do vinho causados pelos micro-organismos. A teoria de Pasteur embasou as leis da esterilização dos alimentos (FLANDRIN et al., 2013) e o processo ficou conhecido como pasteurização, que se mantém em utilização até os dias atuais.

Além da alimentação, houve registros da “purificação” de instrumentos cirúrgicos por meio do fogo em civilizações antigas. A mumificação no Egito Antigo com óleos e bálsamos era praticada para preservar corpos e animais com intuítos religiosos. E as propriedades esterilizantes do cobre e da prata já eram conhecidas pelos persas em 450 a.C. Da mesma forma, desde os sumérios (HUGO, 1995) era notório o efeito das baixas temperaturas na estabilidade dos produtos.

Como foi demonstrado, o controle da contaminação por micro-organismos permeou os estudos para a conservação dos mais variados itens ao longo da história. Casos de micro-organismos como as bactérias, foram responsáveis por doenças e infecções decorrentes de intervenções cirúrgicas que causaram a morte de muitos enfermos. Pasteur também contribuiu para a adoção de procedimentos cirúrgicos mais limpos e livres de contaminação microbiológica ao descobrir que a eliminação de bactérias diminuía o potencial de infecções que levavam à morte ou a complicações durante os procedimentos médicos (BERCHE, 2012). A partir da confirmação da teoria de Pasteur, a esterilização de dispositivos médicos e suprimentos foi concebida de forma sistêmica.

Os primeiros experimentos para estudar o efeito da luz em bactérias foram registrados em 1877 por Downes e Blunt. O efeito bactericida da radiação ultravioleta foi descoberto em 1896 por Minck<sup>2</sup>, Pancinotti e Porcelli<sup>3</sup>, em 1898, e Barnard e Morgan<sup>4</sup>, em

---

<sup>2</sup> Minck, F. (1896). Radiation lethal to microorganisms. *Mtinchener medizinische Wochenschrift* (Munche), 43, 101-108.

<sup>3</sup> Pancinotti, G. & Porcelli, V. (1898). *Physiology and Biochemistry of Bacteria* 1930, eds R.R. Buchanan & E.I. Fullmer, Vol. II. William and Wilkins, Baltimore, MD, p. 186.

<sup>4</sup> Barnard, J.E. & Morgan, H de R. (1903). Upon the bactericidal action of ultra- violet radiation as produced by the continuous arc current. *Proc. R. Soc. Lond.*, 72, 126-128

1903 (apud HUGO, 1995), todos comprovaram as atividades antimicrobianas dos raios gama e do raios beta, que são utilizados atualmente como técnicas de esterilização de produtos.

### 3.2.2 Efeitos da radiação ionizante

A radiação ionizante interage com a matéria por meio da transferência de energia para o meio irradiado. O processo de ionização, ao alterar os átomos, possivelmente irá resultar em alteração nas moléculas. Se a energia de excitação ultrapassar a energia de ligação química entre os átomos, poderá ocasionar o rompimento das ligações químicas e consequentes mudanças moleculares. Desse modo, a radiação ionizante possui a capacidade de promover um desequilíbrio das cargas positivas e negativas dos átomos, pela remoção dos elétrons das camadas eletrônicas, e a geração de radicais livres (NOUAILHETAS et al., 2008). A busca de uma configuração estável poderá induzir a perda da identidade química da molécula.

A exemplo dos possíveis efeitos nos materiais poliméricos, a radiação ionizante transfere energia aos átomos da cadeia polimérica e gera modificações nas estruturas moleculares (MARQUES, 2005). A radiação ionizante pode promover um efeito de reticulação, que aumenta a resistência física do polímero, ou a cisão das cadeias poliméricas com consequências nas propriedades físicas do material.

Os efeitos da interação da radiação ionizante com organismos vivos ocorrem principalmente nas moléculas de água, que são as mais abundantes nas células dos seres vivos. A irradiação induz a radiólise das moléculas de água produzindo dois radicais livres:  $\text{OH}^\cdot$  e  $\text{H}^\cdot$ . O fato de possuírem elétrons desemparelhados torna os radicais livres altamente reativos, que podem interagir entre si ou com moléculas próximas. Resulta-se que novas moléculas podem ser danificadas e produzir danos irreparáveis como, por exemplo, a retirada de um hidrogênio da molécula de DNA pelo radical  $\text{OH}^\cdot$  (NOUAILHETA et al., 2008). O DNA pode sofrer ação direta das radiações, devido à ionização, ou indireta, decorrente da interação dos radicais livres, que levam à danos como as mutações gênicas e quebras das moléculas.

### 3.2.3 Dose absorvida ( $D$ ) e taxa de dose ( $\dot{D}$ )

Foram estabelecidos conceitos de grandeza que possibilitassem a quantificação da radiação e de seus efeitos da interação com a matéria. Uma grandeza relacionada à quantidade de radiação que o material absorveu é a “Dose absorvida”,  $D$ .

A quantidade de energia que foi transferida, da interação com o material, pode ser captada ou perdida. A parcela da energia absorvida corresponde às ionizações dos átomos, quebras de ligações químicas dos compostos e incremento da energia cinética das partículas (TAUHATA et al., 2014). A dose absorvida é uma grandeza que considera a energia absorvida e a relaciona com a massa do material que recebe a radiação, conforme a equação que se segue:

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm} \quad (1)$$

onde  $d\bar{\epsilon}$  é a energia média depositada pela radiação em um meio de massa  $dm$ . A unidade de medida é expressa em gray (Gy) e equivale a energia de 1 joule em uma massa de 1 kg ( $\text{J.kg}^{-1}$ ). Originalmente a unidade de medida, criada em 1950, era o rad (*radiation absorbed dose*) e foi substituída pelo gray em 1975 (SANTOS, 2017). A equivalência das unidades é dada pela relação (2).

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} \quad (2)$$

A taxa de dose,  $\dot{D}$ , é diretamente proporcional ao tempo de exposição à radiação, sendo resultado da quantidade de dose depositada ( $dD$ ) por unidade de tempo ( $dt$ ), como mostra a equação (3). A unidade de medida costuma ser expressa em  $\text{Gy.s}^{-1}$  ou  $\text{Gy.h}^{-1}$  ou seus múltiplos.

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (3)$$

### 3.2.4 Aplicações da radiação ionizante

Nas últimas décadas, principalmente devido às características biocidas da radiação ionizante, o processamento por irradiação tem sido empregado em vários setores de importância econômica. Tradicionalmente são irradiados materiais médico-descartáveis e de

uso hospitalar para a erradicação de diversos micro-organismos, principalmente bactérias, vírus e fungos. Aplicações da radiação ionizante para reticulação de polímeros e desinfestação de alimentos são procedimentos bem estabelecidos na indústria. A irradiação de produtos farmacêuticos, de tecidos humanos para transplante e de ervas medicinais (IAEA, 1990) também tem recebido destaque. A cura de resinas por radiação, como tintas e vernizes, favorece a redução da quantidade de componentes voláteis que seriam emitidos durante o processo de pintura e revestimento. A irradiação de borrachas para vulcanização descarta o uso do enxofre (MARQUES, 2005) e produz resultados benéficos às questões de saúde, de toxicologia e ambientais. A aplicação da radiação ionizante para o tratamento de efluentes e poluentes químicos (CALVO et al., 2012; SABHARWAL, 2013; SANTOS, 2017) apresentou resultados para minimizar a contaminação do solo e dos recursos hídricos.

Preferencialmente, elegeram-se fontes isotópicas emissoras de radiação gama, como o cobalto-60, e aceleradores de elétrons. Há aproximadamente 200 irradiadores gama que operam no mundo em 55 países e 120 destas instalações estão localizadas na Europa e na América do Norte. O processamento por radiação em escala industrial obteve um crescimento em consequência dos reatores nucleares, que começaram a produzir radioisótopos com propriedades úteis, como o célio-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) e o cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) (CALVO, 2005). Fontes seladas de  $^{60}\text{Co}$  são obtidas a partir do bombardeamento com nêutrons do  $^{59}\text{Co}$ . Além das suas características energéticas e de penetração, o radioisótopo  $^{60}\text{Co}$ , em casos do rompimento do encapsulamento, não é solúvel em água, diferentemente do  $^{137}\text{Cs}$ , tornando-o muito popular e seguro em aplicações médicas e industriais. Nos últimos anos houve um incremento de instalações de aceleradores de elétrons com fins industriais. Atualmente há mais de 1400 aceleradores de elétrons em operação no mundo (CALVO et al., 2012; SABHARWAL, 2013), principalmente para aplicações de processamento de polímeros, semicondutores, cura de superfícies, esterilização de produtos médicos e alimentícios, sendo 24 em atividade na América Latina e Caribe.

A utilização de fumigantes, para controle da biodeterioração em acervos do patrimônio cultural, como brometo de metila e óxido de etileno (CHOI et al., 2012; IAEA, 2017), era prática comum nas instituições culturais principalmente no tratamento em massa de materiais contaminados. Porém, os efeitos tóxicos desses fumigantes, à saúde e ao meio ambiente, inviabilizaram a sua aplicação no tratamento de acervos culturais e a radiação ionizante para desinfestação e desinfecção tornou-se uma alternativa segura. A regulamentação mais importante que disseminou e incentivou o uso da irradiação em vários

países foi a proibição do uso do óxido de etileno (EtO), como um emissor de poluentes altamente contaminantes<sup>5</sup> e que apresenta propriedades cancerígenas. A utilização do brometo de metila foi banida de forma gradual atendendo ao Protocolo de Montreal<sup>6</sup>, que regula o uso de compostos nocivos à camada de ozônio.

Neste contexto, o processamento por radiação ionizante de bens do patrimônio cultural demonstrou ser uma alternativa viável para muitos materiais das instituições culturais, mas muita pesquisa ainda deve ser realizada para garantir a aplicação desta tecnologia e ampliar a sua divulgação.

A seguir são citadas algumas das vantagens da utilização do processamento por radiação ionizante:

- a) a esterilização por radiação ionizante, por meio de instalações radiativas que utilizam raios gama e feixe de elétrons, é uma tecnologia bem estabelecida e segura para diversos materiais;
- b) diferente de outros processos de esterilização, a irradiação permite tratar os materiais sem necessidade de retirá-los da embalagem final, assim, não requer quarentena após o processo de esterilização;
- c) o processo é controlado por um parâmetro simples, a medição da dose absorvida de radiação no produto ou dosimetria, que define a quantidade de dose aplicada de acordo com o tipo de tratamento de descontaminação;
- d) o tratamento não associa nenhum risco ao conservador, restaurador, curador, visitante ou ambiente; tampouco para o operador da instalação que geralmente realiza suas atividades dentro uma sala de controle;
- e) os artefatos tratados não se tornam radioativos (não ficam ativados e não emitem radiação) e nenhum resíduo tóxico permanece no objeto irradiado;
- f) o processo é de alta eficiência devido às características de penetração da radiação ionizante. Quando é utilizado um gás para esterilizar (como o tratamento por atmosfera anóxica) a eficiência deste tratamento está limitada pela sua difusão no material, sendo este um parâmetro de difícil medida;
- g) a confiabilidade do processo de irradiação é alta devido ao fato de que os parâmetros de irradiação são estáveis o tempo todo;

---

<sup>5</sup> Por exemplo, a partir de 2002 o Japão incluiu o óxido de etileno na lista de materiais tóxicos (NEDO, 2004).

<sup>6</sup>BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, página eletrônica, <http://www.mma.gov.br/clima/protecao-da-camada-de-ozonio/substancias-controladas-pelo-protocolo-de-montreal.html>, Substâncias controladas pelo Protocolo de Montreal, 2018.

- h) a irradiação atua simultaneamente em todos os contaminantes biológicos;
- i) objetos de grandes dimensões podem ser simultaneamente tratados, no caso da radiação gama;
- j) o tratamento em instalações industriais é realizado em intervalos de tempo curtos (dias ou horas);
- k) quando a irradiação é devidamente aplicada para descontaminação, não há modificações das propriedades básicas da madeira, papel, couro, pergaminho, seda, algodão, lã e outros produtos como têxteis e móveis;
- l) artefatos feitos com compósitos (derivados plásticos) podem ser tratados sem precauções;
- m) matérias-primas utilizadas para a restauração (colas, resinas, tintas e vernizes) podem ser irradiadas;
- n) o tratamento é realizado à temperatura ambiente;
- o) os objetos são tratados em suas embalagens originais, sem necessidade de manipulação do conteúdo.

A principal diferença na aplicação de raios gama e de feixe de elétrons reside na capacidade de penetração no material exposto à radiação e no tempo de processamento. Os raios gama possuem longo alcance de penetração, que favorece sua aplicação em materiais de grandes e variadas dimensões. A capacidade de penetração do feixe de elétrons depende da energia dos aceleradores de elétrons e sua aplicação limita-se a materiais de espessura fina. Para um material com densidade semelhante à da água, de  $1 \text{ g/cm}^3$ , o feixe de elétrons com energia de 10 MeV consegue penetrar até 5 cm, já os raios gama, com energia média de 1,25 MeV, atingem até 50 cm de profundidade (TSAI, 2006). Contudo, para o feixe de elétrons a dose requerida pode ser aplicada em segundos (MIZERA et al., 2012), enquanto que para uma mesma dose de radiação gama são necessárias várias horas de aplicação. A agilidade no processamento por feixe de elétrons ocorre por conta da taxa de dose que é superior à irradiação com raios gama. Alguns processos de reticulação em polímeros somente são viáveis em taxas de doses altas (RODRIGUES JUNIOR, 2014) e a radiação por feixe de elétrons torna-se a única opção exequível. Portanto, a opção pela radiação por feixe de elétrons ou raios gama deve considerar fatores como: tipo de material, geometria, espessura, objetivo da irradiação, tempo de processamento e o custo.

Diante da série de aplicabilidades, diversos setores da economia e da sociedade, tais como: médico-farmacêutico, agronegócios, automobilístico, eletroeletrônicos, energia, tratamento de efluentes e o patrimônio cultural, têm encontrado benefícios com a utilização de tecnologia nuclear. O uso da radiação ionizante com os irradiadores industriais desenvolveu melhorias nos processos de manufatura, conservação, qualidade e de benefícios ambientais, sendo considerado uma alternativa segura e com vantagens significativas em relação à métodos convencionais de processamento.

### **3.3 Preservação e conservação preventiva do patrimônio cultural**

Segundo a definição da UNESCO<sup>7</sup>, o patrimônio cultural é constituído do legado de artefatos físicos e intangíveis de um grupo ou sociedade, que são herdados de gerações passadas, mantidos no presente e outorgados para o benefício das futuras gerações. O patrimônio cultural abrange o patrimônio cultural tangível, que contempla obras e objetos móveis (pinturas, esculturas, manuscritos, moedas, entre outros.), imóveis (monumentos, sítios arqueológicos e outros) e submersos (naufrágios, ruínas e cidades submersas); e o patrimônio cultural intangível, como as tradições orais, rituais e as artes performáticas.

Os termos preservação e conservação muitas vezes são utilizados de forma intercambiável ao se tratar de ações para a salvaguarda de objetos do patrimônio cultural. No entanto, a preservação pressupõe todas as etapas e atividades de supervisão consciente, deliberada e planejada das instituições no sentido de preservar os acervos dos efeitos do desgaste do tempo, do manuseio e de agentes externos químicos, físicos e biológicos. Isso inclui considerar o controle ambiental, os métodos de armazenamento e todas as demais políticas envolvidas nos acervos, como as de acesso, de digitalização e de recebimento. A conservação estaria relacionada ao tratamento prático (BALLOFFET e HILLE, 2005), com a aplicação das técnicas de reparos, restauração, encadernação, química dos materiais e outras tecnologias associadas ao entendimento e aprimoramento das técnicas.

Por outro lado, há definições mais delimitadas dos termos. Para CASSARES (2000), os conceitos de preservação e conservação podem ser entendidos como:

---

<sup>7</sup> UNESCO, página eletrônica, [www.unesco.org/new/en/cairo/culture/tangible-cultural-heritage/](http://www.unesco.org/new/en/cairo/culture/tangible-cultural-heritage/), Tangible Cultural Heritage, 2017.

**Preservação:** *é um conjunto de medidas e estratégias de ordem administrativa, política e operacional que contribuem direta ou indiretamente para a preservação da integridade dos materiais.*

**Conservação:** *é um conjunto de ações estabilizadoras que visam desacelerar o processo de degradação de documentos ou objetos, por meio de controle ambiental e de tratamentos específicos (higienização, reparos e acondicionamento). (CASSARES, 2000, p.12).*

O *International Council of Museums – Committee for Conservation – ICOM-CC*<sup>8</sup>, em resolução adotada em setembro de 2008, definiu o conceito de conservação com a abrangência de três termos principais. Neste sentido, a conservação concebe todas as medidas e ações que visem a salvaguarda do patrimônio cultural tangível para assegurar a sua acessibilidade às gerações presentes e futuras. Assim, o conceito de conservação compreende a conservação preventiva, a conservação corretiva e a restauração. As diferenças estão relacionadas ao tipo de intervenção, que pode ou não modificar a aparência do bem cultural.

Para o presente estudo o termo de preservação é concebido como referente à adoção de estratégias e políticas para a salvaguarda dos objetos do patrimônio cultural e a conservação como as ações para estabilizar e prolongar a vida útil dos materiais de interesse histórico e cultural, por meio do controle ambiental e de tratamentos específicos, como a higienização, pequenos reparos, acondicionamento com materiais de qualidade arquivística, desinfestação e desinfecção de acervos.

### 3.3.1 Histórico da conservação-restauração nos séculos XX e XXI

O advento da Primeira Guerra Mundial suscitou a preocupação das instituições culturais europeias com a salvaguarda e evidenciou as lacunas de princípios teóricos-metodológicos e de infraestrutura para a proteção dos bens culturais de possíveis bombardeios, atos de vandalismo ou saques (ELIAS, 2016). Devido ao armazenamento inadequado, muitos objetos passaram a apresentar degradações químicas e físicas

---

<sup>8</sup> ICOM-CC, página eletrônica, [/www.icom-cc.org/54/document/icom-cc-resolution-terminology-english/?id=744#.WwtdXUgvxPZ](http://www.icom-cc.org/54/document/icom-cc-resolution-terminology-english/?id=744#.WwtdXUgvxPZ), *International council of museums – committee for conservation*, 2008.



relacionadas ao ambiente que foram guardados, como a corrosão dos materiais e o ataque de micro-organismos.

O Tratado de Versalhes oficializou o fim da Primeira Guerra e marcou uma série de mudanças políticas, culturais, sociais e nas relações entre os países, e configurou o estabelecimento de diversas organizações internacionais como a Liga das Nações (1919-1946), que tinha por objetivo manter a paz universal e evitar a repetição de uma guerra devastadora. Durante sua vigência, a Liga obteve sucesso em soluções de conflitos entre os países de forma pacífica. Entretanto, não obteve êxito ao evitar, por exemplo, a invasão da Manchúria pelo Japão e a anexação da Etiópia pela Itália (1936) e tampouco a anexação da Áustria por Hitler (1938). Ainda assim, a Liga atuou de forma intensa na cooperação técnica internacional por meio da criação de comitês intergovernamentais, da promoção de conferências e reuniões acerca de variados temas como saúde, questões sociais, transportes, comunicação, assuntos financeiros e de cooperação intelectual. Para este último caso, a Liga instituiu uma Comissão Internacional para a Cooperação Intelectual - CICI com o objetivo de desenvolver o intercâmbio internacional cultural e intelectual entre cientistas, pesquisadores, professores e outros intelectuais. Além de promover os estudos de museologia para uma escala global, uma das decisões da CICI foi criar, em julho de 1926, o Escritório Internacional de Museus - IMO. O Escritório teve um papel fundamental nas discussões epistemológicas e no avanço metodológico dos museus na sociedade moderna. Suas atividades almejavam a proteção e a conservação dos monumentos e a proteção legal das coleções públicas em âmbito internacional (SAVINO, 2017). Em outubro de 1930, uma conferência organizada pelo Escritório em Roma estabeleceu estudos de métodos científicos para aplicação na preservação do patrimônio cultural e confirmou a indispensabilidade de laboratórios de pesquisa a serviço da arte<sup>9</sup>.

A Conferência Internacional de Atenas, sucedida de 21 a 30 de outubro de 1931, formalizou e publicou o primeiro documento de caráter internacional acerca da importância dos monumentos históricos e dos princípios da conservação e do restauro, a Carta de Atenas. A Conferência foi organizada pelo IMO (TOMAN, 2009, p. 390), que endossou o seguimento das orientações da Carta de Atenas pelos Estados-Membros e não-Membros da Liga das Nações.

---

<sup>9</sup> Artigo de LEVIN, Jeffrey, página eletrônica, [www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/newsletters/6\\_1/future.html](http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/6_1/future.html), *The Future of Conservation*, 1991.

Os anos 30 seguiram com o avanço de pesquisas no campo da museologia e com o desenvolvimento de métodos científicos para análises do patrimônio cultural. A utilização do infravermelho e datação por carbono-14 foram exemplos de técnicas científicas aplicadas aos objetos culturais (FRONER e ROSADO, 2008). Entretanto, a conscientização e a formação de grupos interdisciplinares nas instituições culturais não seguiram o mesmo ritmo da progressão da ciência de investigação dos materiais, e contribuiu para um certo distanciamento de linguagens. Além disso, a onda de movimentos fascistas e consequentes conflitos dificultaram a continuidade dos debates entre os profissionais da área de museus.

Mesmo a ruptura provocada pela Segunda Guerra Mundial na Liga das Nações, não cessou a inquietação da comunidade internacional com a preservação do patrimônio cultural e, em 1946, foi concebida a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura – UNESCO. A Constituição da UNESCO instituiu como propósito a paz e a segurança entre as nações e a proteção do patrimônio cultural, como estabelecido no Artigo I:

*The purpose of the Organization is to contribute to peace and security by promoting collaboration among the nations through education, science and culture in order to further universal respect for justice, for the rule of law and for the human rights and fundamental freedoms which are affirmed for the peoples of the world, without distinction of race, sex, language or religion, by the Charter of the United Nations.*

*(...) Maintain, increase and diffuse knowledge: By assuring the conservation and protection of the world's inheritance of books, works of art and monuments of history and science, and recommending to the nations concerned the necessary international conventions; (UNESCO, 2018, p.6).*

Ao mesmo tempo, o *International Council of Museums* – ICOM originou-se para assegurar a conservação e a preservação dos bens culturais, em parceria e como um órgão consultor para a UNESCO. O ICOM contribuiu desde sua fundação até os dias atuais para o estabelecimento de padrões de práticas e atividades nos museus, as definições de conceitos aplicados na área, o intercâmbio internacional de conhecimento entre as instituições e a promoção de fóruns mundiais. O Código de Ética para Museus e o Código de Ética Profissional, de 1986, é uma referência para os profissionais que atuam em instituições culturais. Ademais, a missão ICOM incluiu o combate ao tráfico ilícito de bens culturais, o

gerenciamento de riscos, a promoção da cultura e do conhecimento e a proteção do patrimônio tangível e intangível<sup>10</sup>.

O século XXI evidenciou a necessidade da interdisciplinaridade pela demanda de conhecimentos científicos especializados e, assim, indicou a presença de profissionais de diversas formações dentro dos museus. Os processos de reconhecimento de deterioração e de restauro necessitariam cada vez de identificação por meio de técnicas analíticas, cujo manejo dos equipamentos depende de um profissional com expertise, por exemplo, na área de química, física e materiais. Nesta linha, os trabalhos científicos apresentaram um papel fundamental na contribuição para o gerenciamento das coleções e acervos, no sentido de aprofundar as questões do entendimento de como os materiais se comportam, face à ação dos agentes de deterioração, e as escolhas dos tratamentos de conservação e restauro adequados a cada caso para assegurar a longevidade dos bens culturais.

O ICOM mantém atualmente 30 Comitês Internacionais acerca de assuntos sobre Museus e Patrimônio Cultural, que são responsáveis por definir padrões de atuação dos profissionais, pelo compartilhamento de informações científicas e por desenvolverem recomendações aos membros do ICOM. O Comitê para Conservação, ICOM-CC, discute ativamente as questões de metodologia, técnicas e soluções no âmbito da conservação preventiva considerando a importância da ciência dos materiais e o uso das técnicas analíticas para o entendimento dos objetos antigos, as tecnologias utilizadas no processo de produção desses bens, os mecanismos de envelhecimento, estabilização dos danos e consolidação do suporte. O Brasil é membro do ICOM desde 1948 com a participação de diversas instituições do país<sup>11</sup>.

### 3.3.2 Processamento por radiação ionizante de objetos de patrimônio cultural

Remonta ao fim da década de 50 os primeiros experimentos relacionados aos efeitos da radiação ionizante para o combate de agentes biológicos na degradação dos bens culturais. BLETCHLY (1957, 1961, 1962) irradiou com raios gama chapas de madeira contaminadas com insetos xilófagos e logrou a desinfestação com a dose de 0,5 kGy, sugerindo que o seu efeito biocida poderia ser utilizado para estabilizar a biodegradação em objetos de

---

<sup>10</sup> ICOM, página eletrônica, [icom.museum/the-organisation/icom-missions/](http://icom.museum/the-organisation/icom-missions/), ICOM *Missions*, 2018.

<sup>11</sup> ICOM-Brasil, página eletrônica, [www.icom.org.br/?page\\_id=872](http://www.icom.org.br/?page_id=872), Membros Institucionais, 2018.

patrimônio cultural. Logo, os primeiros estudos com relação à utilização desta técnica no tratamento de documentos infectados por fungos foram publicados na Rússia por BELYAKOVA<sup>12</sup> (1960, apud RAMIERE, 1982) e sugeriu-se uma dose mínima de 6,5 kGy para desinfecção. Na Europa, a partir de 1970, o programa ARC-Nucléart, na França (TRAN e CORTELLA, 2017), passou a desenvolver trabalhos em cooperação com diversas instituições culturais da Europa e resultou em uma grande aceitação pela comunidade ao se transferir a tecnologia de irradiadores com fonte de cobalto-60.

Muitos casos bem sucedidos foram publicados nos Estados Unidos, França, Holanda e Itália, mas somente nos últimos cinco anos conferiu-se destaque à utilização da radiação ionizante como uma ferramenta única e que viabiliza o tratamento em massa dos materiais. As primeiras pesquisas realizadas no Brasil foram efetivadas em 1994 e demonstraram a aplicabilidade da radiação gama para tratar documentos infectados por fungos (TOMAZELLO, 1994). Por ser uma técnica relativamente nova no campo da conservação de bens materiais culturais, e que se encontra em processo de disseminação, principalmente entre as instituições culturais da América Latina, muitos profissionais ainda receiam escolher a irradiação como um método de tratamento seguro e, portanto, a importância de se ampliar a divulgação das análises de resultados do tratamento por meio da pesquisa. A utilização da radiação ionizante em materiais de valor cultural parte dos princípios fundamentais de justificativa, otimização e limitação da dose absorvida, ao mesmo tempo, respeita os princípios éticos da conservação do patrimônio cultural mantendo o objeto o mais próximo possível de suas condições originais pelo maior tempo possível.

A escolha do uso da radiação ionizante como um método de tratamento para a desinfestação e desinfecção de acervos, quando comparado a outros métodos tradicionais utilizados na área (Quadro 3.1), possibilita uma relativa facilidade de aplicação e eficácia imediata, não deixa resíduos químicos, não ativa os núcleos dos materiais e os produtos processados não requerem quarentena (DA SILVA et al., 2006; SEVERIANO et al., 2011; DESPOT et al., 2012; GEBA et al., 2014). Outra vantagem está relacionada à possibilidade de erradicar insetos e fungos definitivamente, pois a radiação age em qualquer estágio do ciclo de vida destes (RAMIERE, 1982; ADAMO et al., 2003), o que garante confiabilidade no tratamento da biodeterioração.

---

<sup>12</sup> RAMIERE, R. Protection de l'environnement culturel par les techniques nucleaires. In: IAEA. *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. Vienna: IAEA, 1982, p. 260.

Quadro 3. 1 – Comparativo entre os métodos tradicionais de desinfestação e desinfecção de acervos culturais

<b>Método</b>	<b>Eficácia</b>
<b>Álcool 70%</b>	Elimina o fungo, mas não produz efeito nos esporos.
<b>Fumigação (óxido de etileno, brometo de metila)</b>	Eficaz, porém cancerígeno. Uso descontinuado.
<b>Anóxia</b>	Não garante penetrabilidade no material e não elimina fungos e outros organismos anaeróbios
<b>Congelamento</b>	Elimina o fungo, mas os esporos permanecem em estado latente.
<b>Higienização a seco</b>	Remove o fungo superficialmente, o micélio permanece ramificado no material.

Fonte: autora da dissertação.

Várias pesquisas demonstraram que os possíveis efeitos secundários que radiação ionizante pode induzir nos materiais não são significativos quando comparados com o seu processo natural de envelhecimento (BUTTERFIELD, 1987; IAEA, 1999; GONZALEZ et al., 2002; D'ALMEIDA et al., 2009; HEGAZY et al., 2009; CHOI et al., 2012; MICHAELSEN et al., 2013), mesmo em baixas doses, no que diz respeito ao grau de polimerização.

Outros autores (BICCHIERI et al., 2016; DRÁBKOVÁ et al., 2018) apresentaram controvérsias em relação ao tratamento com irradiação em acervos, mas é preciso considerar que, caso um acervo atacado por fungos não receba tratamento de conservação ou de intervenção adequados a um curto prazo, há grande probabilidade de sofrer intensa despolimerização dos materiais e de se deteriorar integralmente, tanto no que diz respeito à matéria do suporte quanto da informação. Pois, ainda que se considere uma relativa despolimerização atribuída ao tratamento com radiação ionizante, as macro propriedades dos materiais não são afetadas (GREATHOUSE, 1954; HORÁKOVÁ et al., 1984; BRATU et al., 2009; HAVERMANS, 2017; IAEA, 2017; MOISE et al., 2017; COPPOLA et al., 2018). Para os processos de desinfestação devidos a ataques de várias espécies de insetos, estudos de CANEVA et al (1991), NITTERUS (2000), ADAMO et al. (2003) e MAGAUDDA (2004) demonstraram que doses de radiação absorvida entre 1 e 3 kGy foram suficientes para promover a erradicação destas pragas. A eficácia da radiação ionizante para eliminação das espécies comuns de fungos encontradas no ambiente de acervos, tais como:

*Acremonium, Aspergillus, Cladosporium, Eurotium, Fusarium, Penicillium e Trichosporon* foi demonstrada em estudos de TOMAZELLO (1994), MITRAN et al. (2002), ADAMO et al. (2003), DA SILVA et al. (2006) e comprovou que a dose recomendada para desinfecção deve ser aplicada entre 6 kGy e 10 kGy.

### 3.4 Características básicas dos filmes fotográficos e cinematográficos

Essencialmente, o filme fotográfico e cinematográfico consiste de uma emulsão fotossensível aplicada sobre um suporte flexível. O material utilizado como suporte dos filmes evoluiu ao longo da história, passando pelo papel, vidro e até chegar às bases poliméricas, a fim de atender requisitos de transparência, flexibilidade, estabilidade química e física, durabilidade e resistência mecânica.

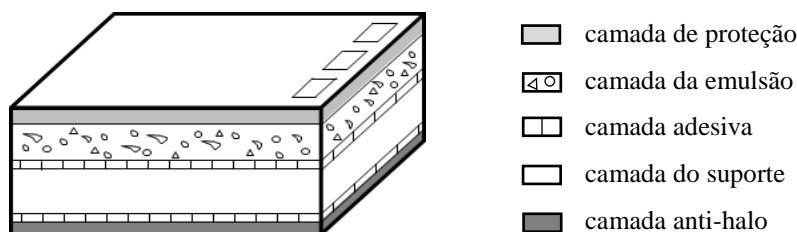
#### 3.4.1 Constituição dos filmes fotográficos e cinematográficos

Os filmes fotográficos e cinematográficos encontrados nos acervos de museus, arquivos e bibliotecas, são constituídos por uma base polimérica derivada da celulose, geralmente triacetato de celulose, flexível e transparente, sobre a qual é depositada uma emulsão fotográfica que irá sustentar a imagem. Esta é formada por uma fina camada de gelatina que contém cristais de sais de prata sensíveis à luz. A imagem, por meio da reflexão da luz, é captada pelo obturador da lente de uma câmera fotográfica ou cinematográfica para ser registrada no filme flexível. Os sais de prata, que são compostos de haletos ou halogenetos de prata, podem ser mais ou menos sensíveis à luz e conferem aos filmes as características específicas de sensibilidade. Outras camadas são aplicadas ao suporte (Figura 3.2), como a de proteção da emulsão, a de anti-curvatura para evitar o encurvamento e a anti-halo<sup>13</sup> para a absorção de luz.

---

<sup>13</sup> A camada anti-halo tem a função de evitar o efeito halo nas imagens, que são como círculos de luz que aparecem em torno de um objeto brilhante. Esse efeito é causado pela luz refletida na base do filme e por isso adiciona-se uma camada de gelatina com corante anti-halo no verso dos filmes.

Figura 3. 2 – Camadas que compõem os filmes fotográficos e cinematográficos.



Fonte: autora da dissertação.

Os filmes coloridos, diferentemente dos filmes preto e branco, apresentam três camadas de emulsão distintamente sensíveis à cor: amarela (sensível ao azul), magenta (sensível ao verde) e ciano (sensível ao vermelho).

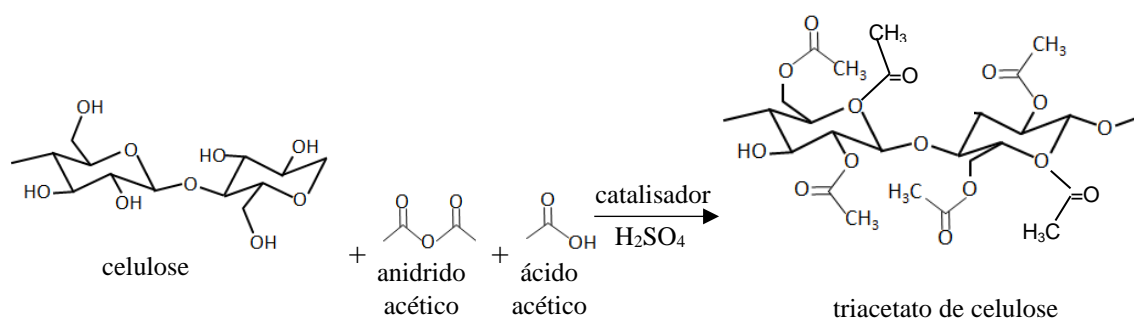
O processo de revelação é responsável por converter a imagem latente, que foi registrada no filme, em imagem visível. Neste caso, os haletos de prata que foram sensibilizados (receberam luz) transmutam-se em prata metálica. A função do revelador é acelerar a energia captada pelos haletos e então produzir uma imagem visível. A composição química do revelador reúne agentes redutores, antioxidantes, álcali, restringente e água como solvente (SCHISLER, 1995). Para os filmes de emulsão a cores, os haletos de prata são sensibilizados em conjunto com os pigmentos coloridos e são eliminados durante o processo de lavagem, que é posterior à revelação, restando somente a imagem a cores.

O armazenamento dos filmes fotográficos e cinematográficos requer cuidados especiais, tais como: evitar o calor e a umidade do ar excessivos, guarda em locais secos, ventilados e livres de poeiras. Nessa perspectiva, aconselhava-se revelar o filme o mais cedo possível, após este ter sido exposto, para interromper a absorção de luz e evitar alterações nas cores. Normalmente os filmes de alta sensibilidade (ISO 800 ou superior) são mais suscetíveis a danos (CORBETT, 1968) por conta das suas características do tamanho dos grãos dos sais de prata.

O triacetato de celulose, utilizado na fabricação dos suportes dos filmes, é um polímero semi-sintético, da família dos ésteres de celulose e produzido por um processo termoplástico. Suas propriedades incluem tenacidade, claridade, baixa permeabilidade, boa resistência química e flexibilidade. A base de triacetato de celulose é obtida a partir de uma mistura de linters de algodão, ácido acético e ácido sulfúrico como catalisador (Figura 3.3).

A adição de plastificantes como o trifenilfosfato (TFF), por exemplo, melhora a flexibilidade, a resistência física e à umidade. Os plastificantes normalmente compõem cerca de 12% a 15% do peso do filme (REILLY, 1993). Suas principais funções são diminuir a taxa de queima do filme e reduzir a instabilidade dimensional devido às variações de umidade relativa do ar e temperatura do ambiente.

Figura 3. 3 – Processo de obtenção do triacetato de celulose.



Fonte: autora da dissertação.

Os suportes de filmes flexíveis de triacetato de celulose (*safety film*) foram desenvolvidos em 1908 para substituir gradualmente os de filmes de nitrato de celulose, que eram inflamáveis. Em 1923, filmes cinematográficos de 16 mm começaram ser produzidos pela Kodak com esta tecnologia *safety film* (SHORT et al., 2007). A produção de filmes de nitrato de celulose foi extinta em 1951 e o triacetato de celulose tornou-se a principal base para os filmes fotográficos e cinematográficos utilizada até os anos 90 (BIGOURDAN et al., 1998), quando predominou a utilização dos filmes de poliéster.

#### 3.4.2 Evolução da produção dos filmes fotográficos e cinematográficos

O primeiro sistema de obtenção de negativo para a produção do positivo foi desenvolvido pelo cientista inglês William Henry Fox-Talbot, em 1839. O processo foi nomeado como calotipia e utilizava o papel, impregnado com nitrato de prata, iodeto de potássio e ácido gálico, como suporte para os negativos. Após a revelação com outro banho de nitrato de prata e ácido gálico, a imagem era fixada com hipossulfito de sódio (SHORT et al., 2007). As cópias positivas eram obtidas por contato com o auxílio da luz solar em papéis com cloreto de prata. O procedimento foi patenteado em 1841 e, em 1842, Talbot recebeu a medalha da *Royal Society* de Londres pelos experimentos com o calótipo.



Entretanto, o calótipo apresentava uma limitação na definição das imagens. Posteriormente, em 1850-51, o escultor inglês Frederick Scott Archer notabilizou-se pelo invento do processo de coloide úmido, em que sais de brometo e iodeto de prata, dissolvidos em um coloide líquido (nitrato de celulose mais éter ou álcool) de consistência viscosa, eram aplicados sobre uma placa de vidro. Assim, o negativo passou a ter como suporte o vidro que, por suas características de transparência e textura lisa, produzia imagens com mais nitidez.

Richard Leach Maddox, também na Inglaterra, inovou ao transformar o método do coloide úmido em coloide seco por meio da incorporação de uma emulsão de gelatina (haleto de prata precipitado na gelatina) no vidro. Desta forma, conferiu-se praticidade ao processo fotográfico por conta da utilização a seco da placa de vidro e da durabilidade da gelatina.

Contudo, o suporte em vidro também trouxe inconvenientes por ser um material volumoso, pesado e frágil. George Eastman, pensando nessas variáveis, produziu em 1886 o primeiro rolo de filme flexível com 100 exposições, de papel e emulsão de gelatina e brometo de prata. Por outro lado, assim como o calótipo, as fibras do negativo de papel de Eastman deixavam a imagem granulada (PAVÃO, 1997). A questão da imagem granulada solucionou-se em 1889, quando a *Eastman Kodak Company* lançou um filme com suporte polimérico, de nitrato de celulose, uma base flexível, transparente e rígida, porém altamente inflamável por sua instabilidade química. Considerando-se a possibilidade da fixação das imagens, logo estimulou-se o desenvolvimento de equipamentos de filmagem, até que, em 1895, os irmãos Auguste e Louis Lumière finalmente conseguiram registrar os movimentos por meio do uso dos negativos flexíveis. Os filmes de nitrato de celulose foram utilizados até a década de 1950<sup>14</sup>. Em 1923, a Kodak passou a produzir suportes alternativos ao nitrato de celulose como forma de garantir mais estabilidade e durabilidade ao material do suporte. Assim sendo, os chamados “*safety film*” foram criados mediante o tratamento da celulose com ácido acético, o triacetato de celulose (substituição três grupos hidroxila por três grupos acetila) e o diacetato de celulose (com dois grupos acetila). Como o triacetato de celulose demonstrou superioridade de resistência química e mecânica, após a década de 40 o diacetato de celulose deixou de ser manufaturado para a produção de filmes. (HORVATH, 1987). Somente em 1960 o poliéster, conhecido como base ESTAR, foi introduzido na indústria de

---

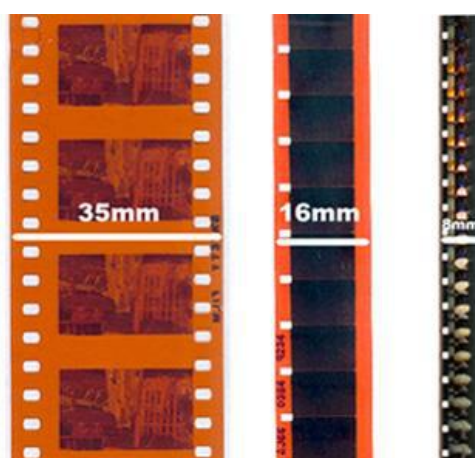
<sup>14</sup> A utilização do nitrato de celulose foi interdita na França a partir de 01 de junho de 1952 conforme decisão do *Centre National de la Cinématographie* por meio da norma S. 24.001 (GLAFKIDÈS, 1967).

filmes fotográficos e cinematográficos. O poliéster conferiu maior resistência dimensional, baixa absorção de umidade, secagem mais rápida e maior estabilidade química. Apesar das qualidades da base de poliéster, a substituição dos filmes de triacetato de celulose ocorreu de forma gradual e sua produção perdurou até os anos 90 (BIGOURDAN et al, 1998). Com efeito, as coleções fotográficas e cinematográficas históricas das instituições culturais resumem-se, na maior parte, em conjuntos de filmes flexíveis de triacetato de celulose. Isso pode ser explicado pelo fato do suporte de triacetato de celulose ter sido fabricado e amplamente comercializado durante o século XX, além da sua estabilidade química ter possibilitado sua durabilidade até os dias atuais, diferentemente do suporte de nitrato de celulose, altamente inflamável, que resultou em grandes perdas de acervos pela sua autocombustão nas reservas técnicas (BEREJO, 2004). Ainda que a comercialização de filmes coloridos tenha ocorrido a partir de 1935 pela Kodak (PAVÃO, 1997), somente na década de 70 o processamento a cores sobressaiu-se ao processo preto e branco.

### 3.4.3 Formatos dos filmes flexíveis

Há diversos formatos de filmes cinematográficos, em geral definidos pela sua bitola (largura). Os formatos mais comuns comercializados para cinema foram 8 mm, 16 mm e 35 mm (Figura 3.4). A bitola de 16 mm foi o formato mais popular entre as décadas de 70 e 80 por ser uma alternativa mais barata ao 35 mm.

Figura 3. 4 – Formatos de filmes para a produção cinematográfica.



Fonte: <http://www.mnemocine.com.br/index.php/cinema-categoria/28-tecnica/146-bitolasformatos>

Entre os formatos de negativos fotográficos, os mais comuns encontrados no mercado foram os rolos de 35 mm, 120 mm e os negativos em chapa, que vinham como filmes avulsos de 4 x 5 polegadas (Figura 3.5).

Figura 3.5 – Comparativo entre negativos fotográficos de 35 mm, 120 mm e grande formato (4 x 5 polegadas).



Fonte: <https://www.flickr.com/photos/shawnhoke/6681517251/in/album-72157628339672271/>

#### 3.4.4 O processo de degradação dos filmes

Um importante aspecto da conservação é elucidar o processo de degradação dos filmes fotográficos e cinematográficos, especialmente do suporte de triacetato de celulose, que é objeto de estudo do presente trabalho.

Dessa forma, o entendimento do processo de degradação do triacetato de celulose conduz a uma melhor avaliação do estado de conservação de uma coleção de filmes fotográficos e/ou cinematográficos. De todas as mudanças originadas da degradação, o primeiro sinal que evidencia este processo é, geralmente, o odor de vinagre. Existem três fatores que induzem a degradação no triacetato de celulose: calor, umidade e acidez. Nos estágios iniciais (o período de indução) há pouco ácido presente, logo, a taxa de reação é determinada principalmente pelo calor e pela umidade (REILLY, 1993). Nesse sentido, o ambiente de armazenamento desempenha o papel decisivo. A temperatura no ambiente de armazenamento determinará quanta energia estará disponível para acelerar a deterioração. Da mesma forma, a umidade presente no filme é dirigida pela umidade relativa do ar da área de guarda. Ademais, os produtos voláteis do ácido acético atuam como catalisadores para a deterioração dos filmes em bom estado de conservação e torna-se difícil a reversão.

Portanto, a velocidade de degradação dos filmes de triacetato de celulose é influenciada pelas condições de climatização do ambiente de guarda (CORBETT, 1968; ALLEN et al., 1988). A desacetilação é a etapa inicial de degradação e precede a migração do plastificante (LITTLEJOHN et al., 2013), portanto a detecção dos efeitos deletérios em sua fase inicial pode minimizar os danos no suporte.

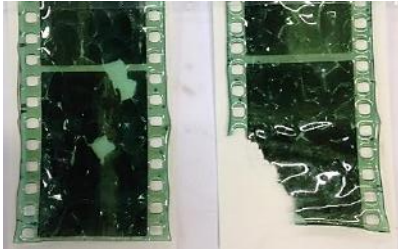



A degradação química característica dos filmes em suporte de triacetato de celulose é conhecida como “síndrome do vinagre”, devido ao odor de vinagre decorrente do processo de desacetilação em que ocorre a regeneração do ácido acético a partir do efeito da hidrólise da ligação éster, que une o triacetato à celulose. O reverso da esterificação e a restauração do ácido acético é representado pela seguinte equação.



Nesse processo, à medida que os grupos laterais de acetila se soltam, o ambiente ácido ajuda a romper as ligações entre as unidades moleculares das macromoléculas e conduz a um processo de despolimerização. Como resultado do rompimento das ligações, que divide as cadeias poliméricas em frações menores, o suporte torna-se frágil e quebradiço. Em estágios avançados de deterioração, o suporte do filme pode apresentar as suas dimensões reduzidas com encolhimento evidente e, como a emulsão de gelatina permanece do mesmo tamanho, ocorre o desprendimento da base com a gelatina com a formação de canais. Ademais, tanto o triacetato de celulose quanto a gelatina apresentam coeficientes de expansão diferentes o que também leva ao desprendimento da emulsão da base devido à variação de temperatura.

O aditivo plastificante também é afetado pela desacetilação. Nesta situação, a sua incorporação ao triacetato de celulose é reduzida e, assim, o plastificante migra para a superfície e se cristaliza. Em alguns casos o plastificante exsuda na forma líquida e cria cavidades sob a emulsão nos estágios mais avançados de deterioração (REILLY, 1993). No Quadro 3.2, apresentam-se os principais efeitos da desacetilação nos filmes.

Quadro 3. 2 - Efeitos da degradação química do suporte de triacetato de celulose nos filmes.

Descrição dos tipos de degradação	Efeitos da desacetilação nos filmes
<p>Suporte quebradiço e recuperação da cor original do corante devido à perda da camada anti-halo.</p>	
<p>Perda da camada anti-curvatura. Suporte encurvado.</p>	
<p>Exsudação do plastificante de forma líquida.</p>	
<p>Cavidades e canais devido à migração do plastificante para a superfície.</p>	

Fonte: autora da dissertação.

O mecanismo de regeneração do ácido acético acomete todas as camadas que compõem os filmes, pois, após a cisão das ligações moleculares, diversas reações secundárias geram resíduos e produtos voláteis que irão comprometer as camadas. Por exemplo, os corantes utilizados na camada anti-halo são incolores no filme processado e quando submetidos ao ambiente ácido voltam à suas cores originais. A cor rosa é característica dos filmes da marca Kodak e a cor azul dos filmes da Agfa e Ansco. De acordo com REILLY (1993), nos filmes a cores a liberação do ácido acético acelera a taxa de esmaecimento dos corantes.

Em se tratando de filmes com imagens produzidas por um processo fotoquímico, seus componentes são instáveis à radiação luminosa, e essa interação pode ocasionar perda da cor ou transformação para outra cor. Altos índices de umidade relativa do ar promovem a oxidação da prata metálica e o esmaecimento da imagem. A emulsão dos filmes tem como principal componente a gelatina, que reage com a água e atua como meio de cultivo de fungos e outros micro-organismos, o que torna os filmes suscetíveis à contaminação biológica em ambientes de armazenamento quentes e úmidos.

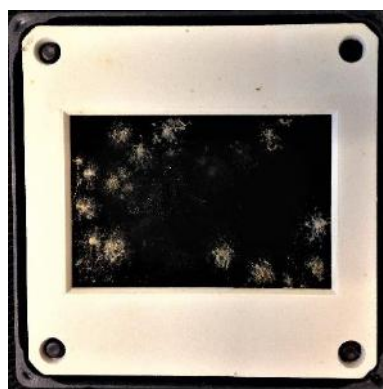
De fato, este cenário de condições inadequadas de armazenamento, em locais sujeitos a variações de temperatura de umidade relativa do ar, produzem um ambiente propício à proliferação de micro-organismos, como os fungos, nos acervos (PAVÃO, 1997; NORRIS et al., 2010). Controlar a contaminação e eliminar os riscos é um desafio para os profissionais das instituições que abrigam os acervos do patrimônio cultural.

Os fungos estão presentes no ambiente das reservas técnicas dos acervos e são a principal causa de biodeterioração nos materiais (CANEVA et al, 1991; NITTERUS, 2000; BORREGO et al., 2010; SEQUEIRA et al, 2012). Índices de umidade relativa do ar acima de 70% (REILLY, 1993) induzem a propagação pelos esporos e a contaminação dos fungos nos filmes. Os fungos danificam principalmente a gelatina da emulsão fotográfica ou cinematográfica (Figura 3.6). As enzimas liberadas pelos fungos amaciam, dissolvem a gelatina e causam manchas irreversíveis.

Figura 3. 6 – Contaminação de fungos em filme cinematográfico (a) e diapositivo fotográfico (b).



(a)



(b)

Fonte: (a) PONTA, 2017; (b) autora da dissertação.

Como apresentado, a combinação de temperatura e umidade relativa alta acelera a proliferação de fungos nos filmes. Este tipo de biodeterioração é especialmente danoso, pois uma vez iniciada a colonização do fungo, é praticamente impossível detê-lo. Além disso, a flutuação de temperatura e umidade produz mudanças físico-químicas igualmente perigosas, de efeitos intrínsecos e que provoca danos estruturais. Para determinar quais são os parâmetros para a conservação de acervos fotográficos e cinematográficos, estudos foram desenvolvidos para tentar determinar a vida útil dos materiais dos filmes quando mantidos sob umidade variável e condições de temperatura (REILLY, 1993; BIGOURDAN et al., 1998; PORK e TEYGELER, 2001; BURGE et al., 2017). No que diz respeito à importância de manter um controle rigoroso sobre condições ambientais o *Image Permanence Institute* de Rochester (REILLY, 1993) prevê que os filmes de triacetato de celulose podem durar cerca de 1.000 anos se armazenados a temperaturas de 21°C com umidade relativa de 40%. Ações preventivas que compreendam o controle estrito da umidade relativa do ar são as melhores opções.

Sempre que possível, filmes com indicativos de “síndrome do vinagre” devem ser segregados para a acidez não afetar os materiais em bom estado de conservação. Garantir uma boa qualidade do ar no ambiente de armazenamento pode minimizar os danos causados por poluentes e micro-organismos. A escolha do material para acondicionamento pode prolongar a vida útil dos filmes fotográficos e cinematográficos. Por isso é primordial a atuação do profissional de conservação para indicar, de acordo com o contexto de cada acervo e instituição, quais tipos de acondicionamento são mais adequados.

Devido ao Brasil possuir condições climáticas favoráveis ao crescimento de fungos, os acervos estão constantemente ameaçados. O monitoramento dos parâmetros climáticos do local de guarda e as medidas preventivas contra a presença de microrganismos devem ser feitos regularmente. Mas, nem sempre é possível detectar a atividade de determinadas pragas a tempo e, portanto, o desenvolvimento de pesquisas ligadas às novas tecnologias para tratamento interventivo contra a biodegradação do patrimônio se faz imprescindível. A utilização da radiação ionizante para eliminação de fungos nos filmes demonstra aplicabilidade por conta de seu efeito biocida. Adicionalmente, as alterações estruturais nos filmes causadas pela radiação ionizante podem induzir um efeito de reticulação das cadeias poliméricas para o aumento da resistência mecânica do suporte. Nesse sentido, a reticulação como efeito secundário da radiação ionizante, a depender da dose absorvida aplicada, pode

ser favorável para reconstituir o suporte ao promover a ramificação e as ligações cruzadas das cadeias poliméricas e aumentar sua massa molar. Tal efeito secundário da radiação ionizante poderia favorecer na interrupção da “síndrome do vinagre”, que afeta os filmes de triacetato de celulose, e facilitar a migração do suporte para conservar a informação.

O processamento por radiação ionizante apresenta diferenciais de acordo com o método utilizado (cf. subcapítulos 3.1 e 3.2 do presente trabalho). A radiação gama provinda do Cobalto-60 possui características fotônicas (~1,2 MeV), provocando basicamente ionizações e excitações. Já os aceleradores de elétrons (0,5 – 10 MeV) irradiam utilizando partículas que possuem carga e massa (elétrons) provocando colisões ou desacelerações com o material de interesse, gerando aquecimento e raios-X (*Bremsstrahlung*) e, como consequência, fenômenos de ionizações e excitações. Os elétrons apresentam pouca penetração e as taxas de dose utilizadas são relativamente elevadas quando comparadas com as usadas na irradiação com raios gama. Para o caso de patrimônio cultural, a penetrabilidade da radiação com feixe de elétrons pode ser considerada como uma limitação da técnica, porém aplicável nos filmes fotográficos e cinematográficos pelas suas características de espessura fina.

Graças à abundância de estudos que detalham as técnicas fotográficas e a composição das fotografias, tanto das ampliações quanto dos filmes fotográficos, para o conservador da área de fotografia tem sido possível traçar estratégias de conservação e preservação para prolongar a vida útil e ampliar o alcance da memória e suas interpretações. Deste modo, a aplicação de radiação ionizante pode ser uma alternativa eficaz para o tratamento dos acervos de fotografias contaminadas por microrganismos como os fungos. Portanto, um entendimento de como a radiação ionizante atua nos constituintes desses materiais, assim como a caracterização dos aspectos físicos e químicos, colabora para estender e popularizar a utilização da radiação ionizante para preservação de bens culturais e contribui para o estabelecimento de estratégias mais adequadas e de protocolos para o tratamento dos acervos iconográficos e a consequente preservação da memória.



### 3.5 Projetos de Cooperação Relacionados

Este trabalho encontra-se inserido nos seguintes projetos de pesquisa com a participação do IPEN:

- a) projeto de pesquisa da Agência Internacional de Energia Atômica - IAEA – CRP F23032 “*Developing Radiation Treatment Methodologies and New Resin Formulations for Consolidation and Preservation of Archived Materials and Cultural Heritage Artefacts*” mediante o *Research Contract No. 18942/R0* cujo objetivo é promover a aceitação da utilização de técnicas de processamento de radiação para a conservação e consolidação de objetos de patrimônio cultural;
- b) projeto regional de cooperação técnica - IAEA RLA/0/058 – “*Uso de técnicas nucleares en apoyo a la conservación y preservación de objetos de patrimonio cultural*” cujo objetivo principal é disseminar as técnicas analíticas e as técnicas de preservação por radiação ionizante nos países de América Latina.

### 3.6 Caracterização óptica

A caracterização de materiais pelo uso da luz é a análise mais natural e inerente ao ser humano. A percepção de cores, espessura, texturas e temperatura, que confere significado a aspectos físicos dos objetos e dos fenômenos, acontece devido ao sistema óptico relacionado à visão humana. Nesse sentido, o aprimoramento e a necessidade de ampliar o conhecimento da observação e compreensão da realidade levou ao desenvolvimento de técnicas com o uso de instrumentalização especializada para estender o alcance, acuidade, precisão e sensibilidade da visão. Além disso, as técnicas de caracterização óptica permitem a determinação das características das propriedades dos materiais por meio dos fótons emitidos pelos processos atômicos. Tais técnicas utilizam fótons com energias entre 1,2 meV e 124 eV (SOARES, 2014). As vantagens das técnicas de caracterização ópticas residem no fato de serem não destrutivas, de fácil e simples aplicação, e que exigem pouco preparo da amostra. O princípio utilizado é explorar a mudança de intensidade, energia, fase, direção ou polarização da onda de luz após a interação com o objeto em estudo.

Todas as interações da radiação com a matéria envolvem a transferência de energia dos fótons incidentes para os elétrons ou o núcleo dos átomos. A intensidade e a energia dos fótons dependem da frequência utilizada que irá conduzir a diferentes transições de estados excitados entre os níveis energéticos dos átomos (elétrons ou núcleos) de acordo com a natureza dos átomos. Sendo assim, a escolha do tipo de energia do fóton de acordo com a técnica está relacionada a diferentes investigações das propriedades dos materiais. Logo, as transições eletrônicas entre níveis energéticos são investigadas na região do UV-visível. Na região do infravermelho, os fótons interagem com as vibrações e rotações das ligações moleculares para identificação dos compostos orgânicos no material.

As técnicas de caracterização óptica selecionadas para o presente estudo foram a espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier, a espectrofotometria do UV-visível e a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Especificamente a espectroscopia do UV-visível é fundamental para este trabalho pela natureza do material estudado (filmes transparentes), pois é possível realizar uma varredura em todas os comprimentos de onda relacionados às propriedades das cores.

### 3.6.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada, é uma técnica de espectroscopia vibracional que identifica os grupos funcionais orgânicos e inorgânicos nos compostos. A espectroscopia vibracional mede os diferentes tipos de vibração de ligações de uma molécula de acordo com as suas ligações. As vibrações moleculares podem ser estiramentos (*stretching*), representados por  $\nu$  e deformações ou desdobramentos (*bending*), representados por  $\delta$ .

A condição para ocorrer a absorção da radiação infravermelha é a variação do momento de dipolo da ligação ser diferente de zero, pois os modos de vibração simétricos não causam a absorção. O espectro de infravermelho pelo método de transmitância é obtido pela medida da transmissão da luz que atravessa a amostra em função do comprimento de onda.

Um espectrômetro de infravermelho fundamenta-se na interferência de radiação entre dois feixes que produzem um interferograma. Para isso, utiliza-se o interferômetro de Michelson (RODRIGUES et al., 2012), que consiste em dividir um feixe de uma fonte de radiação infravermelha em duas partes, por meio de um espelho fixo e um móvel, para recombiná-los de forma que eles interfiram entre si e considerando a diferença no caminho percorrido pelos feixes.

O modo de reflexão total atenuada (ATR) é útil para análises não destrutivas e quando as propriedades da superfície são de interesse da investigação, que é o caso dos filmes fotográficos e cinematográficos. As amostras são analisadas diretamente e sem necessidade de preparação prévia. Um cristal é utilizado para atenuar a radiação. O feixe que incide no cristal é submetido a uma reflexão interna total quando o ângulo de incidência na interface entre a amostra e o cristal for maior que o ângulo crítico, que ocorre em função dos índices de refração das duas superfícies (STUART, 2007). Assim, o feixe penetra uma fração de comprimento de onda além da superfície reflexiva e, onde acontece a absorção em contato com o cristal, o feixe perde energia. A radiação atenuada resultante é medida e plotada no espectro de FTIR-ATR.

### 3.6.2 Espectrofotometria do UV-visível (UV-vis)

A espectrofotometria do UV-visível investiga as transições eletrônicas associadas à absorção na região do espectro eletromagnético do UV (200 nm a 400 nm) e do visível (400 nm a 800 nm). O espectrofotômetro consiste numa fonte de luz UV-visível, com duas lâmpadas, uma de deutério para radiação UV e uma de tungstênio para a luz visível. A absorção de radiação UV-vis fundamenta-se nas transições eletrônicas entre os níveis energéticos dos átomos da amostra. Os elétrons das camadas de valência podem saltar a um outro orbital vazio de maior nível energético quando um fóton incidir com uma mesma energia  $E$  da diferença da energia ( $\Delta E$ ) entre o estado fundamental ( $E_0$ ) e o estado excitado ( $E_1$ ). O espectro representa a intensidade de absorção em função do comprimento de onda da radiação. Na análise qualitativa estuda-se a localização dos máximos de energia de um espectro para que se possa identificar e diferenciar uns elementos dos outros. Para uma análise quantitativa a intensidade de absorção de cada elemento será maior quanto maior for sua concentração.

A absorção da luz pelos materiais poliméricos na região do UV-visível envolve a transição dos elétrons em  $\sigma$ ,  $\pi$  e n-orbitais do estado fundamental para os níveis mais altos de energia (EYSSA et al., 2016). O posicionamento do pico de absorção pode ser atribuído ao tipo de ligação existente nas moléculas do material de estudo. A relevância desta técnica reside na importância do estudo da correlação entre a dose absorvida de radiação e as propriedades ópticas dos filmes transparentes poliméricos.

### 3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A microscopia eletrônica possibilita a observação de microestruturas, por meio de elétrons acelerados, que não poderiam ser observadas por um microscópio tradicional óptico. As vantagens da utilização de um microscópio eletrônica de varredura estão na capacidade de ampliação, que pode chegar até um aumento de 300.000 vezes, e a reprodução de imagens em três dimensões. Esta técnica pode fornecer rapidamente informações da morfologia e identificação dos elementos químicos da amostra (DEDAVID et al., 2007). O bombardeio pelo feixe de elétrons nas amostras produz elétrons retro-espalhados que formarão as imagens. A micrografia produzida irá apresentar uma imagem topográfica e com contrastes de luminosidade que estão relacionados ao número atômico ( $Z$ ) dos elementos, sendo as áreas mais claras correspondentes a elementos de maior  $Z$  e as áreas mais escuras a elementos de menor  $Z$ . O acoplamento do sistema de EDS ao FEG-SEM emite raios-X característicos para se obter espectros de identificação dos compostos da amostra analisada.

### 3.7 Análises térmicas

#### 3.7.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é a técnica em que a massa de uma amostra é registrada, em função da temperatura ou do tempo, à medida que ocorre o aquecimento e o resfriamento da amostra. As curvas obtidas são relacionadas a processos de transições estruturais e de degradação térmica dos materiais, por isso são nomeadas de curvas de decomposição térmica ou termogramas (ARTIOLI, 2010). Além disso, os termogramas fornecem informações quanto às temperaturas de início, pico e fim da variação de massa; as quantidades e identificações de etapas de reações. O objetivo da aplicação da termogravimetria foi avaliar os efeitos da radiação ionizante no processo de degradação e a variação da massa por meio dos termogramas.

#### 3.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica em que a diferença de entalpia ( $\Delta H$ ) fornecida à substância é medida em função de um controle programado da temperatura (ARTIOLI, 2010). O DSC fornece dados qualitativos dos processos entálpicos, tais como: mudanças dos estados físicos, transições de fase, reações de decomposição, oxi-redução e a temperaturas de fusão, transição vítrea e cristalização. Sabe-se que a radiação ionizante induz a alterações na estrutura física dos polímeros, como a cristalização e a diminuição da fase amorfa. Portanto, as curvas de DSC são úteis para verificar mudanças nos limiares das temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização, de acordo com a dose absorvida. Esta técnica permite determinar o grau de cristalinidade e reticulação do polímero, ou seja, verificar a sua variação em função da dose aplicada pela radiação ionizante.

## 4 METODOLOGIA

Como parte dos métodos de desenvolvimento dessa pesquisa, as escolhas de todas as intervenções, desde o processamento por radiação ionizante, seguiram parâmetros ligados à ética na conservação e restauração<sup>15</sup> do patrimônio cultural, que respeita o valor e o significado dos bens culturais, bem como a integridade física dos materiais. Dessa forma, optou-se por uma metodologia voltada à realidade da preservação e conservação do objeto, incluindo o estudo da materialidade em seu contexto histórico-cultural, e que tem como princípios a prevenção contra o avanço da deterioração, a integridade original do material e viabilizar o acesso à cultura para gerações presentes e futuras.

### 4.1 Seleção do material





As amostras foram selecionadas de coleções iconográficas das bibliotecas da Escola de Comunicação e Artes (ECA) e Faculdade de Arquitetura e Urbanismo (FAU), ambas da Universidade de São Paulo (USP), visando a representatividade dos tipos mais comuns de filmes encontrados nesses acervos (Quadro 4.1). Por serem materiais de descarte ou cópias, foi possível realizar análises destrutivas. A seguir são listados os tipos selecionados para a pesquisa.

- a) N1 - Negativo fotográfico preto e branco, de 35mm, da fabricante Kodak.
- b) N2 – Negativo fotográfico preto e branco, grande formato (170x125mm), da fabricante Kodak.
- c) F1 - Filme cinematográfico preto e branco, de 16mm, da fabricante Kodak.
- d) F2 – Filme cinematográfico colorido, de 16mm, da fabricante Kodak.

---

<sup>15</sup> As normas e os princípios para orientação às boas práticas da profissão podem ser consultadas na publicação da Associação Brasileira de Encadernação e Restauro (ABER), página eletrônica, [http://aber.org.br/img/codigo\\_de\\_etica\\_2013.pdf](http://aber.org.br/img/codigo_de_etica_2013.pdf). *Código de Ética do Conservador-Restaurador*, 2013.

Quadro 4. 1 - Imagens fotográficas das amostras selecionadas para o estudo.

Nome da amostra	Imagem da amostra
N1	
N2	
F1	
F2	

Fonte: autora da dissertação.

Devido ao estado de deterioração das amostras, com perdas físicas do suporte, encurvamento, formação de cavidades, exsudação de aditivos plastificantes e forte odor, foi necessário realizar o aplanamento com pesos e na prensa. Para cada negativo fotográfico e filme cinematográfico preparou-se amostras recortadas no tamanho aproximado de 3,5 cm x 1,0 cm para encaixe nos porta-amostras dos equipamentos de análise.

#### 4.2 Aplicação da radiação ionizante ou irradiação

As amostras selecionadas foram expostas a dois tipos de radiação ionizante: raios gama e feixe de elétrons. Os processamentos por radiação ionizante foram realizados no Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 e no Acelerador de Elétrons, ambos do Centro de Tecnologia das Radiações – CTR/IPEN-CNEN/SP. Como visto, cada uma destas formas de radiação tem suas propriedades particulares e apresentam algumas vantagens quando

comparadas entre si. Em termos gerais, a radiação gama possui alto poder de penetração e baixa taxa de dose (5 a 6 kGy.h<sup>-1</sup>) e o feixe de elétrons apresenta baixo poder de penetração e alta taxa de dose (600 a 800 kGy.h<sup>-1</sup>).

As amostras foram irradiadas nas doses de 2, 6, 10, 15, 25, 50, 100 e 200 kGy com a intenção de verificar os possíveis efeitos secundários da radiação ionizante nos filmes. A taxa de dose para o irradiador foi de 5 a 6 kGy.h<sup>-1</sup>. No acelerador de elétrons a taxa foi de 500 kGy.h<sup>-1</sup>.

#### 4.2.1 Estudo da dose de radiação absorvida

As amostras dos filmes foram expostas a doses de radiação gama e de feixe de elétrons, entre 2 kGy e 200 kGy, e foram utilizados dosímetros de polimetilmetacrilato (PMMA) da Harwell (Amber e Red) as leituras feitas em espectrofotômetro *Thermo Scientific Genesys 20* para garantir a medida da dose aplicada. O objetivo dos experimentos foi determinar os limites máximos em que o material pode ser exposto sem provocar mudanças estruturais e, assim, possibilitar recomendações das dimensões das caixas de embalagens onde este tipo de material pode ser acondicionado.

#### 4.2.2 Elaboração de protocolos para irradiação de acervos

Adicionalmente, protocolos de preparação para irradiação acervos de filmes fotográficos e cinematográficos seguiram-se indicados considerando os tipos de contaminantes (fungos e bactérias), a forma de acondicionamento adequada, a identificação, os cuidados e a higienização após o tratamento dos materiais com a irradiação.



#### **4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)**

Para a caracterização da composição das amostras de negativos fotográficos e filmes cinematográficos, foi utilizado o espectrômetro *Thermo Scientific Nicolet FTIR-ATR 6700* e os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  de comprimento de onda.

#### **4.4 Espectrofotometria do UV-visível (UV-vis)**

Os espectros de absorção foram obtidos pelo equipamento *Thermo Scientific Genesys 20*, modelo espectrofotômetro de UV-visível e com varredura no comprimento de onda de 325 nm a 1100 nm. Os valores medidos de absorbância (A) foram normalizados pela espessura (e) das amostras para se obter a absorbância específica (Ae), dados pela equação (5).

$$Ae = \frac{A}{e} \quad (5)$$

As espessuras das amostras foram medidas três vezes com um micrômetro digital *Mitutoyo*, código 156-101, fabricado no México, e foram calculadas as médias dos valores para cada amostra.

#### **4.5 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS)**

A técnica foi utilizada para analisar e caracterizar as amostras não-irradiadas (0 kGy) e as amostras irradiadas com a dose efetiva de desinfecção (10 kGy). As imagens de topografia superficial e as análises elementares das amostras foram realizadas no microscópio eletrônico *Jeol JSM-6701F*, com emissão de campo a 1 kV e 6 kV e acoplado com o detector *Thermo EDS*. As micrografias foram obtidas diretamente das amostras dos filmes e utilizou-se a voltagem de aceleração de 1 kV. Para as análises dos espectros de EDS utilizou-se a voltagem de 6 kV. As amostras precisaram ser recobertas com carbono para gerar condutividade da corrente elétrica e possibilitar a obtenção das imagens do filme polimérico. A partir dos espectros de EDS realizou-se a análise semi-quantitativa dos

elementos com análises gerais da amostra e de pontos específicos selecionados das micrografias para identificação da composição dos filmes.

#### 4.6 Termogravimetria (TG)

Os termogramas para caracterização térmica foram obtidos no equipamento *Mettler-Toledo* SDTA/851e, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de  $\text{N}_2$  ( $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Para a análise dos resultados, relacionaram-se termogramas de TG, curvas de decomposição térmica em função da massa, e de DTG, derivadas das variações de massa (dm) em função da temperatura (dT).

#### 4.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A caracterização por DSC foi realizada em um equipamento *Mettler-Toledo* DSC822e de fluxo de calor. As amostras dos filmes, de aproximadamente 5 mg, foram então submetidas ao aquecimento com velocidade de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ . O aparelho foi aferido com índio, de ponto de fusão de  $156^{\circ}\text{C}$ , e entalpia de fusão de  $24,75\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Foram determinadas as temperaturas de fusão ( $T_f$ ) de todas as amostras. O grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), para verificar os efeitos da radiação ionizante, foi calculado pela equação subsequente.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\% \quad (6)$$

Sendo,  $\Delta H_f$  a entalpia de fusão da amostra e  $\Delta H_f^0$  a entalpia do polímero 100% cristalino.

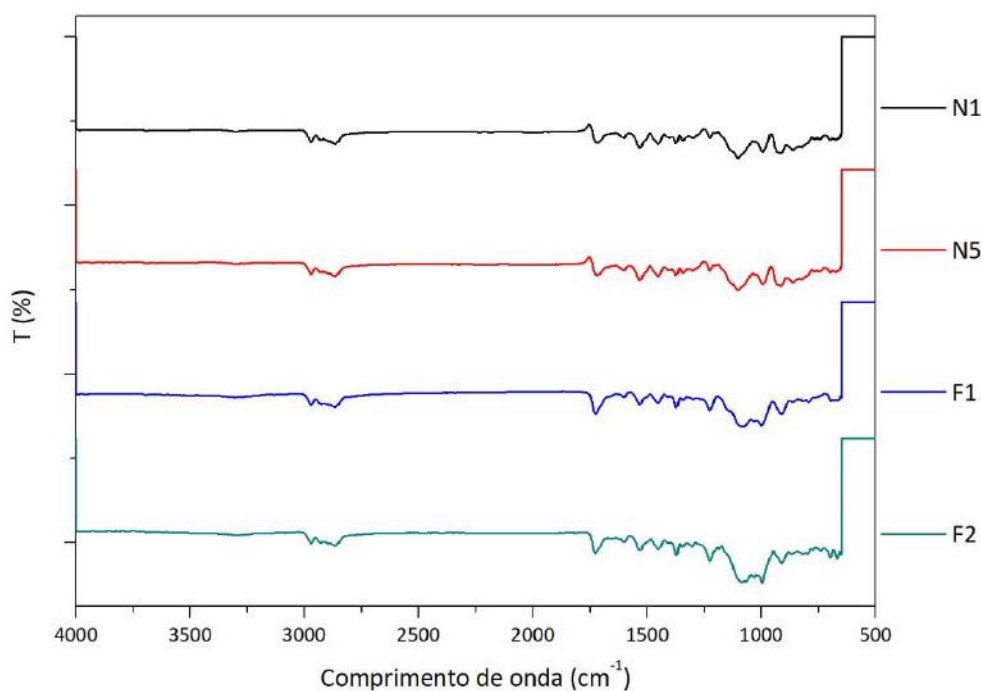
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das amostras de filmes fotográficos e cinematográficos

#### 5.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

A caracterização pela técnica de FTIR-ATR tem como princípio identificar os grupos funcionais dos compostos. A partir da identificação é possível atribuir quais substâncias compõem o material. Os espectros obtidos das amostras dos filmes fotográficos e cinematográficos revelaram picos coincidentes do triacetato de celulose (TAC), gelatina e do trifenílfosfato (TFF) (Figura 5.1).

Figura 5. 1 - Espectros de FTIR para as amostras N1, N2, F1 e F2 não-irradiadas



Fonte: autora da dissertação.

Os picos concentraram-se nas regiões do estiramento da ligação C-H, entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ , dupla ligação de carbono, entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , e na região da impressão digital, que inclui a banda de amida (N-H) e de deformação da ligação C-H, entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ . A região do estiramento da ligação C-H apresentou dois picos proeminentes a aproximadamente  $2969\text{ cm}^{-1}$  (vibração do estiramento assimétrico do  $\text{CH}_3$ )

e a  $2865\text{ cm}^{-1}$  (vibração do estiramento assimétrico do  $\text{CH}_2$ ). A região do grupo funcional da carbonila  $\text{C}=\text{O}$  apresentou um pico a aproximadamente  $1726\text{ cm}^{-1}$ . Um pico a cerca de  $1531\text{ cm}^{-1}$  acentuou-se na banda da amida II. A região de deformação do C-H apresentou um pico a aproximadamente  $1373\text{ cm}^{-1}$ . E a região da impressão digital apresentou picos intensos entre  $1074\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . No Quadro 5.1, são descritas as posições dos picos principais e as prováveis atribuições para os espectros.

Quadro 5. 1- Frequências de absorção FTIR e caracterização das amostras.

COMPRIMENTO DE ONDA ( $\text{CM}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL	ATRIBUIÇÃO	ORIGEM
2969	Alcenos	Estiramento assimétrico $\text{CH}_2$	TAC
2865	Alcenos	Estiramento assimétrico $\text{CH}_2$	Gelatina
1726	Aldeídos	$\text{C}=\text{O}$	TAC
1598	Amida	Deformação $\text{NH}_2$	Gelatina
1531	Amida II	Deformação N-H	Gelatina
1452	Aldeídos	Deformação $\text{CH}_2$	TAC
1373	Alcenos	Deformação $\text{CH}_2$	TAC
1224	Ácido carboxílico	O-C	Gelatina, TAC
1074	Álcoois & Fenóis	C-O	Gelatina, TAC, TFF
998	Fósforo	Ésteres P-OR	TFF
910	Fósforo	Ésteres P-OR	TFF
759	Amida II	Deformação N-H	Gelatina
655	Cloretos de ácidos	Estiramento C-Cl	TAC

Fonte: autora da dissertação.

O triacetato de celulose caracteriza-se no espectro de FTIR pela forte ligação de estiramento de  $\text{C}=\text{O}$  próximo de  $1730\text{ cm}^{-1}$  (STUART, 1983; DERRICK et al., 1999). O processo de desacetilação do triacetato de celulose em estado de degradação, que é caso das amostras do estudo, faz aumentar a intensidade da banda de estiramento da ligação OH, próximo de  $3330\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, ocorre uma diminuição da intensidade da banda do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), a  $1726\text{ cm}^{-1}$ , e o deslocamento do pico para valores menores. Outros picos relacionados ao triacetato de celulose nos espectros obtidos são 2969, 1452, 1373, 1224, 1074 e  $655\text{ cm}^{-1}$  (COELHO, 2015). A gelatina, que é o meio ligante da emulsão fotográfica, é uma proteína de origem animal e nos espectros de FTIR é identificada nas bandas correspondentes às amidas I, II e III ( $1598, 1531, 759\text{ cm}^{-1}$ ) e outros picos a 2865, 1224 e  $1074\text{ cm}^{-1}$  (CHRISTENSEN, 2007; COELHO, 2015). O trifenilfosfato, um aditivo

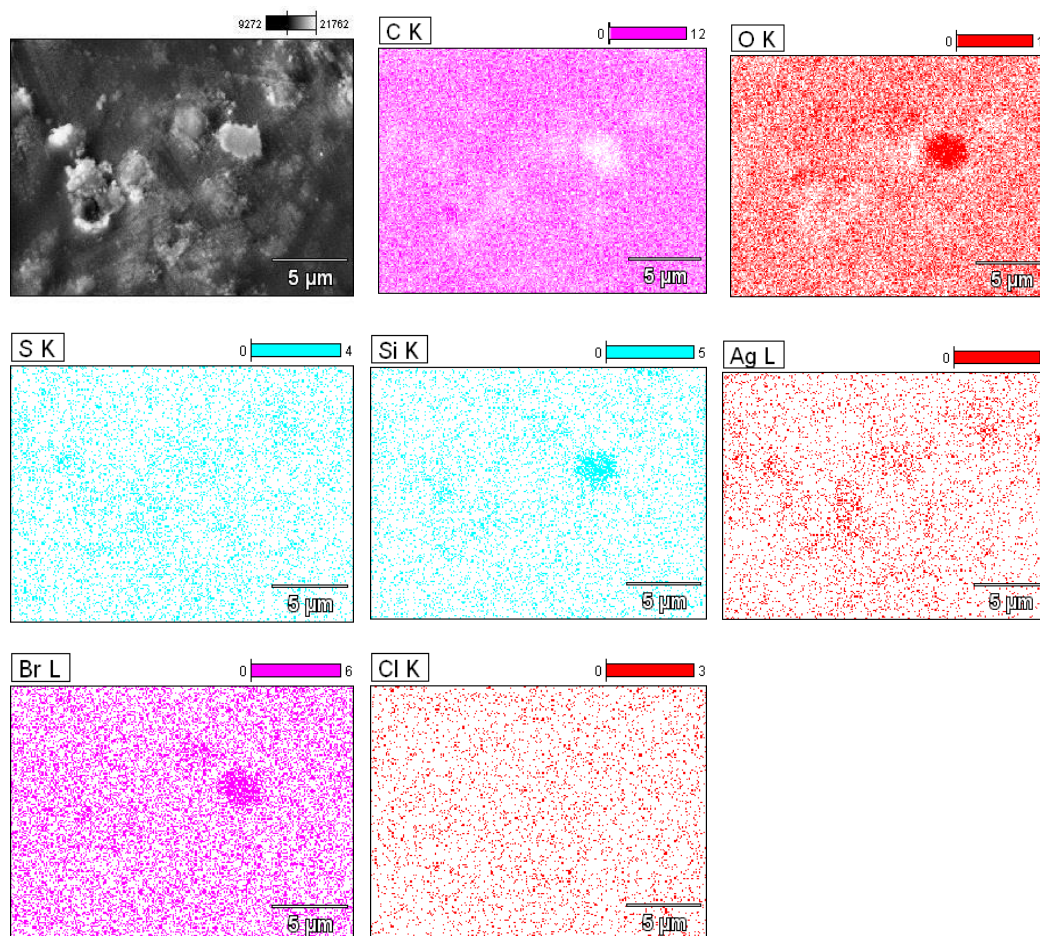
plastificante comumente encontrado nos filmes de triacetato de celulose (HORVATH, 1987; ALLEN et al., 1988; RICHARDSON et al., 2014), é representado nos picos de 1074, 998 e 910  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.1.2 Análises de microscopia FEGSEM-EDS

A análise por FEGSEM-EDS é a combinação das imagens de microscopia eletrônica de varredura com a espectroscopia de raios-X para a caracterização dos compostos elementares dos filmes não-irradiados.

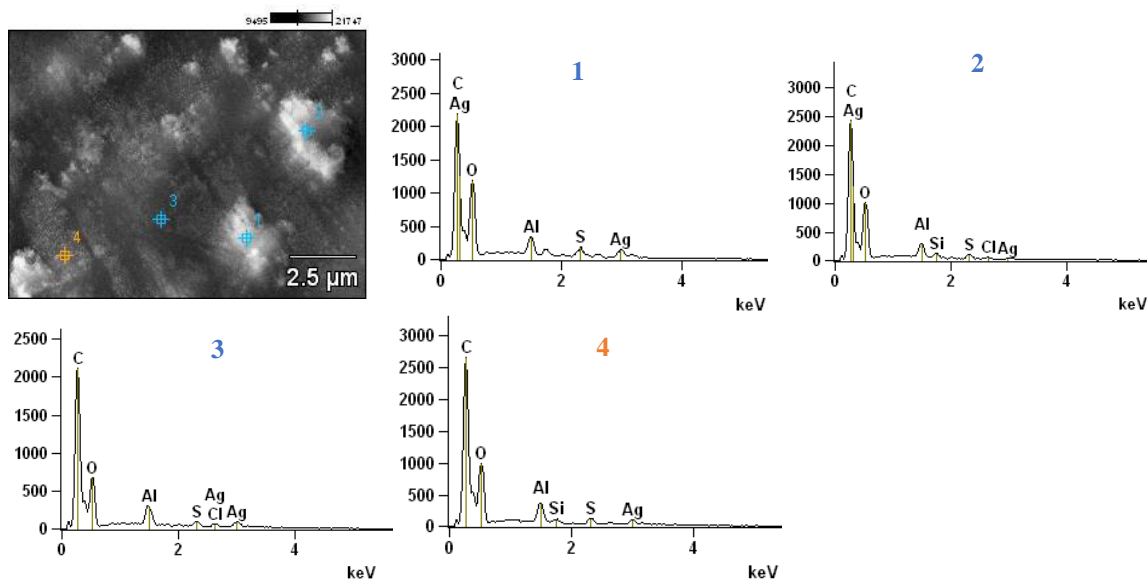
Na Figura 5.2, é mostrado o mapeamento de distribuição dos diferentes elementos que compõem a amostra de negativo fotográfico N1. Na Figura 5.3 são mostrados os espectros das análises pontuais realizados em diferentes regiões da amostra.

Figura 5. 2 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra N1 não-irradiada.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 3 – Análise individual semi-quantitativa de 4 (quatro) pontos de FEGSEM-EDS para a amostra N1 não-irradiada.



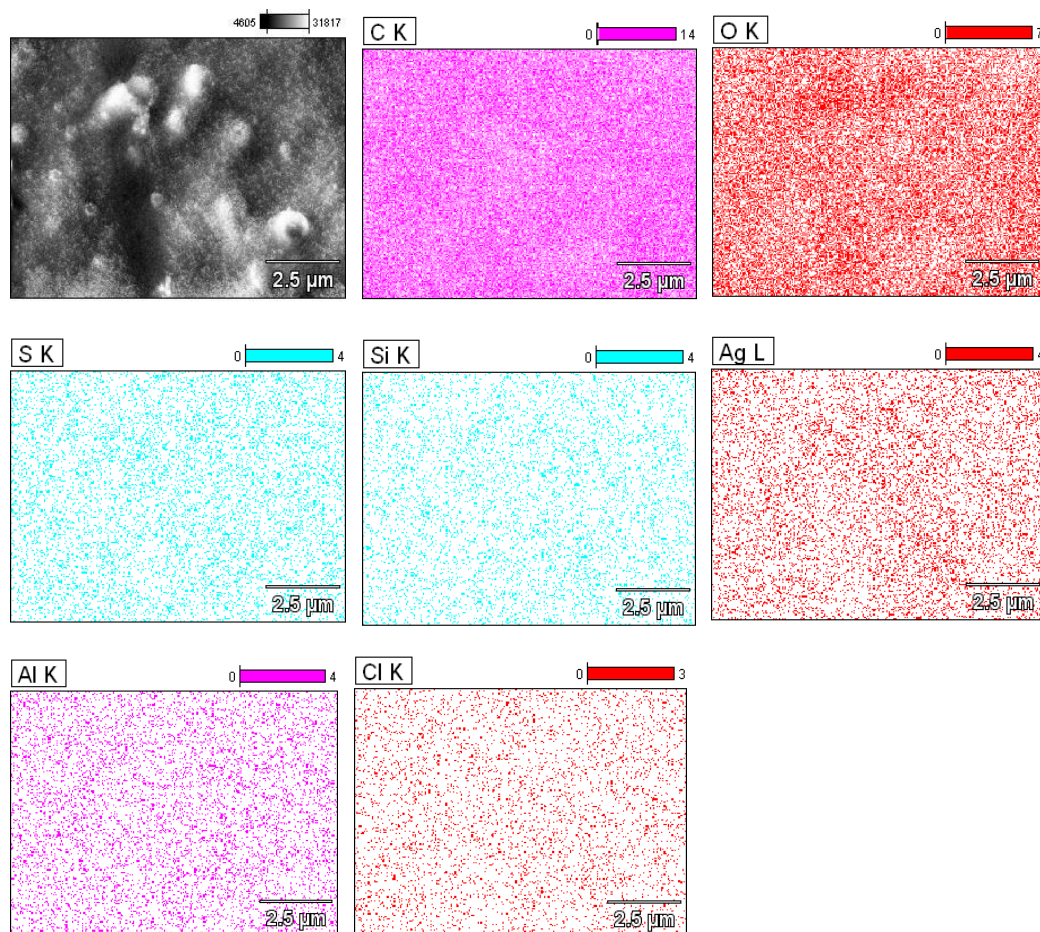
Fonte: autora da dissertação.

Os resultados demonstraram que o carbono e o oxigênio são os elementos majoritários na composição das amostras. Isto deve-se, principalmente, aos compostos orgânicos dos materiais dos filmes, como o triacetato de celulose e a gelatina. Por outro lado, durante a preparação para as análises no microscópio, as amostras foram revestidas com carbono para se obter a condutividade elétrica, o que explicaria os picos acentuados de carbono no mapeamento e no espectro de EDS. A prata, como elemento formador da imagem, está presente de forma distribuída no mapeamento e em todas as análises pontuais há um pico associado a este elemento. O bromo e o cloro identificados no mapeamento podem ser atribuídos a alguns dos haletos da prata, o brometo de prata e o cloreto de prata, presentes na emulsão dos filmes fotográficos e cinematográficos (NEBLETTE, 1958). O bromo e o cloro também são elementos presentes em aditivos retardadores de chama. Para isso, um composto com átomos de bromo ou cloro é adicionado ao plastificante com a função de evitar a combustão dos filmes (BERGMAN et al., 2012). A presença de enxofre, no mapeamento e nos espectros, pode estar associada ao sensibilizante sulfito de prata adicionado nas emulsões fotográficas e cinematográficas (NEBLETTE, 1958). O alumínio presente nos espectros das análises pontuais pode ser justificado pelo material do suporte do porta-amostras do equipamento ou de algum aditivo com alumínio na composição. Do mesmo modo que o bromo e o cloro, o alumínio pode ser incluído em alguns retardadores de chama (HULL et al., 2011). O silício identificado no mapeamento e em alguns pontos da

micrografia possivelmente é atribuído a silicatos utilizados na composição da gelatina ou um contaminante externo. Uma hipótese seria a sílica gel, o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), um produto comumente utilizado para controle da umidade relativa do ar em acervos culturais, ou até mesmo a poeira do ambiente.

Na Figura 5.4, é exibido o mapeamento elementar da amostra de negativo fotográfico N2. O mapeamento demonstrou elementos comuns à amostra N1, o carbono e oxigênio dos compostos orgânicos, a prata como elemento fotossensível, o cloro do retardador de chama ou do haleto da prata, o enxofre do sensibilizante e o silício como elemento da gelatina ou contaminante externo.

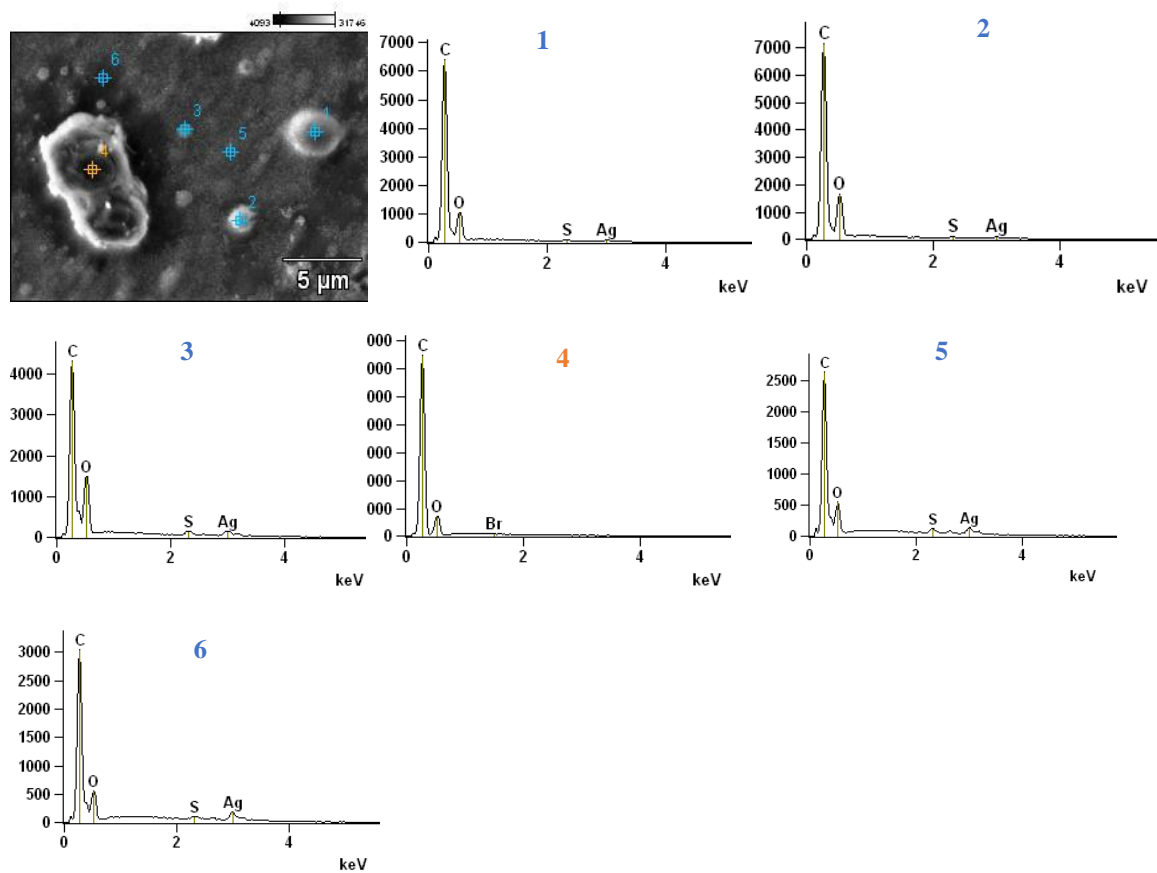
Figura 5. 4 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra N2 não-irradiada.



Fonte: autora da dissertação.

Os espectros de EDS da amostra N2 (Figura 5.5) das análises pontuais revelou picos de carbono, oxigênio, enxofre e prata, identificados no mapeamento. O pico do elemento bromo no espectro do ponto 4, indicou a presença do haleto brometo de prata.

Figura 5. 5 - Análise individual semi-quantitativa de 6 (seis) pontos de FEGSEM-EDS para amostra N2 não-irradiada.

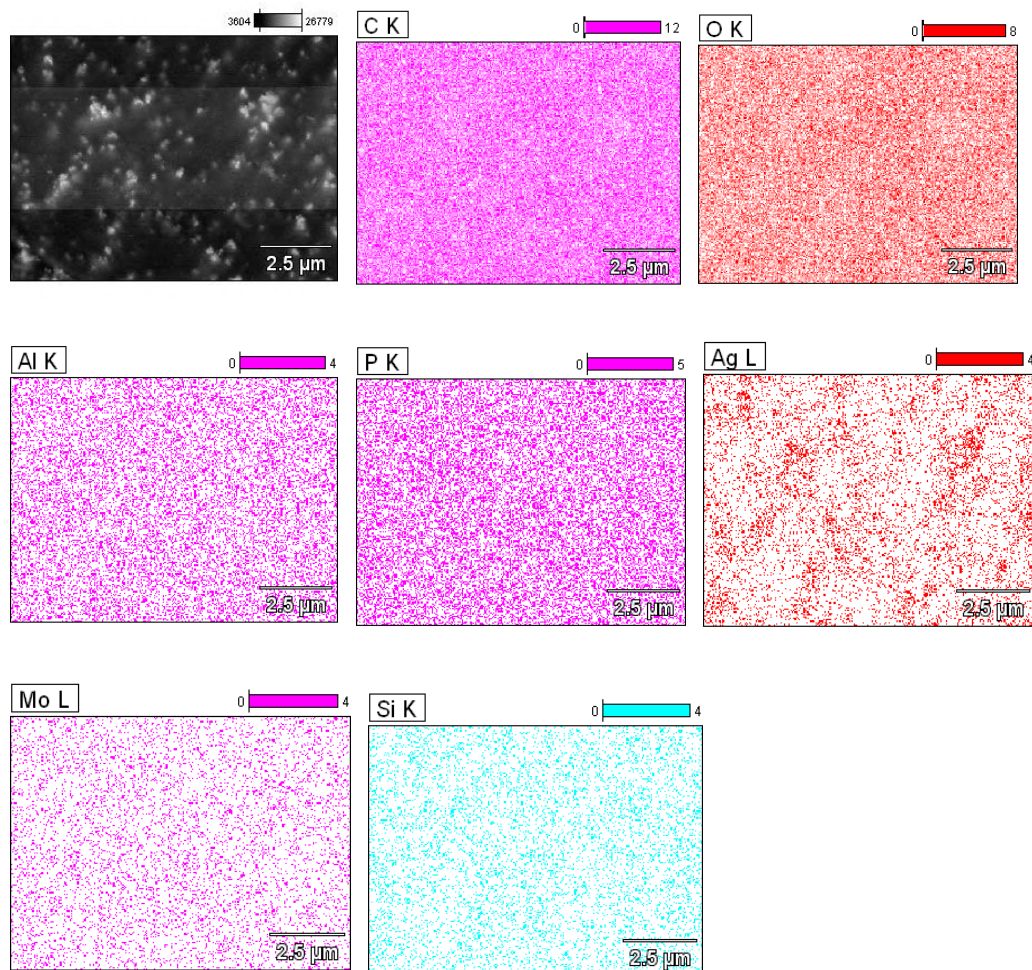


Fonte: autora da dissertação.



Na Figura 5.6, são mostradas as análises da amostra do filme cinematográfico F1, com o mapeamento dos elementos constituintes. No mapeamento elementar da amostra de filme cinematográfico F1, as diferenças em relação às amostras N1 e N2 foram a presença do fósforo e do molibdênio. O fósforo é utilizado na composição do plastificante trifenilfosfato e nos compostos retardadores de chama. Compostos de fósforo, como os fosfatos, foram utilizados na fabricação da gelatina dos filmes (GLAFKIDÈS, 1967). No caso do molibdênio, houve registros que também foi utilizado em emulsões fotográficas de molibdato de prata (NEBLETTE, 1958), o que justificaria a sua presença na emulsão cinematográfica.

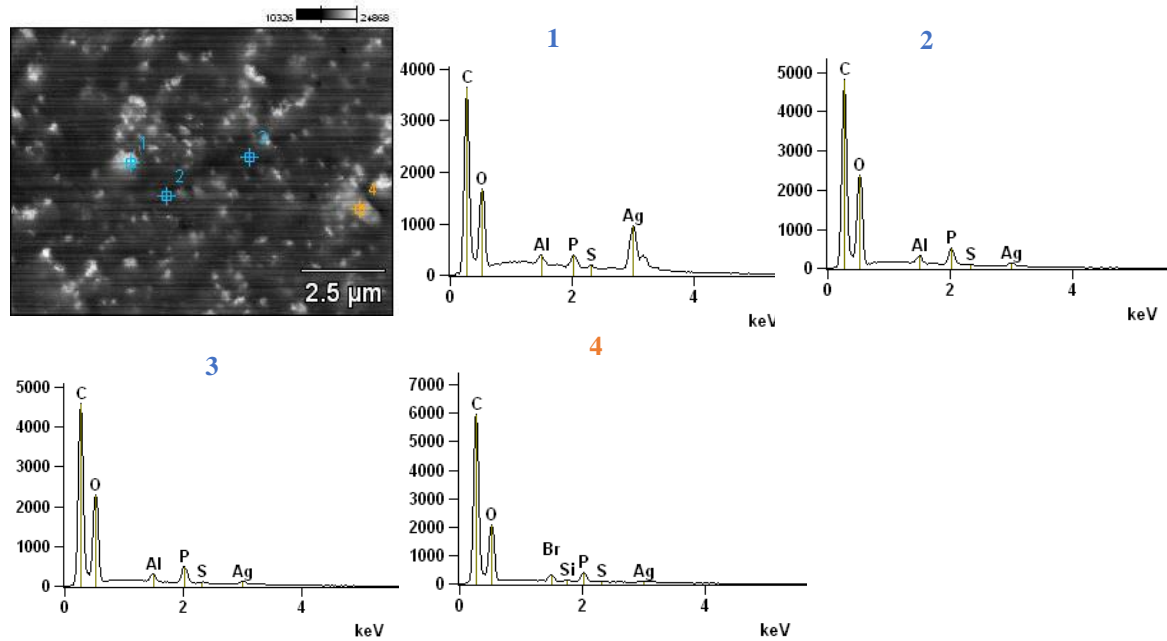
Figura 5. 6 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra F1 não-irradiada



Fonte: autora da dissertação.

As análises pontuais da amostra F1 (Figura 5.7) confirmaram os elementos identificados no mapeamento, com os picos de fósforo, alumínio, silício, enxofre, prata, bromo, carbono e oxigênio.

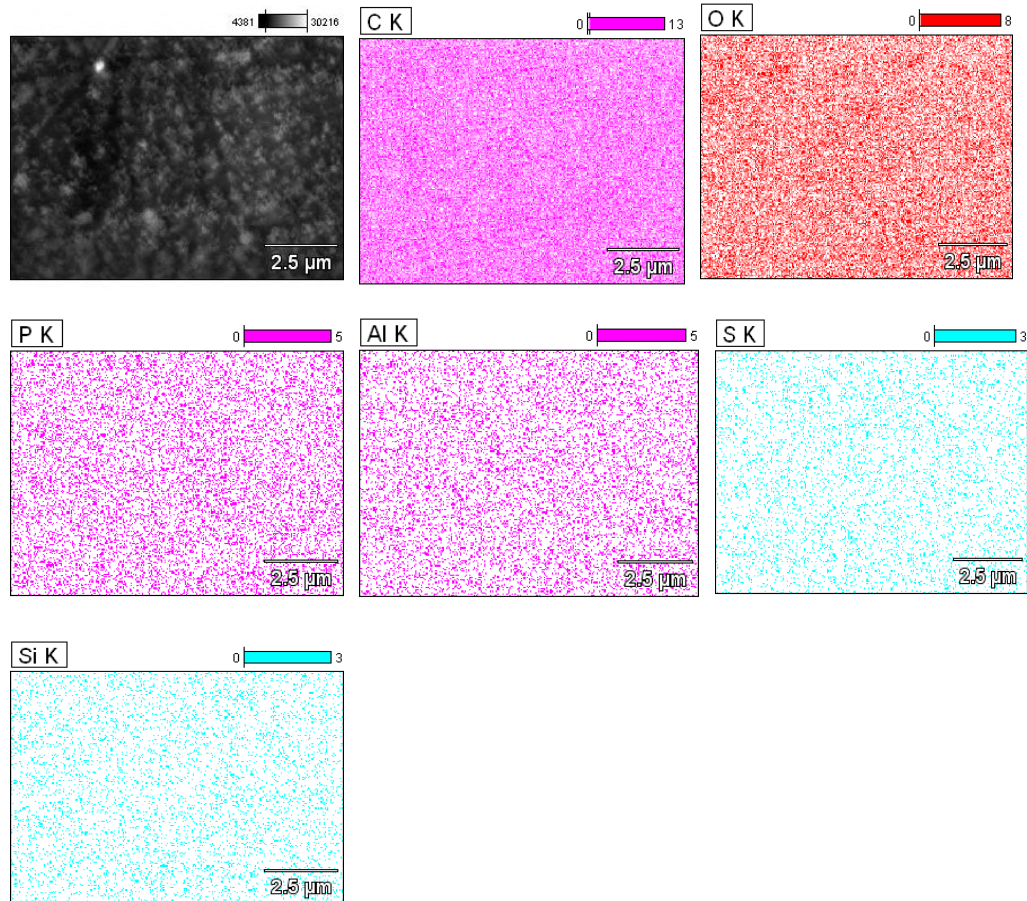
Figura 5.7 - Análise individual semi-quantitativa de 4 (quatro) pontos de FEGSEM-EDS para amostra F1 não-irradiada.



Fonte: autora da dissertação.

Na Figura 5.8, é mostrado o mapeamento da amostra do filme cinematográfico F2. Nos resultados foram identificados elementos comuns à amostra F1, carbono, oxigênio, fósforo, alumínio, enxofre e silício.

Figura 5. 8 - Mapeamento FEGSEM-EDS da análise de distribuição de elementos da amostra F2 não-irradiada

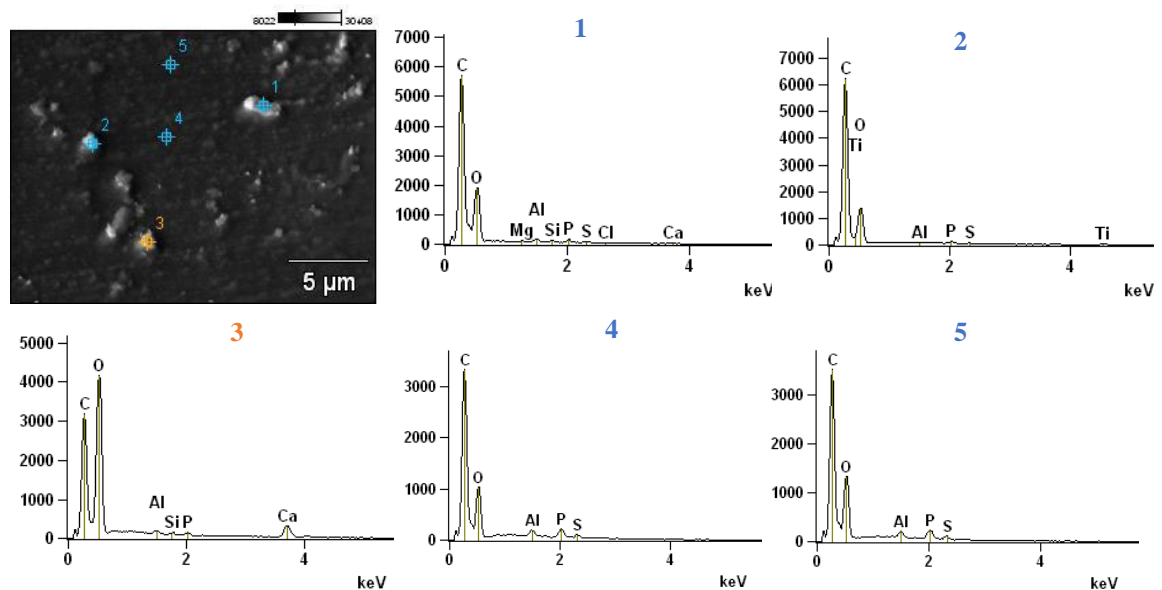


Fonte: autora da dissertação.

Na análise de pontos específicos da amostra F2 (Figura 5.9), revelou-se elementos como o carbono, oxigênio, alumínio, fósforo, enxofre, silício, cloro, magnésio, cálcio e titânio. A presença de picos de magnésio e titânio pode ser justificada pela fita magnética para gravação do som do filme (CORBETT, 1968). O cálcio e o magnésio também são utilizados em aditivos retardadores de chama (HULL et al., 2011) e podem estar associados aos compostos minerais que constituíam a gelatina utilizada nas emulsões fotográficas e cinematográficas<sup>16</sup>.

Dado que a amostra F2 trata-se de uma emulsão a cores, a prata não foi constatada nas análises. No caso, a prata, após a sensibilização, é eliminada na etapa de lavagem do processo de revelação.

Figura 5.9 - Análise individual semi-quantitativa de 4 (quatro) pontos de FEGSEM-EDS para amostra F2 não-irradiada.



Fonte: autora da dissertação.

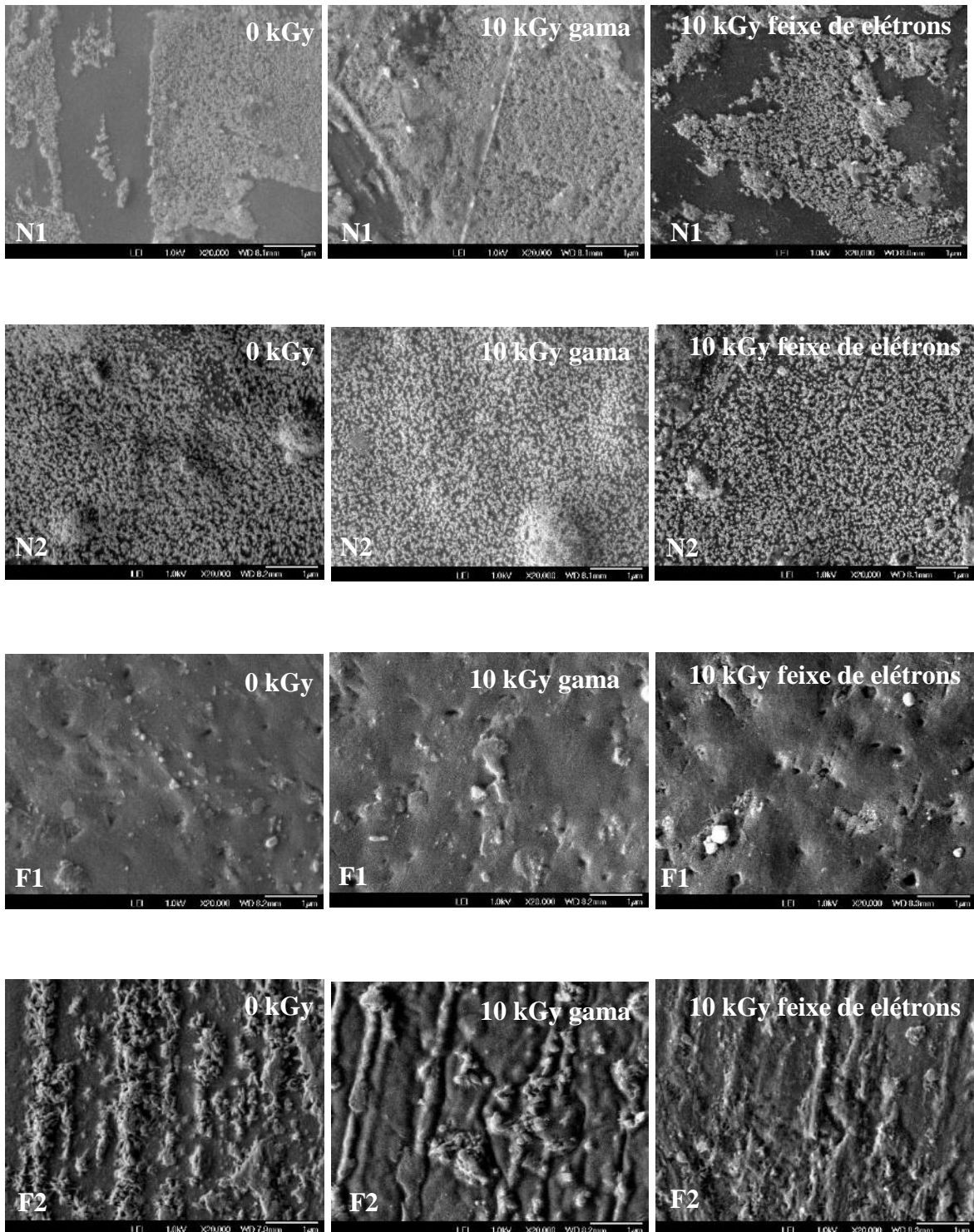
<sup>16</sup> A gelatina das emulsões fotográficas e cinematográficas constituíam-se basicamente de 18% de ossos de origem animal, 71% de minerais (fosfato tricálcico, carbonato de cálcio, fosfato de magnésio, fluoreto de cálcio, cloreto de cálcio, silicato de cálcio e outros) e 8% de água (GLAFKIDÈS, 1967).

## **5.2 Efeitos da irradiação com raios gama e feixe de elétrons nas amostras de filmes fotográficos e cinematográficos**

### **5.2.1 Análises de microscopia FEGSEM**

As micrografias topográficas superficiais foram obtidas das amostras N1, N2, F1 e F2 não-irradiadas (0 kGy) e das amostras N1, N2, F1 e F2 irradiadas com raios gama e feixe de elétrons na dose efetiva de desinfecção (10 kGy) recomendada para materiais de base celulósica. Nenhum efeito da radiação gama e com feixe de elétrons na estrutura das amostras pôde ser observado nas imagens dos filmes (Figura 5.10). Verificou-se a presença de marcas e partículas devidos à abrasão, resíduos de desgaste e partículas de sujidade, todas relacionadas ao estado avançado de deterioração das amostras e não são associadas às irradiações. Sendo assim, as micrografias das amostras indicaram que os filmes de triacetato de celulose podem ser tratados com a dose absorvida de 10 kGy para erradicar a contaminação por fungos.

Figura 5. 10 - Micrografias FEGSEM das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas (10 kGy) com raios gama e feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

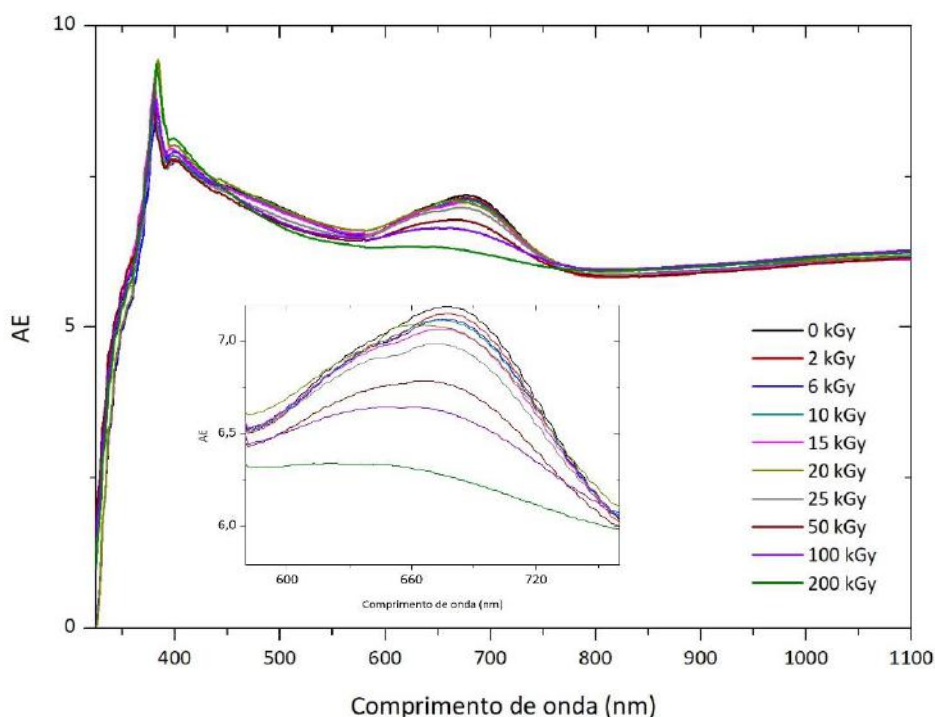
## 5.2.2 Análises de espectrofotometria de UV-visível (UV-vis)

A técnica de espectrofotometria de UV-visível tem sido frequentemente aplicada para o patrimônio cultural, pois permite análises das cores e a quantificação de efeitos visíveis relacionados à produção, uso e degradação dos materiais (ARTIOLI, 2010). No caso de materiais irradiados, há a probabilidade de ocorrer mudanças na absorção devido à excitação produzida pelos fótons da radiação de acordo com a dose absorvida. Por esta razão, e por se tratar de amostras que apresentam transparência à luz, elegeu-se a espectrofotometria de UV-vis para delimitação da dose efetiva para desinfecção e garantia de ausência de efeitos secundários nas propriedades dos materiais tratados.

### 5.2.2.1 Espectros de UV-vis das amostras irradiadas com raios gama

Os espectros da amostra N1 (Figura 5.11), na varredura de 325 nm a 1100 nm, revelaram um pico acentuado por volta 380 nm, devido à excitação eletrônica dos cromóforos carbonílicos (C=O) (RAI et al., 2016). Uma segunda banda de absorção foi registrada, de 600 nm a 750 nm, possivelmente referente ao grupo cromóforo nitroso.

Figura 5. 11 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy.

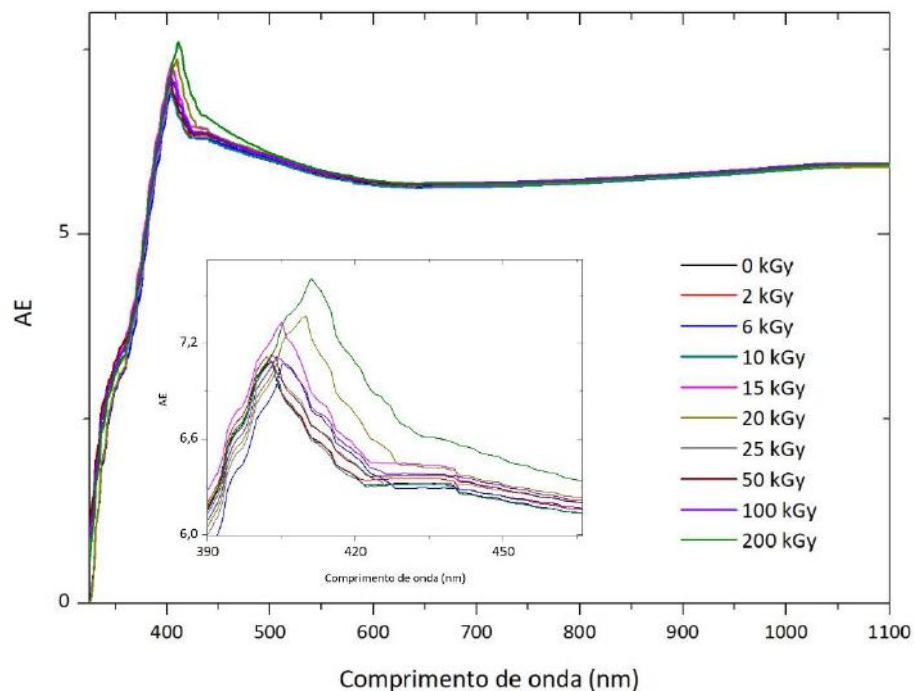


Fonte: autora da dissertação.

O detalhe ampliado na região de 500 nm a 800 nm, no caso da amostra N1, possibilitou verificar as mudanças ocorridas na absorção de acordo com as doses de radiação gama recebidas. Notou-se uma diminuição da intensidade de absorbância a partir da dose de 25 kGy e que se acentuou nas doses de 50 kGy, 100 kGy e 200 kGy. Denotou-se alterações na estrutura do negativo com as doses de 50 kGy, 100 kGy e 200 kGy. Ademais, houve a descoloração da amostra por conta da dose absorvida de radiação gama e aumento dos grupos cromóforos (BINIAS, 2014), que intensificou o pico na região de 400 nm.

Os espectros da amostra de negativo fotográfico N2 (Figura 5.12) também apresentaram um aumento da intensidade de absorbância após o intervalo de 400 nm devido aos grupos cromóforos. As doses de 15 kGy, 20 kGy e 200 kGy intensificaram os picos de absorção nesta região, sendo na dose de 200 kGy a alteração mais acentuada e que representa um efeito evidente de amarelamento da amostra causado pelo efeito da interação com a radiação ionizante com o aumento dos grupos cromóforos.

Figura 5. 12 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy.

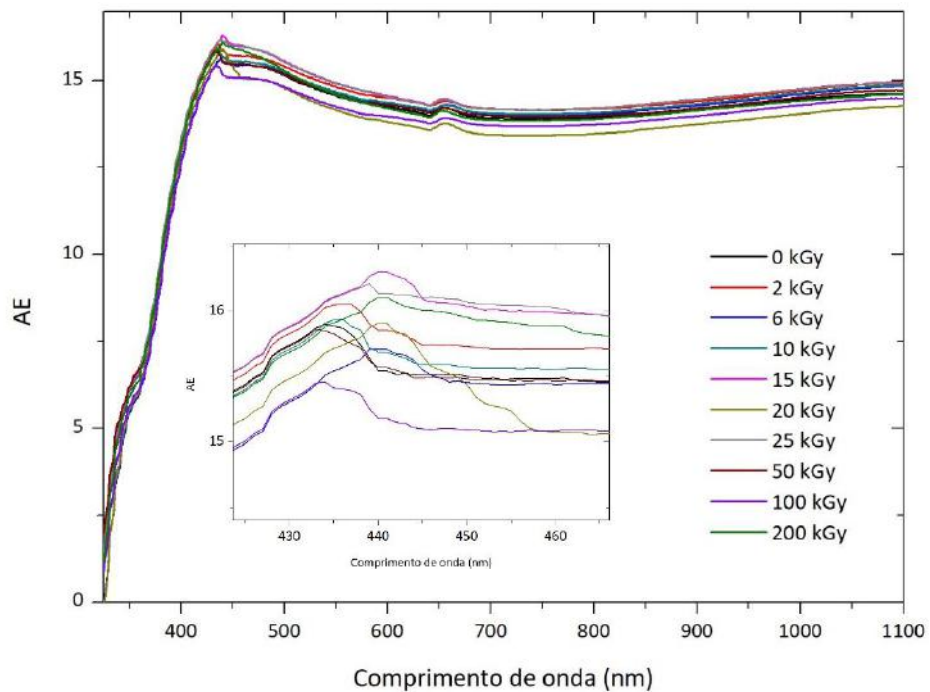


Fonte: autora da dissertação.



Os espectros de UV-visível da amostra de filme cinematográfico F1 mostraram um aumento das intensidades de absorbância após aproximadamente 450 nm e bandas de absorção ao redor de 650 nm devido a formação de polarons (DAS NEVES et al., 1998; EBRAHIM et al., 2007). No detalhe ampliado da Figura 5.14 verificou-se as variações de absorção de acordo com as doses de radiação gama. As doses de 15 kGy, 25 kGy e 200 kGy indicaram um efeito hipercrômico da absorção, enquanto que as doses de 20 kGy e 100 kGy promoveram efeito hipocrômico na intensidade de absorção.

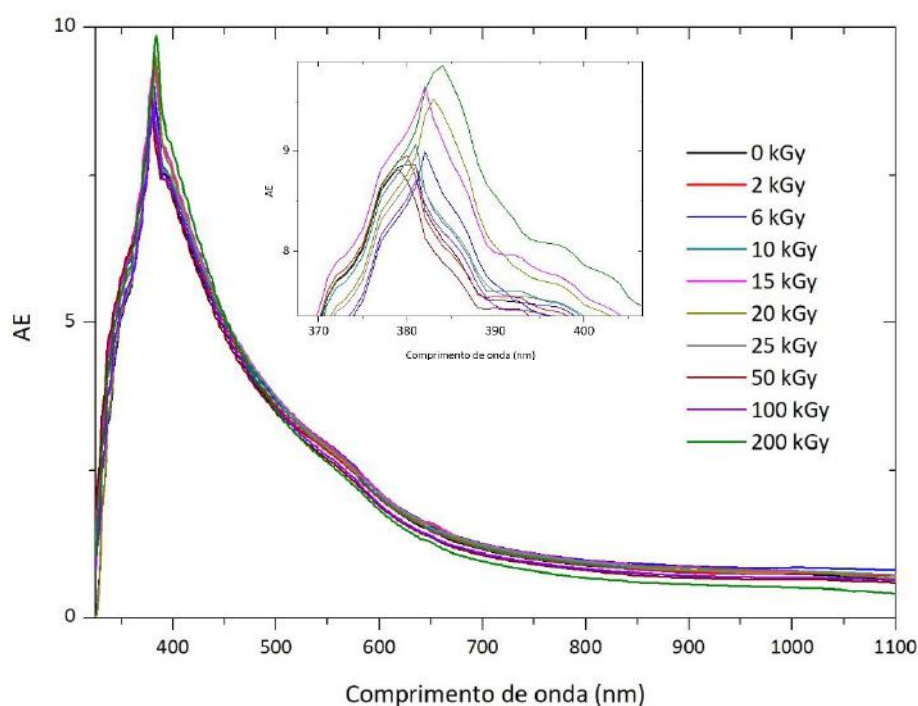
Figura 5. 13 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy.



Fonte: autora da dissertação.

Os espectros da amostra do filme cinematográfico F2, irradiados de 0 kGy a 200 kGy, revelaram picos concentrados em torno de 380 nm devido à excitação dos cromóforos carbonílicos (Figura 5.15). A doses de 15 kGy, 20 kGy e 200 kGy apresentaram efeito hipercrômico nas intensidades dos picos de absorção.

Figura 5. 14 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com raios gama nas doses de 2 kGy a 200 kGy.



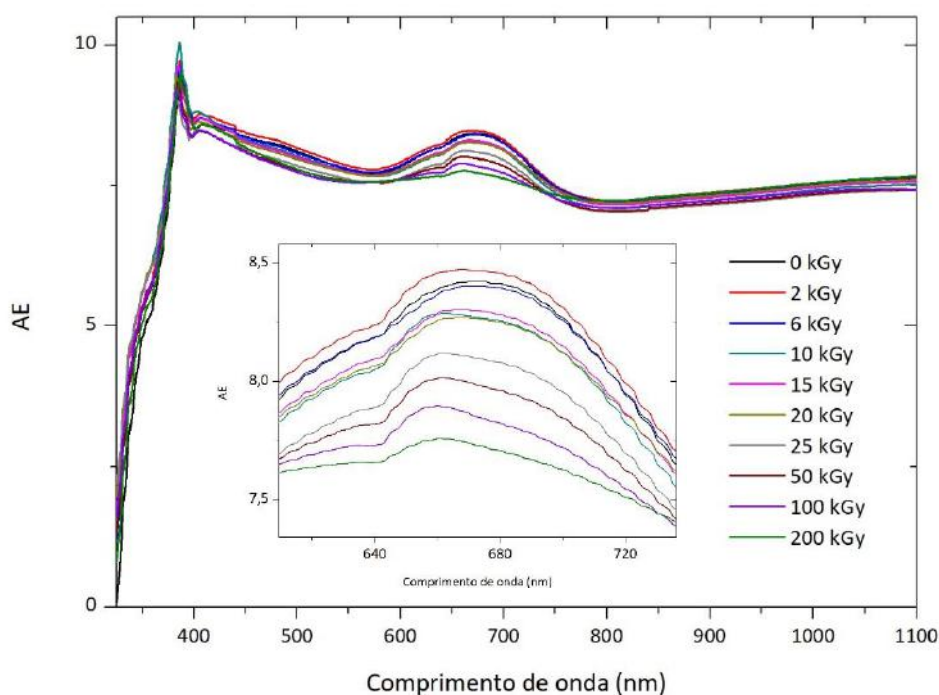
Fonte: autora da dissertação.

Diante dos espectros obtidos, observou-se que a radiação gama pode induzir modificações nos filmes fotográficos e cinematográficos com o aumento da dose absorvida de radiação. Diferentemente do estudo de MITRAN et al. (2002), que não encontrou alterações nas medições de densitometria nos testes de estabilidades de cores dos filmes cinematográficos irradiados com raios gama a 25 kGy e 50 kGy, os resultados da técnica de análise por espectrofotometria de UV-visível indicaram que a dose segura de radiação gama a ser aplicada, para tratamento de desinfecção nesses materiais, deve permanecer no limite de 10 kGy para evitar alterações nas propriedades ópticas.

### 5.2.2.2 Espectros de UV-vis das amostras irradiadas com feixe de elétrons

Os espectros de UV-visível para as amostras que foram irradiadas com feixe de elétrons são mostrados nas Figuras 5.15 a 5.18. Nos espectros da amostra de negativo N1 (Figura 5.15), o intervalo de 380 nm a 700 nm revelou bandas de absorção de intensidades variadas, sendo por volta de 380 nm os picos de maior intensidade de absorção devido aos grupos cromóforos. Os picos de 425 nm a 780 nm podem ser atribuídos à formação de polarons (EBRAHIM et al., 2007). Efeitos hipocrômicos na intensidade de absorção foram registradas nas doses de 25 kGy, 50 kGy, 100 kGy e 200 kGy, com evidências visíveis da descoloração do suporte.

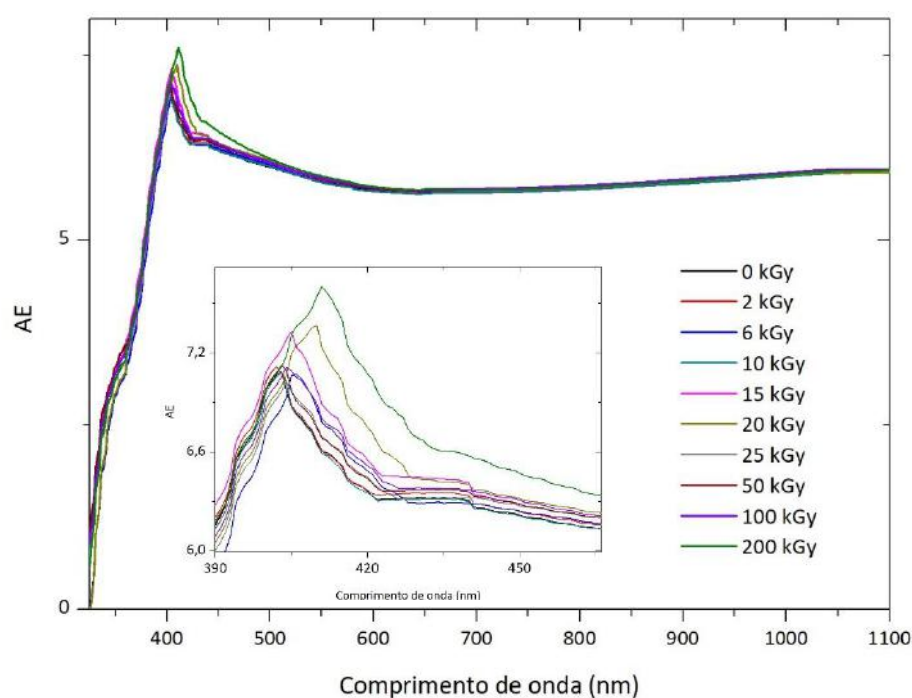
Figura 5. 15 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy.



Fonte: autora da dissertação.

Nos espectros de UV-vis da amostra do negativo fotográfico N2 (Figura 5.16), para a aplicação da radiação com feixe de elétrons, registrou-se efeito hipercrômico no pico a 404 nm, nas doses de 15 kGy, 20 kGy e 200 kGy, o que indicou o incremento nos grupos cromóforos. A dose de 100 kGy resultou no acréscimo de picos definidos no intervalo de 400 nm a 440 nm revelando a formação de polarons, que estão relacionados à formação de radicais livres.

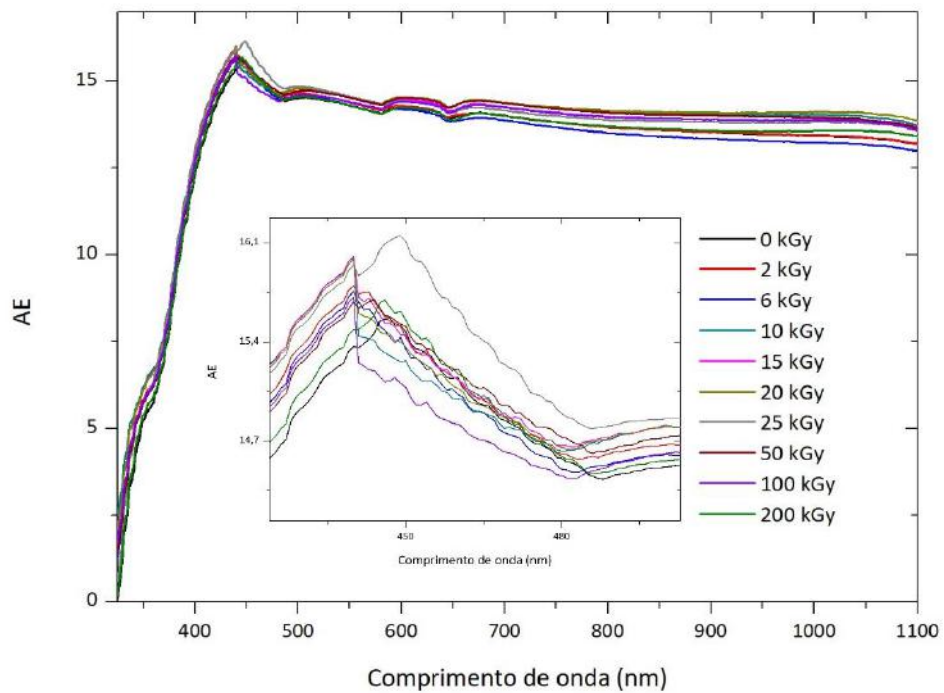
Figura 5. 16 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy.



Fonte: autora da dissertação.

Para o caso da amostra de filme cinematográfico F1, a irradiação com feixe de elétrons demonstrou diferenças mais notáveis nos espectros de absorção nas doses absorvidas de 25 kGy e 100 kGy, com aumento e diminuição da intensidade dos picos em torno de 440 nm, respectivamente (Figura 5.17).

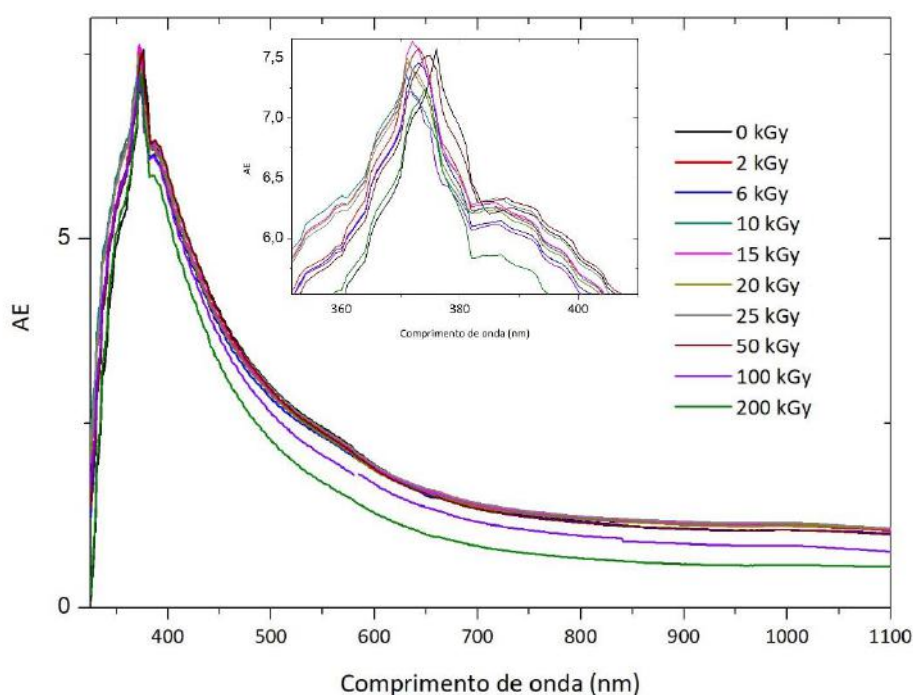
Figura 5. 17 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy.



Fonte: autora da dissertação.

A irradiação com feixe de elétrons na amostra do filme cinematográfico F2 produziu alterações nos espectros de absorção de maior acentuação nas doses de 100 kGy e 200 kGy (Figura 5.18), com diminuição da intensidade de absorção, o que representou mudanças estruturais de degradação e o aumento de polarons.

Figura 5. 18 – Espectros de absorção UV-Vis da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada com feixe de elétrons nas doses de 2 kGy a 200 kGy.



Fonte: autora da dissertação.

### 5.2.2.3 Considerações das análises de espectrofotometria de UV-vis

As alterações nas propriedades ópticas dos filmes, verificadas a partir da irradiação com raios gama e feixes de elétrons, ocorrem, principalmente, em consequência das insaturações e dos compostos hidroxílicos e carbonílicos cuja concentração aumentou devido ao processo de irradiação na presença de oxigênio (MOURA et al., 2004). Os efeitos secundários provocados pela interação da radiação ionizante podem induzir defeitos e novos sub-níveis de energia nos orbitais moleculares. O aumento na absorção óptica pode ser atribuído ao aumento no número de dipolos (C-O e C=O) devido à irradiação. Por conseguinte, verifica-se que ocorre a quebra de ligações C-C e a desidrogenação das cadeias poliméricas, com a fuga de átomos de hidrogênio (RAGHU et al., 2015). Portanto, o aumento

da quantidade de radicais livres, como o indício da formação de polarons (EYSSA et al., 2016), é um efeito destrutivo que intensifica e alarga os picos.

Pelos resultados de UV-vis apresentados, as mudanças induzidas pela ação da radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) nos filmes estudados, tornam-se evidentes a partir de 15 kGy. Considerando que os filmes dependem da passagem da luz para reprodução das imagens, é importante garantir que as propriedades ópticas não sejam afetadas pela irradiação. Diante disto, é possível concluir que 10 kGy seria um limite aceitável de dose absorvida para promover a desinfecção destes materiais.

### 5.2.3 Análises de termogravimetria (TG)

O objetivo da aplicação da termogravimetria no estudo proposto foi avaliar os efeitos da radiação ionizante nos filmes, a partir do comportamento das curvas de decomposição térmica. Na condição dos acervos históricos fotográficos e cinematográficos, os objetos carregam a deterioração natural do tempo e são agravadas ou não pelas condições inadequadas de guarda, que aceleram a degradação desses materiais. Portanto, é de se esperar que as amostras obtidas em acervos históricos apresentem padrões distintos de amostras que estejam em bom estado de conservação devido ao comprometimento da integridade das suas propriedades estruturais.

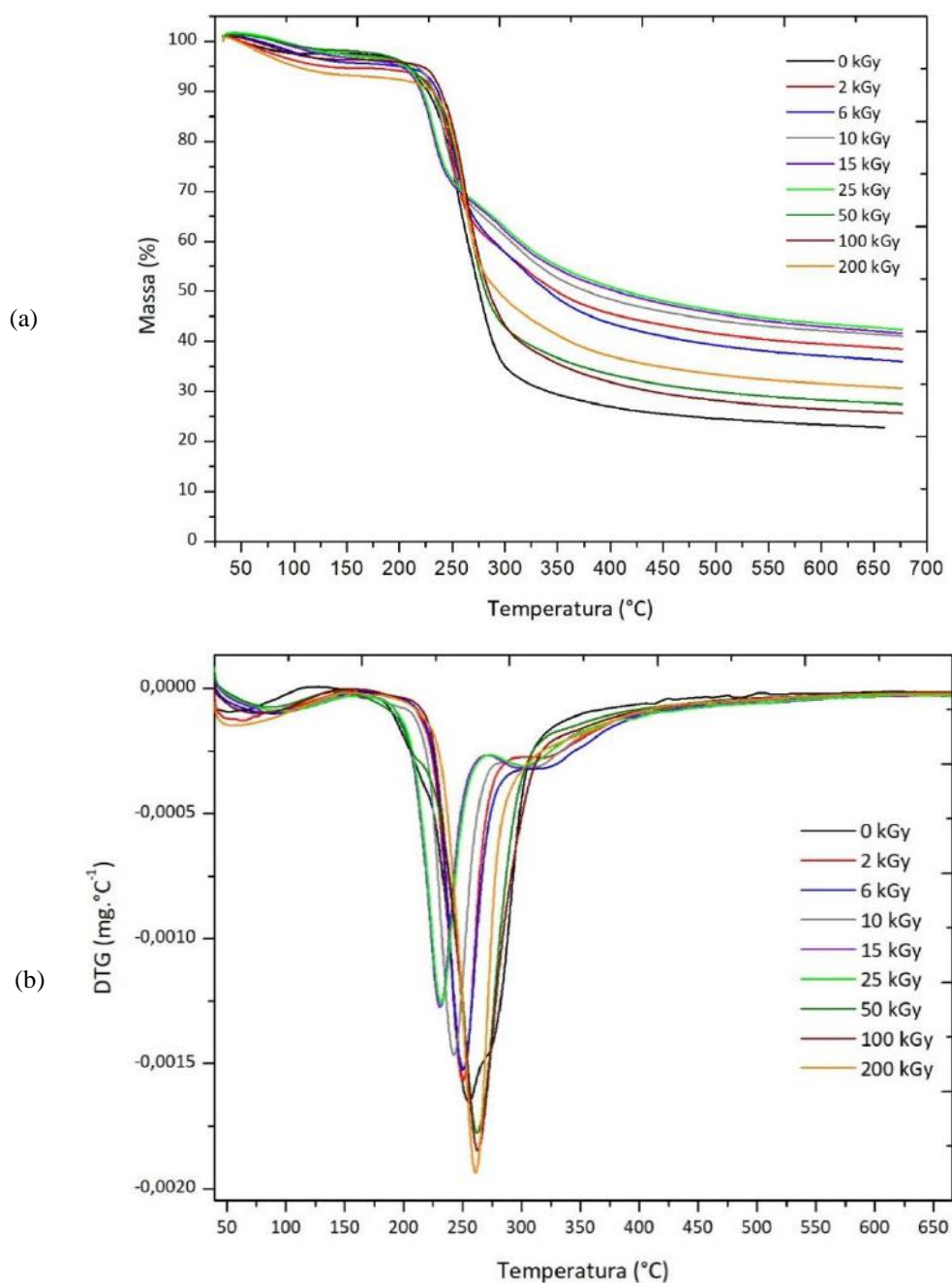
#### 5.2.3.1 Termogramas TG-DTG das amostras irradiadas com raios gama

Nas Figuras 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22, são mostrados os termogramas TG-DTG das amostras F1, F2, N1 e N2, não-irradiadas e irradiadas com diferentes doses absorvidas de raios gama. Independente da condição da dose absorvida e do tipo de amostra, as curvas de TG-DTG obtidas das amostras apresentaram dois ou três eventos de decomposição. Observou-se a ocorrência de um primeiro evento com uma pequena perda de massa no intervalo de temperatura entre 100°C e 140°C, que corresponde a água adsorvida na superfície. A decomposição das amostras começa a tornar-se evidente a aproximadamente 200°C. Em todas as amostras analisadas, o evento principal de decomposição ocorreu em temperaturas entre 160°C e 350°C e o pico máximo da perda de massa foi observado a 270°C. Um terceiro evento observado entre 250°C e 350°C associa-se à decomposição de produtos secundários e residuais (GLAFKIDÈS, 1967). Os filmes fotográficos e

cinematográficos possuem compostos com prata, gelatina e aditivos que podem apresentar este comportamento.

A amostra N1 (Figura 5.19), apresentou estabilidade térmica decrescente até a dose absorvida de 50 kGy, a partir de 100 kGy e até 200 kGy houve aumento da temperatura inicial de decomposição térmica, fato que pode estar relacionado à reticulação do polímero induzida pela radiação gama.

Figura 5. 19 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama.

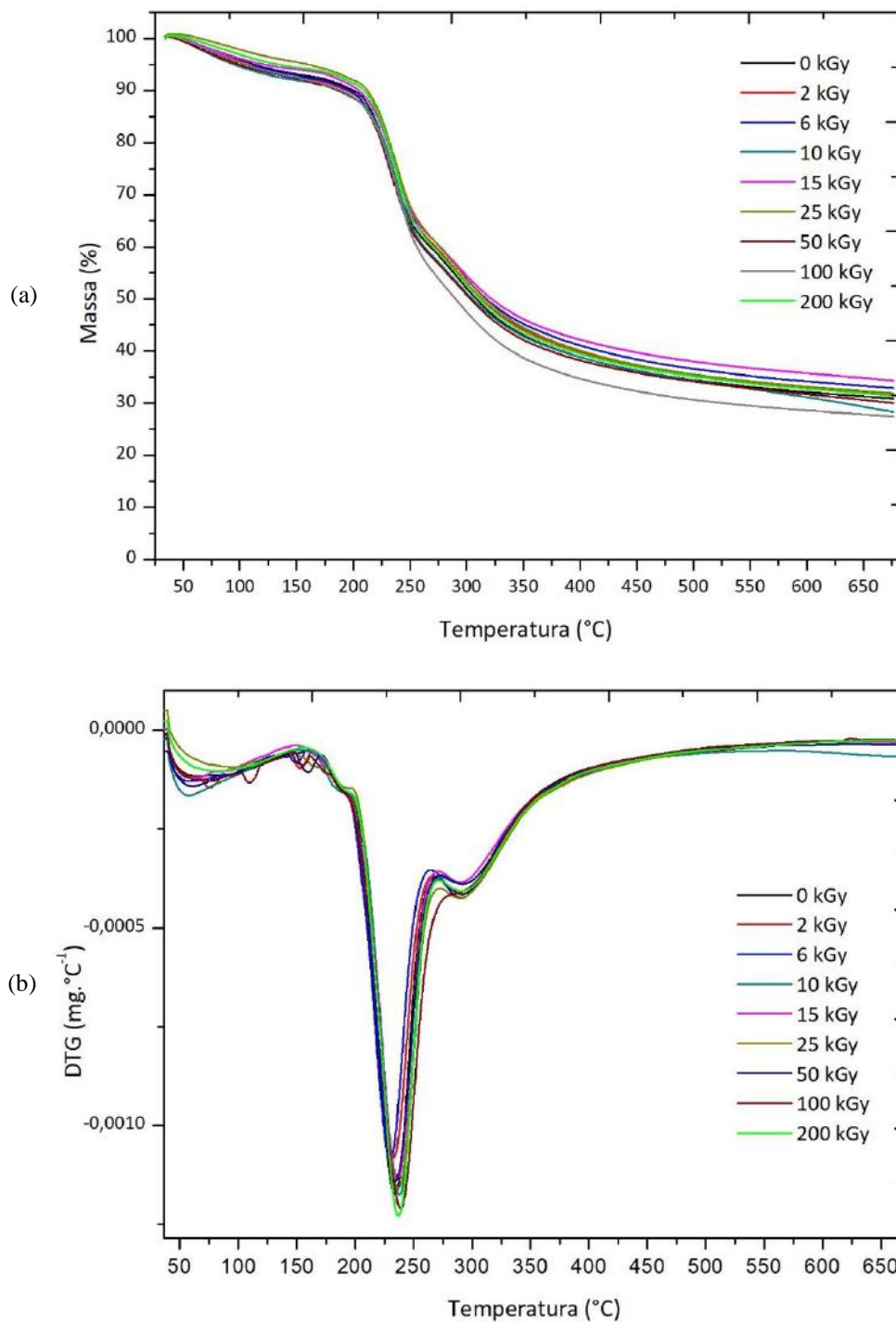


Fonte: autora da dissertação.



A amostra N2 (Figura 5.20) apresentou uma diminuição da temperatura de decomposição de 0 kGy até 50 kGy. A partir desta dose até 200 kGy foi observado o aumento da estabilidade térmica.

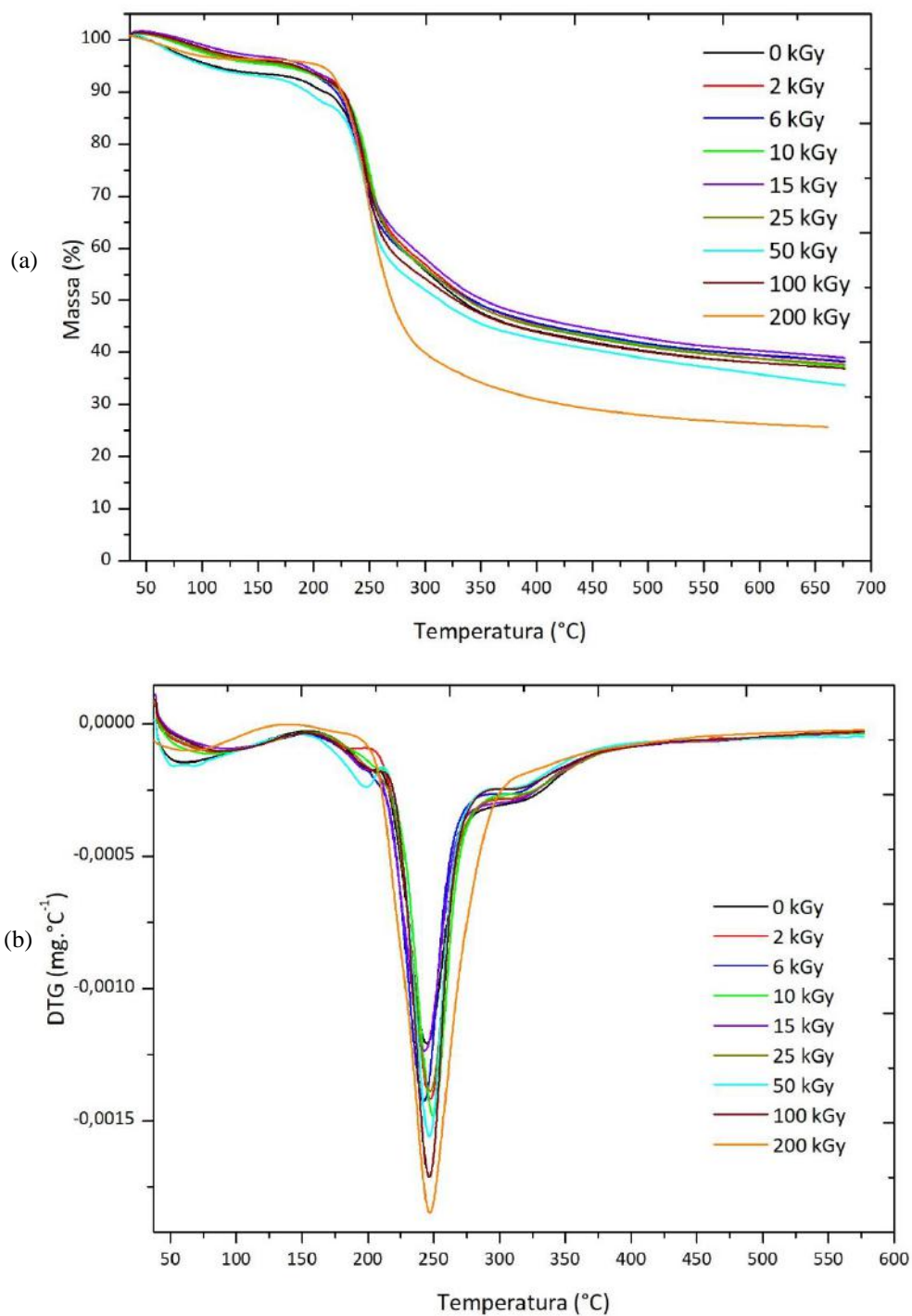
Figura 5. 20 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama.



Fonte: autora da dissertação.

Na amostra F1 (Figura 5.21), verificou-se uma diminuição da temperatura de degradação conforme o aumento da dose absorvida até 50 kGy, acima deste valor foi evidenciado o possível efeito da reticulação e o conseqüente aumento da estabilidade térmica.

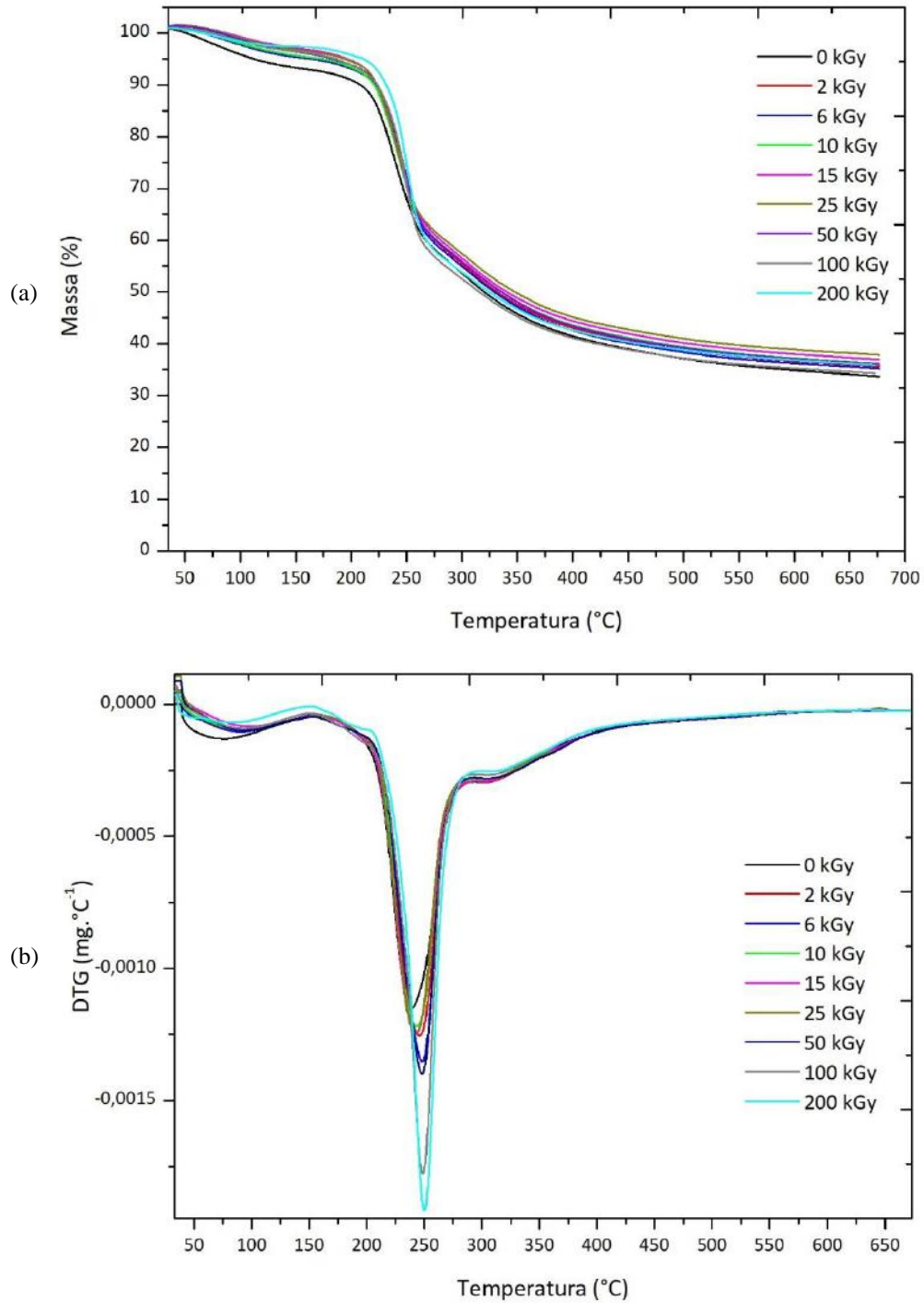
Figura 5. 21 – Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama.



Fonte: autora da dissertação.

Na amostra F2 (Figura 5.22), obteve-se o mesmo comportamento da amostra anterior e apenas acentuou-se que a dose absorvida de 200 kGy apresentou uma maior resistência térmica devido à reticulação como efeito da interação com a radiação gama nessa dose.

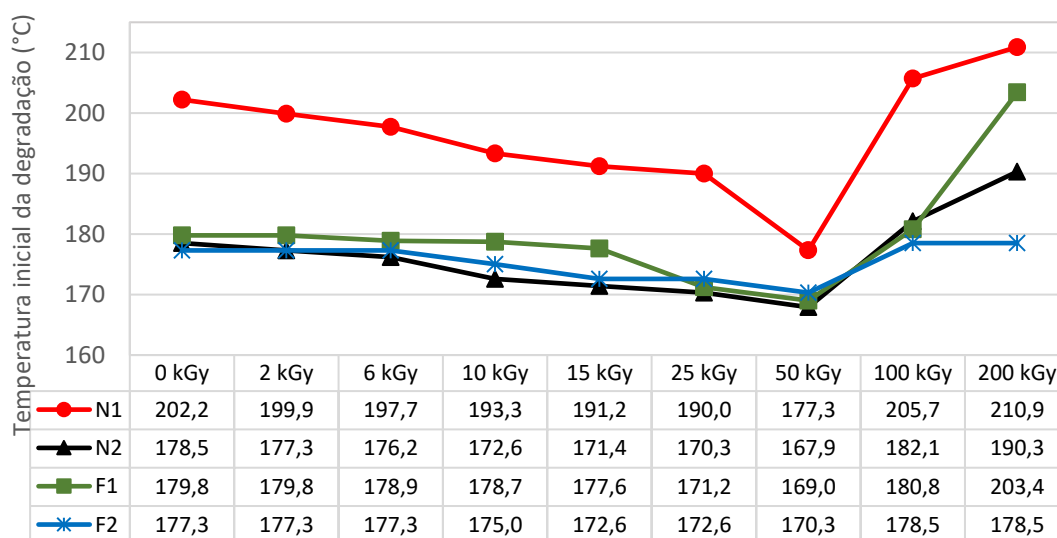
Figura 5. 22 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com raios gama.



Fonte: autora da dissertação.

Na Figura 5.23 são mostradas as variações das temperaturas iniciais de degradação do evento principal dos termogramas em relação às doses absorvidas de radiação gama. Os dados indicaram um comportamento geral da diminuição da temperatura inicial de decomposição até 50 kGy, em que se evidenciou uma diminuição da estabilidade térmica das amostras poliméricas devido à degradação, mas que logo aumenta até a dose de 200 kGy em virtude da reticulação induzida pela radiação ionizante. O mecanismo de cisão das cadeias e reticulação, como efeitos da interação do triacetato de celulose com a radiação ionizante de acordo com a dose absorvida, foram observados por NOUH et al. (2008). Porém, é necessário comparar os resultados da análise termogravimétrica com os dados obtidos da calorimetria diferencial de varredura (DSC), para confirmação da hipótese levantada.

Figura 5. 23- Variação das temperaturas iniciais de degradação dos termogramas de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com raios gama (2 kGy a 200 kGy).



Fonte: autora da dissertação.

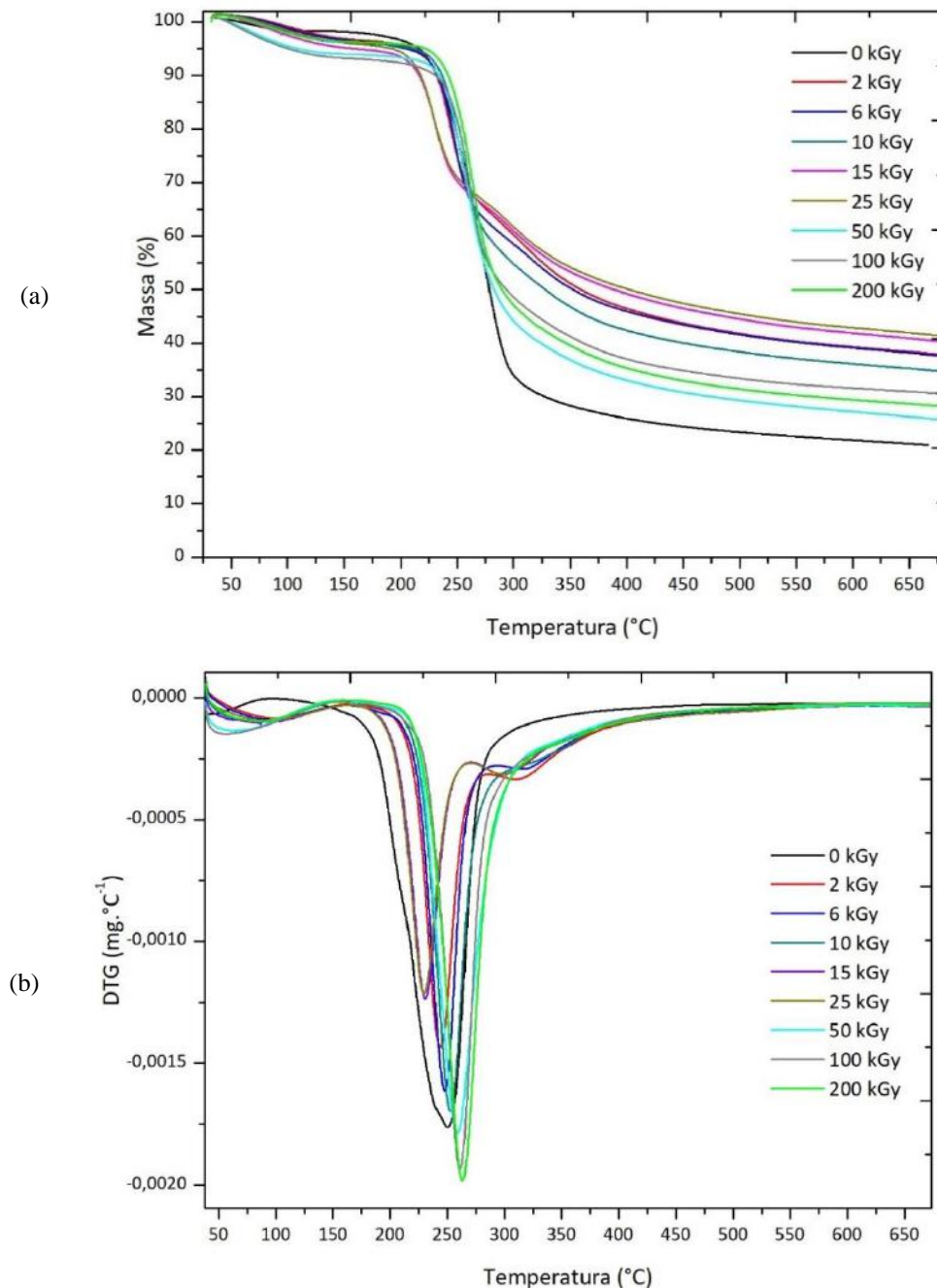
### 5.2.3.2 Termogramas TG-DTG das amostras irradiadas com feixe de elétrons

Os termogramas que foram obtidos de todas as amostras (N1, N2, F1 e F2) não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com feixe de elétrons nas doses entre 2 kGy e 200 kGy estão ilustrados na Figuras 5.24 a 5.27. Similarmente ao comportamento obtido com a radiação gama, as curvas de TG-DTG obtidas apresentaram dois ou três eventos de decomposição.

Eventos relacionados à perda de água adsorvida na superfície, a decomposição principal e um terceiro evento associado à decomposição de produtos secundários e residuais.

A amostra N1 (Figura 5.24) apresentou diminuição estabilidade térmica crescente até a dose absorvida de 50 kGy. A partir de 100 kGy e até 200 kGy constatou-se o aumento da temperatura inicial de decomposição térmica, fato que pode estar relacionado com o aumento da reticulação do polímero e consequente aumento da estabilidade térmica.

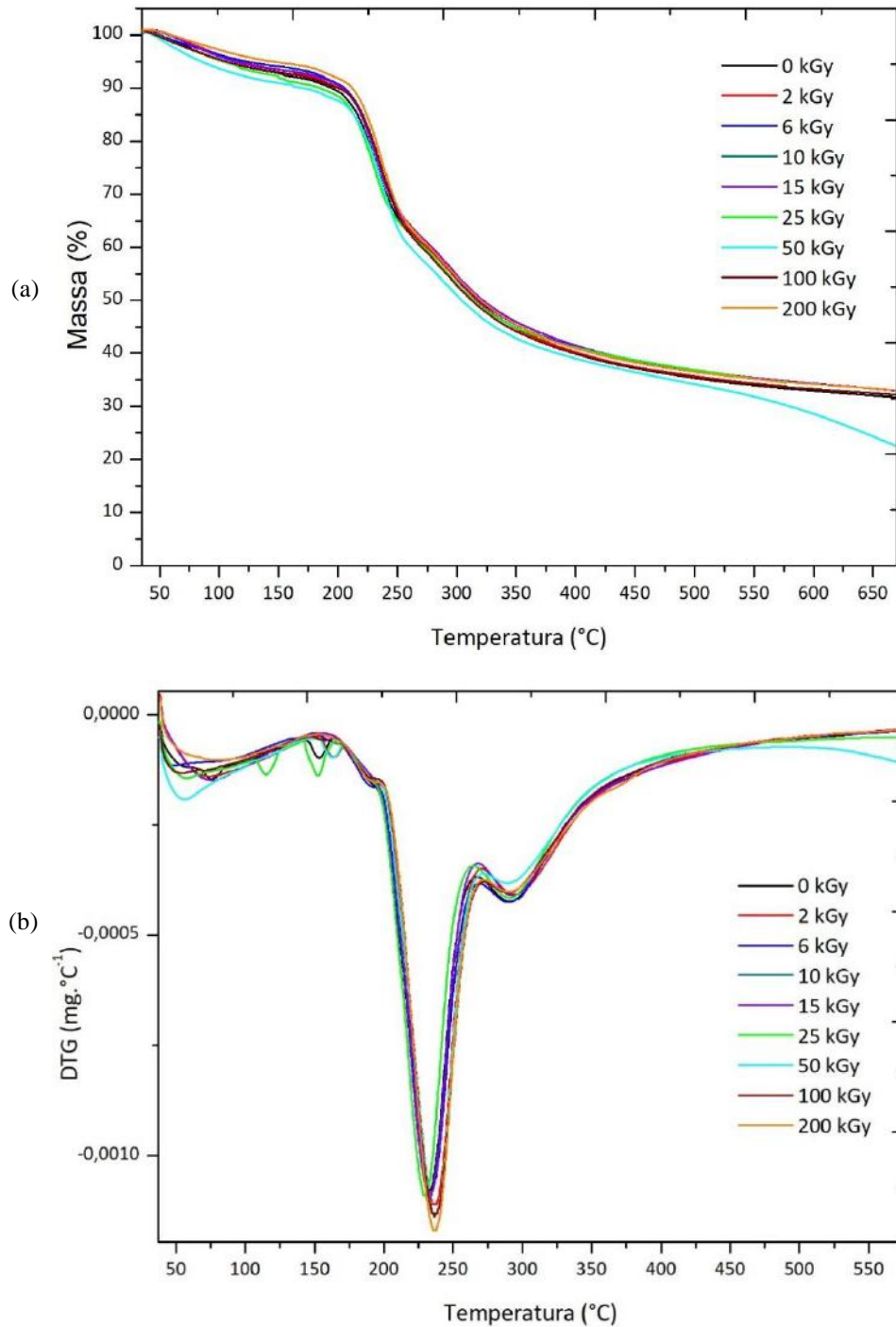
Figura 5. 24 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 a 200 kGy com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

Os termogramas TG-DTG para a amostra N2 (Figura 5.25) apresentaram uma diminuição da temperatura de degradação de 0 kGy até 50 kGy. E a partir de 50 kGy e até 200 kGy foi observado o aumento da estabilidade térmica por conta da possível reticulação.

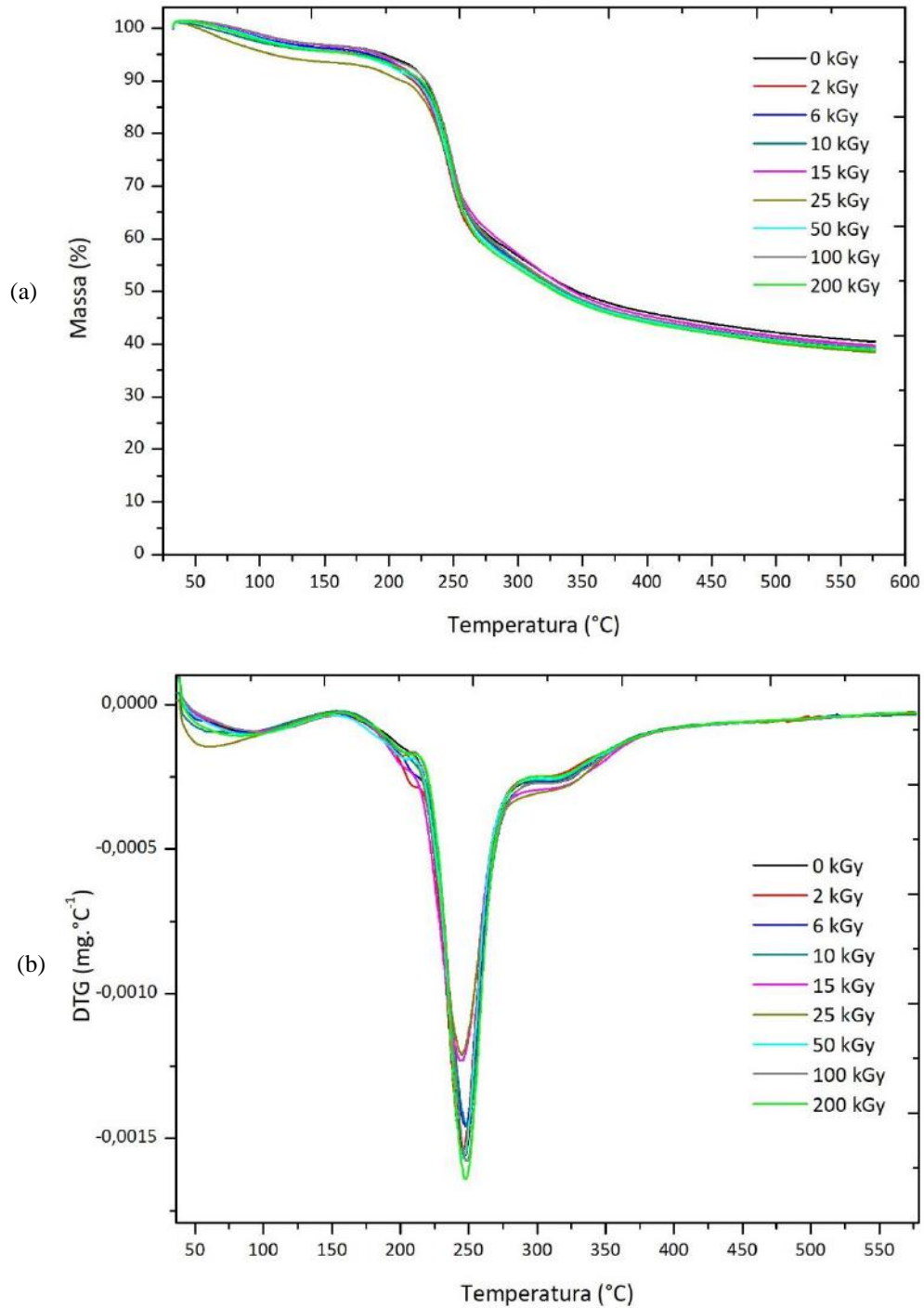
Figura 5. 25 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra N2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

Para a radiação com feixe de elétrons detectou-se a diminuição da estabilidade térmica para a amostra F1 (Figura 5.26) em doses absorvidas até 50 kGy. A partir de 100 kGy foi observado o possível efeito da reticulação devido ao aumento da estabilidade térmica.

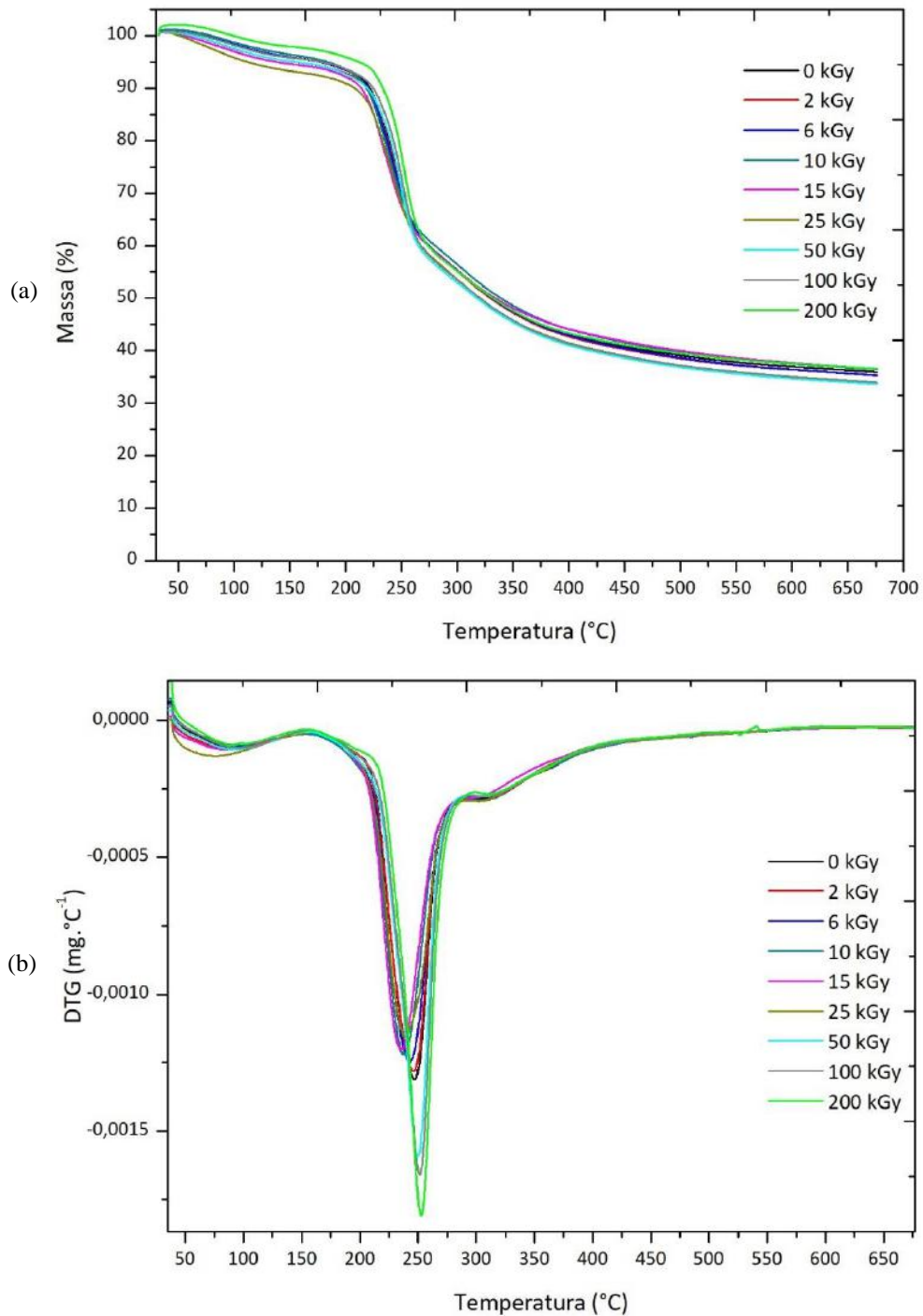
Figura 5. 26 - Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F1 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

Para a amostra F2 (Figura 5.27) obteve-se o mesmo comportamento da amostra anterior e apenas acentuou-se que a dose de 200 kGy apresentou uma maior resistência térmica.

Figura 5. 27 – Termogramas TG (a) e DTG (b) da amostra F2 não-irradiada (0 kGy) e irradiada nas doses de 2 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.

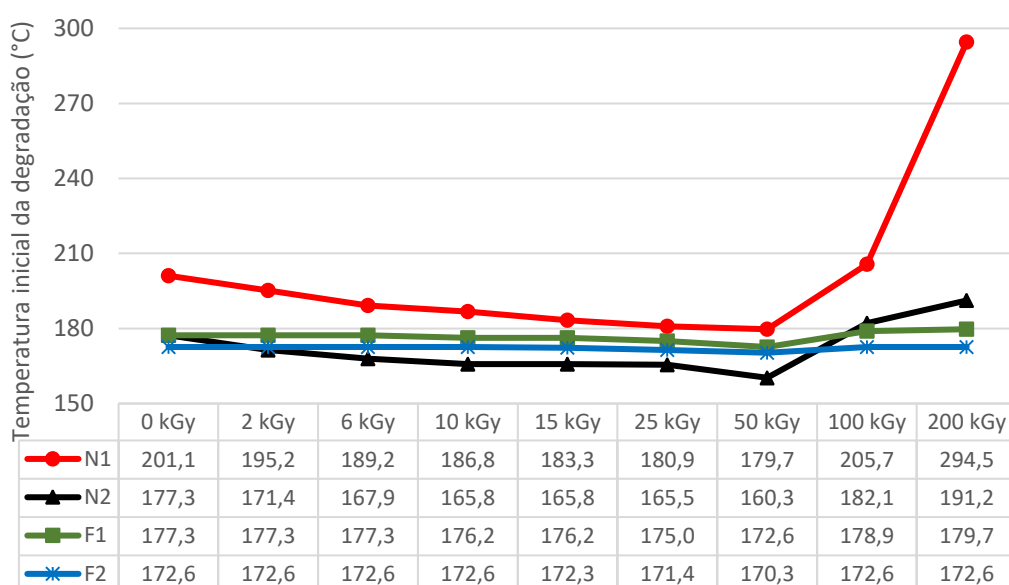


Fonte: autora da dissertação.



Na Figura 5.28, são apresentados os dados obtidos dos termogramas em relação às temperaturas iniciais de degradação do evento principal de acordo com as doses absorvidas da irradiação com feixe de elétrons. Analogamente à radiação gama, os resultados demonstraram a cisão das cadeias poliméricas pelo comportamento geral da diminuição da temperatura inicial de degradação até 50 kGy. Por outro lado, conforme reportado no estudo de NOUH et al. (2008), a provável reticulação, a partir da dose absorvida de 50 kGy e até 200 kGy, pode ter sido induzida pela radiação ionizante.

Figura 5.28 - Variação das temperaturas iniciais de degradação dos termogramas de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com feixe de elétrons (2 kGy a 200 kGy).



Fonte: autora da dissertação.

### 5.2.3.3 Considerações dos resultados de TG

Em consonância com os resultados dos termogramas das amostras dos filmes, constatou-se que tanto a radiação gama como o feixe de elétrons promoveram a reticulação com o aumento da dose absorvida, em doses a partir de 50 kGy. A reticulação em polímeros é um efeito comum induzido pela radiação com feixe de elétrons e que beneficia a indústria de termoplásticos, elastômeros e de semicondutores (CALVO et al., 2012). Mesmo considerando-se a evidência de precedentes, de que a aplicação de radiação com feixe de elétrons em filmes poliméricos comporte-se de maneira mais efetiva para induzir o efeito da cisão de cadeias e a reticulação quando comparado à radiação com raios gama (RAGHU et al., 2014), neste caso ambas radiações manifestaram comportamentos similares.

#### 5.2.4 Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os efeitos da radiação ionizante nos filmes fotográficos e cinematográficos também foram estudados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Assim como na análise térmica da termogravimetria, o DSC é uma modalidade de análise térmica que permite identificar as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização. O comportamento de fusão do material depende das propriedades cristalinas que possui. Portanto, a temperatura de fusão pode ser influenciada pela regularidade do cristalito. A entalpia de fusão fornecida pelo DSC indica a fase cristalina em relação à massa total do polímero, o grau de cristalinidade. Como as modificações moleculares induzidas pela radiação ionizante ocorrem principalmente nas regiões amorfas, em baixa doses a radiação não modifica a cristalinidade. Porém, doses mais altas de irradiação introduzem irregularidades nos cristalitos devido à reticulação e degradação, que é aumentada pela oxidação (SPADARO et al., 2017). Desta forma, ao determinar o grau de cristalinidade a partir das curvas de DSC, é possível verificar como a radiação ionizante afeta as propriedades térmica dos materiais.

##### 5.2.4.1 Termogramas DSC das amostras irradiadas com raios gama

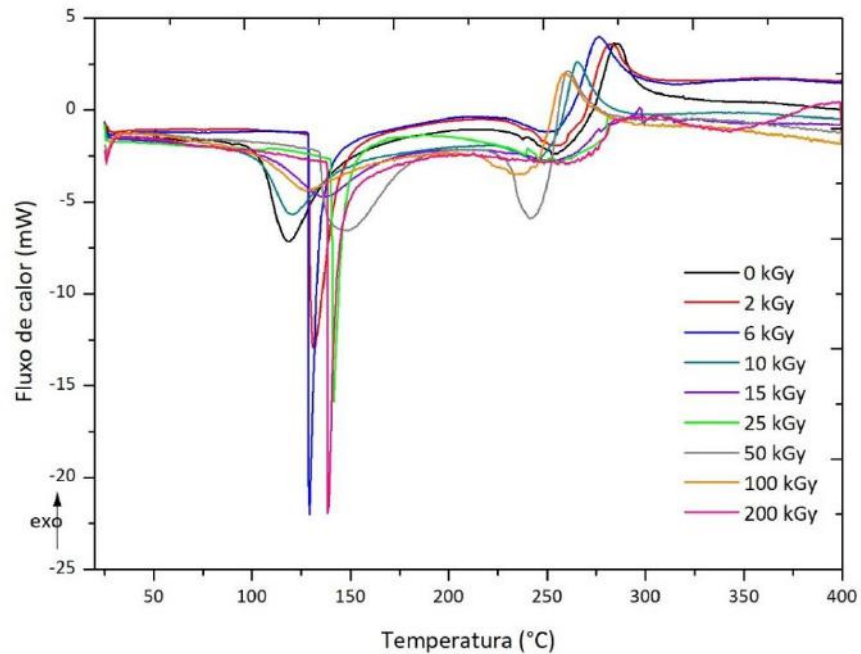
Os termogramas de DSC das amostras dos filmes irradiados com raios gama nas diferentes doses estão apresentados nas Figuras 5.29 a 5.32. Para os polímeros parcialmente cristalinos, como é o caso do triacetato de celulose, a primeira corrida de aquecimento da amostra determina a temperatura e a entalpia de fusão, o que indicaria os efeitos no comportamento térmico ocasionados pela radiação ionizante, e por esta razão foi o objeto de estudo para as análises.

O triacetato de celulose é caracterizado em termogramas de DSC pela presença de dois picos endotérmicos de temperatura de fusão relacionados à perda de água ( $T_e$ ) e à fusão do polímero ( $T_f$ ) (NOUH et al., 1999). RODRIGUES FILHO et al. (2007) encontrou valores de  $T_e$  de 115°C e de  $T_f$  do triacetato de celulose de 216°C a 228°C. NABILI et al. (2017) obteve termogramas de triacetato com temperaturas  $T_e$  a 123°C e de  $T_f$  do polímero a 245°C.

Um primeiro pico endotérmico observado nos termogramas DSC, para as amostras irradiadas com raios gama, oscilou entre 115°C e 150°C e seria relativo à  $T_e$  das amostras. O segundo pico endotérmico, que variou de 231°C a 268°C, estaria relacionado à  $T_f$  das

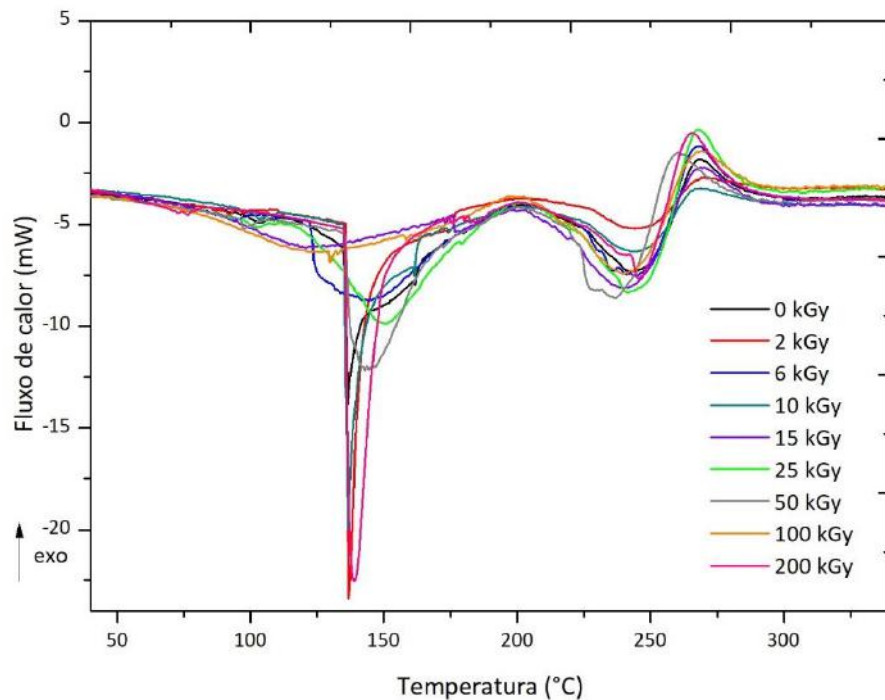
regiões cristalinas dos filmes de triacetato de celulose. O terceiro pico exotérmico indicaria a combustão da amostra.

Figura 5. 29 - Termogramas DSC da amostra N1 não-irradiada e irradiada nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.



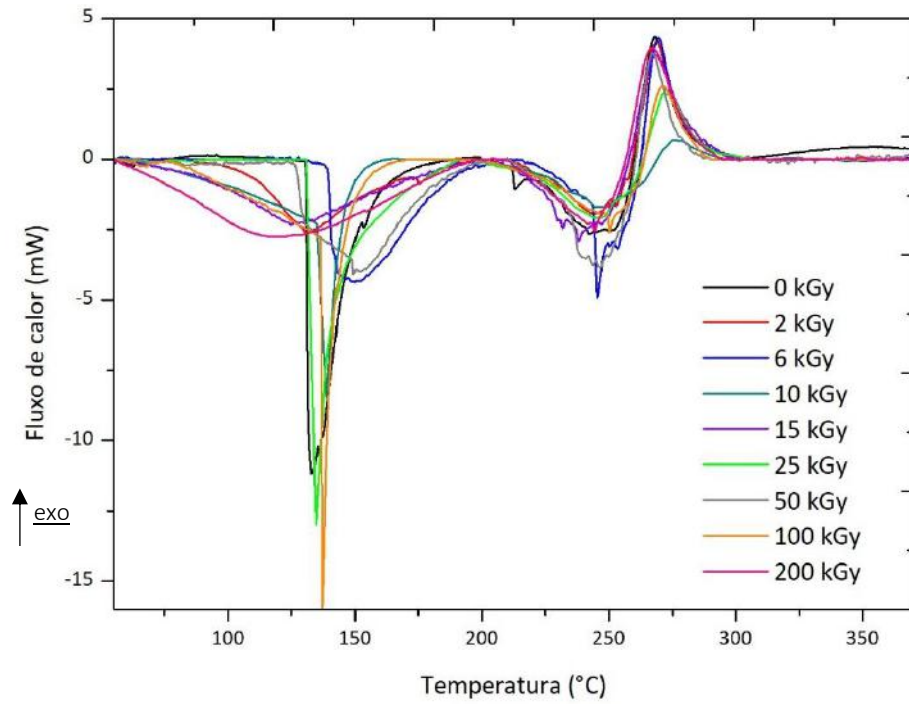
Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 30 - Termogramas DSC da amostra N2 não-irradiada e irradiada nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.



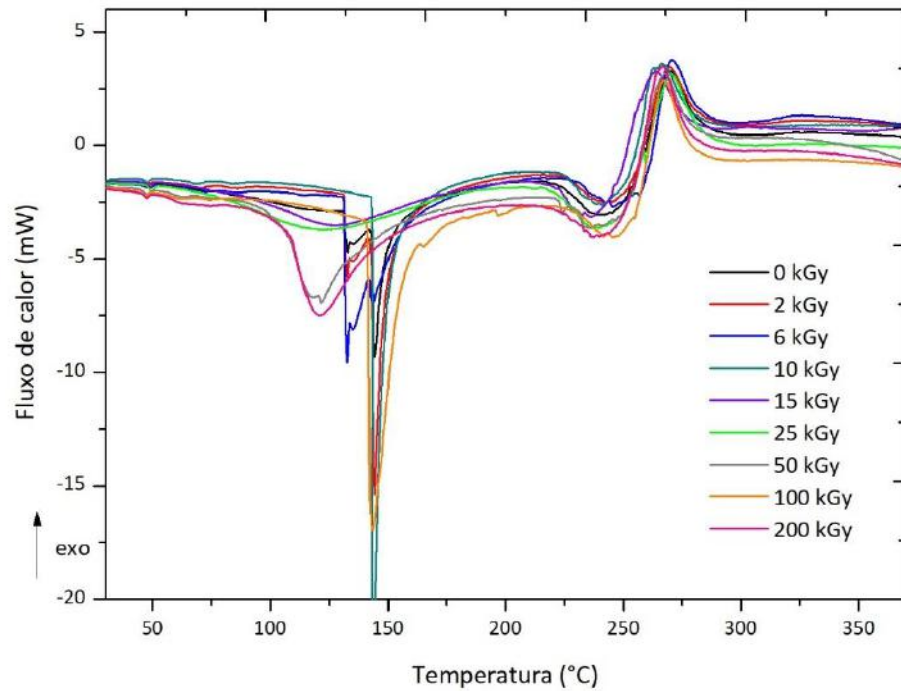
Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 31 – Termogramas DSC da amostra F1 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 32 - Termogramas DSC da amostra F2 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com raios gama.

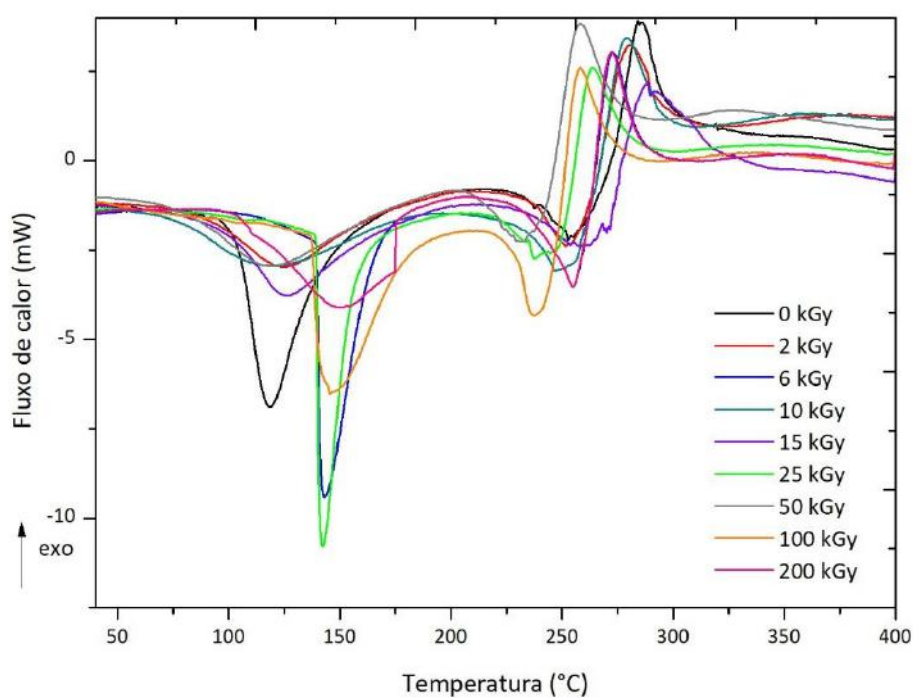


Fonte: autora da dissertação.

#### 5.2.4.2 Termogramas DSC das amostras irradiadas com feixe de elétrons

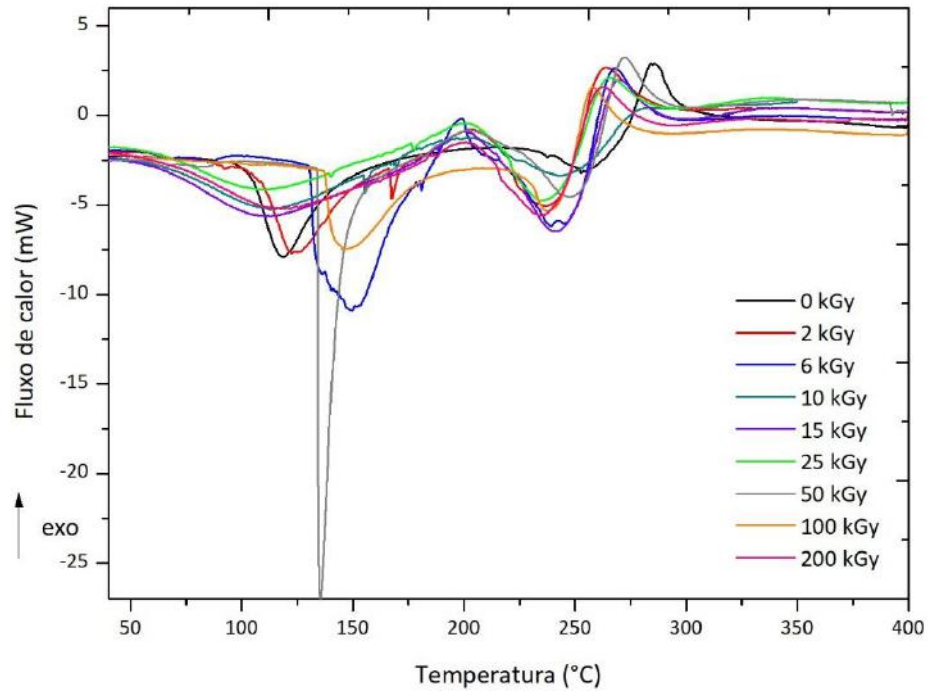
Nos termogramas das amostras irradiadas com feixes de elétrons (Figuras 5.31 a 5.34), o primeiro pico endotérmico relativo à dessorção da água ( $T_e$ ), oscilou entre 114°C e 152°C. O segundo pico endotérmico, relacionado à temperatura de fusão ( $T_f$ ) das regiões cristalinas dos filmes de triacetato de celulose, variou de 231°C a 268°C.

Figura 5. 33 - Termogramas DSC da amostra N1 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.



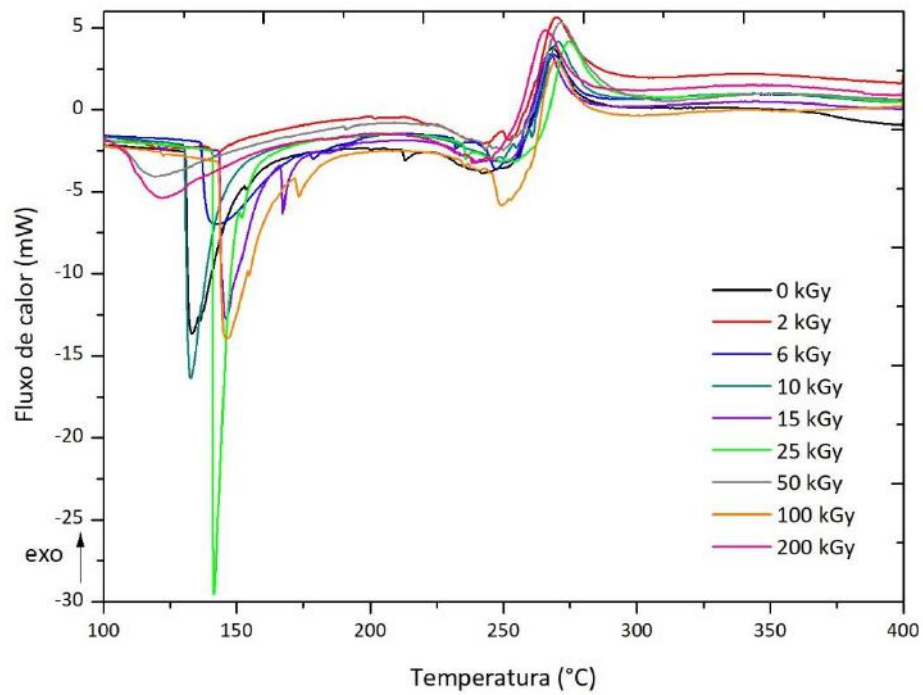
Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 34 - Termogramas DSC da amostra N2 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.



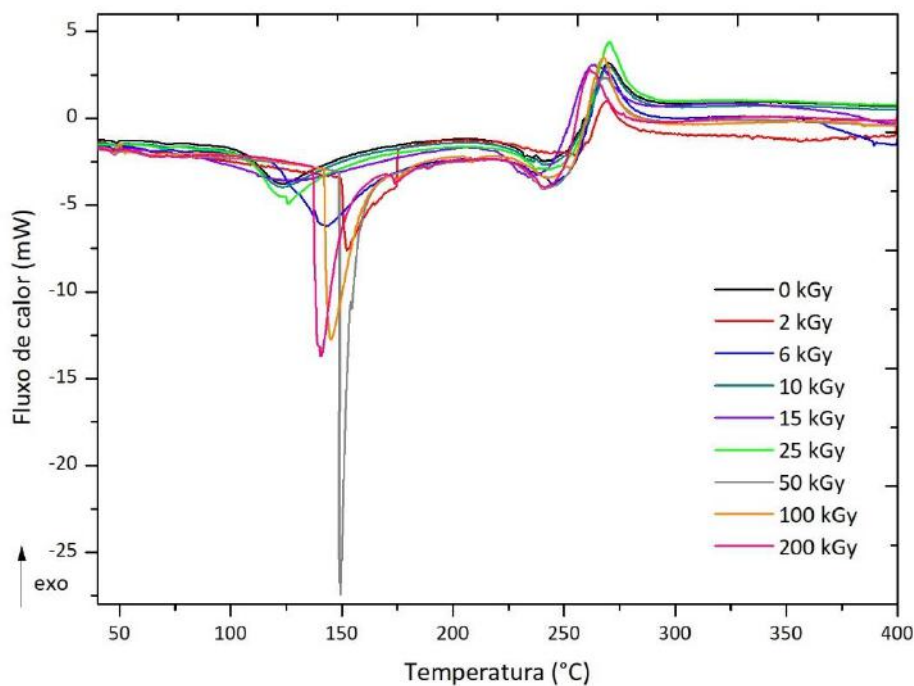
Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 35 - Termogramas DSC da amostra F1 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 36 - Termogramas DSC da amostra F2 não-irradiada e irradiadas nas doses de 0 kGy a 200 kGy com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

#### 5.2.4.3 Considerações dos resultados de DSC

Nas Tabelas 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7, são apresentados os dados relativos à  $T_f$  da fase cristalina do triacetato de celulose, obtidos dos termogramas DSC, para as amostras irradiadas com raios gama e feixe de elétrons. Do mesmo modo, são apresentados os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) dos filmes analisados em função da dose absorvida e do tipo de radiação aplicada. Utilizando-se como referência o valor de  $\Delta H_f^0 = 58,8 \text{ J.g}^{-1}$  para um cristal perfeito de triacetato de celulose (CERQUEIRA et al., 2006), foram calculados os graus de cristalinidade ( $\chi_c$ ) dos filmes irradiados e não irradiados dividindo os valores de  $\Delta H_f$  obtidos dos termogramas DSC pela entalpia de referência  $\Delta H_f^0$ .

Tabela 5. 1 – Valores de  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  e  $\chi_c$  das curvas de DSC das amostras de negativos fotográficos N1 e N2 de acordo com as diferentes doses de radiação gama.

Dose (kGy)	N1			N2		
	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)
0	252,5	24,0	40,9	244,9	24,28	41,30
2	248,6	18,1	30,7	241,5	23,78	40,44
6	241,7	14,9	25,4	241,6	23,49	39,95
10	242,5	14,5	24,7	240,2	20,37	34,65
15	235,4	11,5	19,5	239,6	18,96	32,25
25	231,9	5,2	8,8	236,7	18,53	31,51
50	253,0	28,2	48,0	245,0	26,61	45,25
100	255,7	31,7	53,9	245,5	31,73	53,97
200	261,0	32,4	55,1	246,0	32,49	55,25

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 5. 2 - Valores de  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  e  $\chi_c$  das curvas de DSC das amostras de filmes cinematográficos F1 e F2 de acordo com as diferentes doses de radiação gama.

Dose (kGy)	F1			F2		
	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)
0	246,8	24,4	41,5	237,9	23,8	40,5
2	245,5	17,2	29,3	236,2	23,8	40,5
6	246,2	16,5	28,0	237,1	23,6	37,5
10	244,4	15,7	26,6	235,8	20,3	34,5
15	243,4	15,0	25,4	233,2	18,2	31,0
25	238,0	12,4	21,2	223,8	16,9	28,7
50	247,0	31,3	53,3	240,5	24,5	41,7
100	250,3	37,1	63,1	245,2	25,4	43,1
200	268,2	40,6	69,0	246,3	29,6	50,3

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 5. 3 - Valores de  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  e  $\chi_c$  das curvas de DSC das amostras de negativos fotográficos N1 e N2 de acordo com as diferentes doses de radiação com feixe de elétrons.

Dose (kGy)	N1			N2		
	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)
0	251,1	23,5	40,0	246,7	24,4	41,6
2	246,5	21,6	36,7	239,2	23,4	39,8
6	252,5	19,2	32,7	241,6	23,0	39,2
10	237,8	18,1	30,7	237,4	23,0	39,1
15	237,6	17,1	29,1	235,7	22,5	38,3
25	231,4	16,0	27,2	235,2	13,5	23,0
50	254,8	23,8	40,5	241,9	25,9	44,1
100	258,0	34,5	58,6	244,0	29,0	49,3
200	268,9	43,7	74,3	247,1	32,5	55,2

Fonte: autora da dissertação.



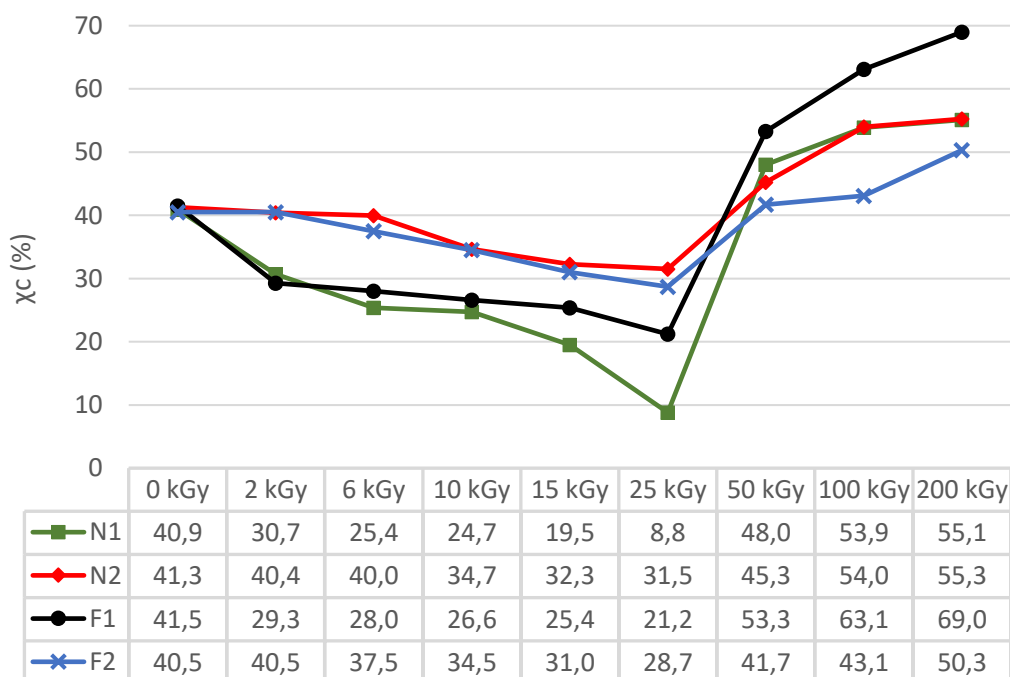
Tabela 5. 4 - Valores de  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  e  $\chi_c$  das curvas de DSC das amostras de filmes cinematográficos F1 e F2 de acordo com as diferentes doses de radiação com feixe de elétrons.

Dose (kGy)	F1			F2		
	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)
0	250,0	24,0	40,8	241,4	23,6	40,2
2	249,0	23,8	40,5	241,3	22,2	37,8
6	247,3	23,5	40,0	241,3	22,2	37,7
10	245,5	23,5	39,9	235,8	21,4	36,4
15	239,3	20,9	35,6	234,1	20,0	34,1
25	238,3	17,4	29,5	224,3	18,0	30,7
50	253,8	24,1	41,0	243,0	25,4	43,2
100	257,8	24,2	41,1	243,3	27,8	47,3
200	268,2	36,7	62,4	252,1	49,5	84,1

Fonte: autora da dissertação.

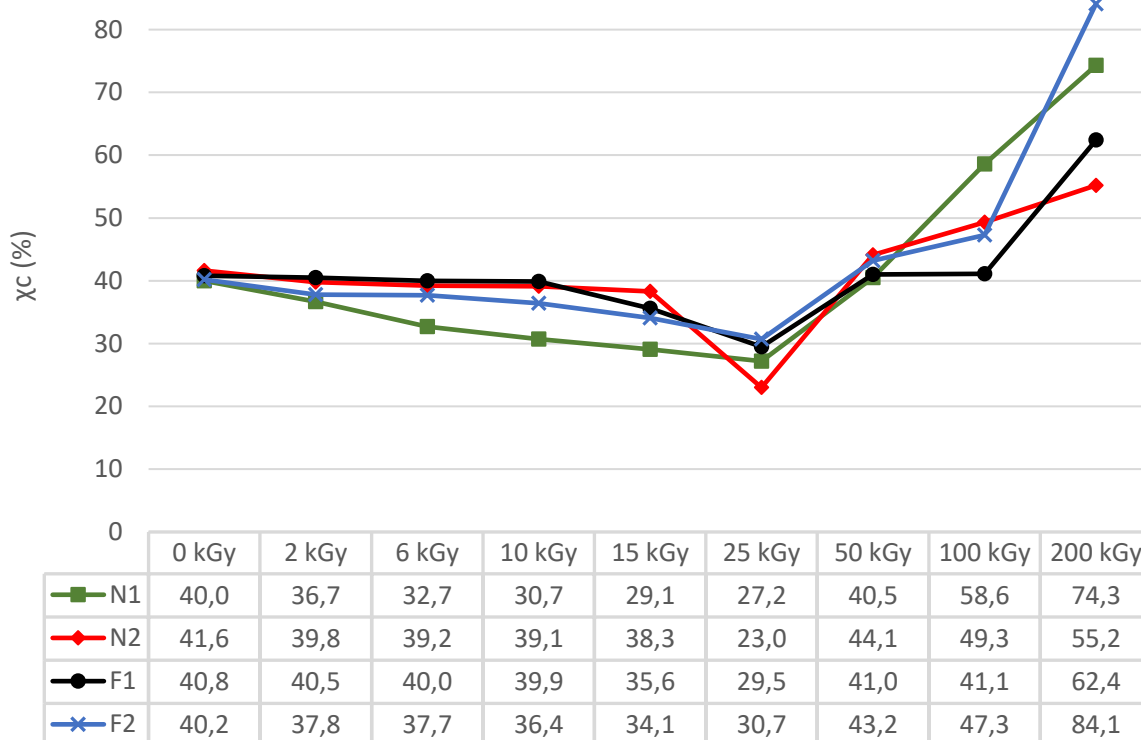
Tanto as temperaturas de fusão  $T_f$  da fase cristalina, quanto os valores do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), decresceram com o aumento da dose de radiação ionizante aplicada até 50 kGy, e logo aumentaram com o incremento da dose até 200 kGy. Para doses mais altas, entre 50 kGy e 200 kGy, a  $T_f$  e o  $\chi_c$  deslocaram-se para valores mais altos, o que indicaria um efeito de reticulação do polímero. A análise do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ), relacionada às doses absorvidas da radiação com raios gama e feixe de elétrons, é importante porque afeta as propriedades mecânicas e químicas dos materiais (Figuras 5.37 e 5.38).

Figura 5. 37 - Variação do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com raios gama (2 kGy a 200 kGy).



Fonte: autora da dissertação.

Figura 5. 38 - Variação do grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) de acordo com as doses absorvidas das amostras não-irradiadas (0 kGy) e irradiadas com feixe de elétrons (2 kGy a 200 kGy).



Fonte: autora da dissertação.

Sendo assim, o efeito de reticulação induzido pela radiação ionizante pode ser confirmado na diminuição da fração amorfa e aumento da fração cristalina, com consequências no aumento dos valores de  $\chi_c$ . Portanto, o grau de cristalinidade foi maior nas doses absorvidas acima de 50 kGy até 200 kGy e denotou maior estabilidade térmica nas referidas doses absorvidas de radiação gama e com feixe de elétrons.

O estudo de KRASOVSKII et al. (2011) investigou o comportamento do triacetato de celulose com a emulsão fotográfica de gelatina a diferentes doses de radiação com feixe de elétrons. Segundo as análises obtidas pelo referido estudo, a dose absorvida de 50 kGy foi a que obteve maior êxito no aumento da força de adesão da emulsão de gelatina com o triacetato de celulose. Isto foi devido ao fato da formação de uma forte ligação entre os grupos amina da gelatina e os grupos carbonilas do triacetato de celulose. O aumento da viscosidade da gelatina na dose absorvida de até 50 kGy de radiação gama e feixe de elétrons foi corroborada pelo trabalho de VIEIRA e DEL MASTRO (2002) e complementam, assim, a verificação do efeito com a dose absorvida de 50 kGy de radiação ionizante para

incremento nas propriedades mecânicas e químicas em filmes fotográficos e cinematográficos de triacetato de celulose.

Embora os dados obtidos confirmem o aumento da resistência térmica em doses acima de 50 kGy, há que se considerar que doses mais altas favorecem a interação dos radicais livres nas cadeias poliméricas por mais tempo. Neste caso, os efeitos oxidativos acumulam-se, assim como a formação de grupos cromóforos e o conseqüente amarelamento das amostras. Além disso, os filmes fotográficos e cinematográficos requerem a manutenção da propriedade de flexibilidade, que poderia ser comprometida com uma reticulação mais intensa em doses acima de 100 kGy. Diante dos estudos e da peculiaridade de manuseio dos filmes, recomenda-se a utilização da dose de 50 kGy para aplicações com radiação gama e feixe de elétrons com fins de reticulação, úteis tratamento de casos de “síndrome do vinagre”.

Uma questão relevante a ser considerada para a interpretação dos resultados de DSC seria a especificidade das amostras selecionadas. Tratam-se de amostras de filmes fotográficos e cinematográficos com imagens fixadas e estados de degradação que afetam de forma distinta as partes de uma mesma amostra. Portanto, considerando a análise térmica como uma técnica destrutiva, que decompõe o material a cada análise, foram necessárias várias amostras de um mesmo tipo de filme, o que implicou na obtenção de amostras com distintos estados de degradação e diferentes partes da imagem, ou seja, com proporções diferentes de prata sensibilizada e revelada. A área mais escura da imagem representa as moléculas de haleto de prata que foram convertidas em prata metálica e, a área mais clara, o haleto de prata que não foi convertido. Essas características também refletiram na maneira de como as análises térmicas, tanto para TG quanto para DSC, transcorreram e afetaram as curvas de decomposição, por isso são consideradas técnicas de análise complementares.

## 6 PROTOCOLOS DE PREPARAÇÃO PARA IRRADIAÇÃO DE ACERVOS CONTAMINADOS

Analisando a ocorrência de solicitações do tratamento de materiais do patrimônio cultural com a radiação ionizante para a descontaminação por fungos no Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 do CTR/IPEN, verificou-se a necessidade de instituir um protocolo de atendimento às instituições e pessoas detentoras de acervos fotográficos e cinematográficos. O protocolo proposto, decorrente do presente trabalho, pode igualmente ser aplicado a outros tipos de arquivos e coleções. A decisão pelo tratamento por radiação ionizante deverá ser conduzida por profissionais da conservação de bens culturais em consonância com os profissionais da área de aplicações da radiação ionizante.

Para se chegar à decisão de um tratamento por radiação ionizante, é fundamental executar um diagnóstico prévio da situação do acervo que inclua:

- a) sinais e sintomas;
- a) estado de conservação;
- b) ambiente guarda;
- c) patologias associadas;
- d) exame contaminação
- e) antecedentes irradiação;
- f) classificação problema;
- g) presença de insetos somente;
- h) presença de insetos e fungos;
- i) bactérias;
- j) quantidade.

A opção pelo tratamento por radiação ionizante deverá incluir as seguintes etapas:

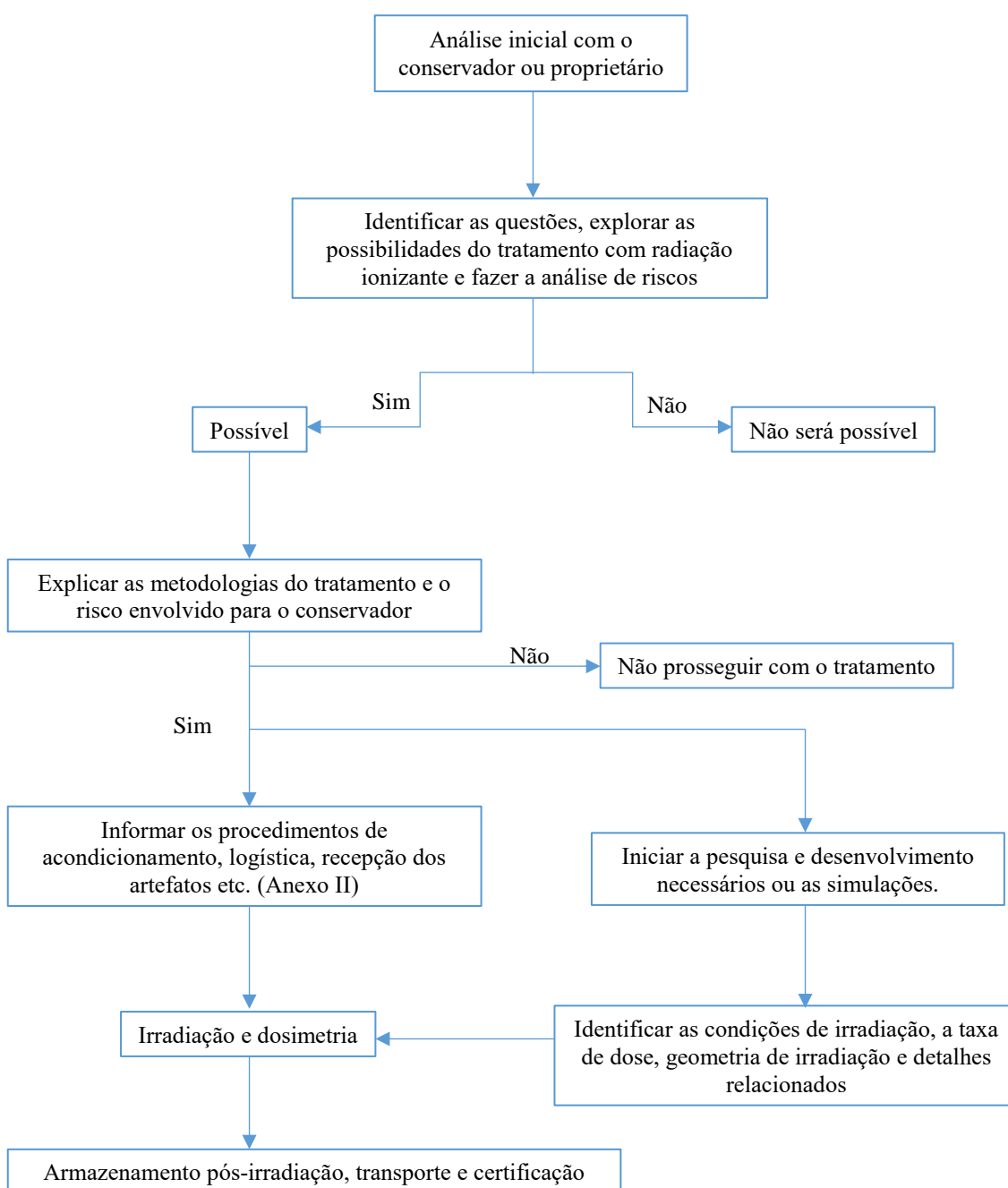
- a) separar os lotes por tipo de contaminação;
- b) acondicionar em invólucros de plástico sete barreiras e depois em caixas de papelão ou poliondas;
- c) agendar a irradiação e providenciar o transporte especial para bens culturais.

Após a irradiação, os materiais deverão permanecer armazenados em ambiente protegido do calor, da radiação luminosa e de umidade relativa do ar elevada. Recomenda-

se a higienização mecânica para remover os resíduos dos micro-organismos e a digitalização nos parâmetros da preservação. No caso dos acervos fotográficos e cinematográficos deve-se considerar o armazenamento em câmaras frias.

O Anexo 2 contém o protocolo detalhado para o tratamento de bens culturais por radiação ionizante. Na Figura 6.1 apresenta-se o fluxograma do processo de trabalho para a aplicação da radiação ionizante em materiais do patrimônio cultural.

Figura 6. 1 – Fluxograma do processo de irradiação de bens culturais.



Fonte: autora da dissertação.

## 7 CONCLUSÕES

A investigação dos filmes fotográficos e cinematográficos contemplou a seleção de amostras representativas dos materiais encontrados nos acervos do patrimônio cultural. A espectrometria do infravermelho identificou as amostras com o suporte de triacetato de celulose, a emulsão de gelatina e a presença do plastificante de trifenilfosfato. De forma complementar, as técnicas microscópicas empregadas ampliaram a caracterização dos filmes com as evidências da existência de elementos como carbono, oxigênio, alumínio, fósforo, enxofre, silício, cloro, magnésio, cálcio e titânio, comuns nas composições desses tipos de filmes, fornecendo mapeamentos e concentrações relativas destes elementos.

O presente estudo demonstrou que a radiação ionizante, aplicada nas amostras de filmes fotográficos e cinematográficos de triacetato de celulose, para a desinfecção de fungos pode ser alcançada com a aplicação de uma dose de segurança entre 6 kGy e 10 kGy sem alteração ou modificação das principais propriedades dos materiais constitutivos. Mudanças nas propriedades ópticas foram verificadas a partir 25 kGy e tornaram-se evidentes nas doses absorvidas acima de 100 kGy, com o amarelamento visível das amostras irradiadas.

Tanto a radiação gama como o feixe de elétrons apresentaram-se como alternativas para casos de estado avançado de deterioração dos filmes acometidos pela “síndrome do vinagre”, que apresentam perdas do suporte e acidez acentuada pela liberação do ácido acético. A irradiação com a dose absorvida de 50 kGy pode ser considerada uma possibilidade para promover a reticulação das cadeias poliméricas do triacetato de celulose. Foi evidenciado o aumento da resistência térmica (temperatura de início de degradação térmica e de fusão) a partir de 50 kGy tornando-se máxima com 200 kGy. Nesta etapa recomenda-se a digitalização pelas instituições detentoras desses materiais para a migração das informações para suportes digitais e, assim, garantir o acesso e a consulta.

Adicionalmente, um protocolo de preparação para o tratamento por radiação ionizante de objetos do patrimônio cultural e materiais de arquivos foi proposto para otimizar o processamento pelos irradiadores industriais. O intuito do protocolo é ser um roteiro prático, desde a detecção do problema até a higienização final, para que conservadores e profissionais da irradiação possam atuar de forma colaborativa e objetiva para atingirem o propósito do tratamento.

Apesar da utilização da radiação ionizante no patrimônio cultural ocorrer há mais de 50 anos, em países principalmente da Europa, no Brasil ainda há controvérsias da sua aplicação devido aos receios dos efeitos da radiação ionizante nos materiais de relevância cultural e histórica. Isso se deve principalmente ao salutar zelo dos conservadores para a permanência desses registros culturais e históricos, mas também à ausência de estudos que dialoguem de forma acessível com os profissionais de instituições responsáveis pela preservação do patrimônio cultural. Embora seja consenso a multidisciplinaridade das ciências na atuação com a conservação de bens culturais e históricos, muitas vezes o conhecimento científico é retratado como um temperamento individual cujo entendimento não interage com a prática do profissional conservador. Portanto, pretender que a ciência seja uma realidade palpável pressupõe o alcance da produção do conhecimento pelos profissionais que a aplicam, no caso os conservadores.

A transmissão do conhecimento científico, acerca dos efeitos do tratamento da radiação ionizante em filmes fotográficos e cinematográficos, de forma inteligível foi um dos objetivos deste trabalho. Na medida em que a radiação ionizante é investigada para se entender os efeitos produzidos nos materiais, desmembra-se a crença de um efeito deletério nos artefatos de valor cultural e histórico, e sua aplicação consolida-se como uma alternativa nos tratamentos de conservação. Parafraseando PARACELSO (1564, apud JIMÉNEZ e KUHN, 2009), médico e alquimista suíço, para quem a diferença entre o remédio e o veneno estava somente na dosagem, seu conceito de dose com sentido quantitativo ainda persiste. De maneira que o estabelecimento e a aplicação da dose correta de radiação ionizante garantirão o efeito curativo que se deseja para tratar os bens culturais.

Por fim, a razão final deste estudo repousa na contribuição da radiação ionizante para facilitar o trabalho dos profissionais conservadores na busca da permanência dos registros e testemunhos da história da humanidade.

## 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estado de conservação compromete e determina a eficiência do tratamento de conservação. A aplicação de radiação ionizante para fins de desinfecção garante uma efetividade na descontaminação biológica nos filmes fotográficos e cinematográficos. Coleções em estágio avançado de deterioração e que apresentam uma iminente perda da informação, podem se beneficiar da aplicação da radiação ionizante para fins de reticulação, quando não se há mais perspectivas de salvamento dos originais. Ou seja, neste caso, a radiação ionizante pode ser utilizada como um último recurso na tentativa de não se perder os originais e garantir uma sobrevivência às imagens por meio da mudança de suporte.

A eficiência do tratamento com radiação ionizante está fortemente relacionada à um plano de conservação preventiva posterior ao processamento, que inclua o monitoramento constante dos parâmetros climáticos, com temperatura e umidade relativa do ar em índices estáveis, e da qualidade do ar com a troca constante dos filtros de ar dos sistemas de ar condicionado ou das entradas de ar externo. Nesse sentido, a climatização é crucial no ambiente da reserva técnica para prevenir deteriorações químicas e biológicas dos acervos fotográficos e cinematográficos.

Ações da conservação preventiva com a higienização, os pequenos reparos e a escolha de materiais adequados para o acondicionamento, também influenciam a longevidade dos materiais.

Evidentemente que o comportamento intrínseco de degradação dos materiais dos filmes conduzirá à uma perda permanente da informação. A conservação preventiva visa estender a vida útil dos materiais e, assim, assegurar por mais tempo a acessibilidade às informações.

Diante disso, há de se considerar um plano de digitalização com a geração de matrizes digitais para a preservação das imagens e da informação. Entretanto, este tipo de planejamento deve ser seriamente refletido por conta das demandas e implicações diante do armazenamento dos arquivos digitais. As vantagens da digitalização incluem a preservação da informação, a promoção da acessibilidade devido à disponibilidade em sistemas digitais, a possibilidade de armazenar os originais em câmaras frias, para incrementar a longevidade e com intuito reduzir de forma considerável o manuseio dos filmes.



Ainda que o panorama atual estimule e crie a necessidade da digitalização da informação, optar pela migração dos suportes não é tarefa simples. Requer investimentos em equipamentos, *software*, capacitação e, principalmente, manutenção. Muitas vezes equipamentos e recursos materiais são obtidos com financiamento de grandes agências de fomento sem, contudo, a instituição ter condições de arcar com a manutenção desses equipamentos e programas. O mundo informatizado exige atualizações constantes e incremento nas capacidades de armazenamento, o que demanda mais investimentos e migrações, correndo também o risco da perda da informação. Esse é o dilema digital no contexto em que estamos inseridos e é o preço que se paga pela modernização dos sistemas e procedimentos. O desafio é gerenciar, na atual conjuntura, acervos que se tornaram virtuais e continuar a dar conta da preservação física dos originais. Há também um dispêndio de energia ao tentar-se atualizar às mudanças e versões digitais que surgem a cada ano. Além disso, corre-se o risco de virarmos refém do mundo informatizado ao invés de investir na preservação física desses acervos. Uma opção é criar parcerias interdisciplinares promovendo a pesquisa na área das ciências da informação para assegurar sustentabilidade ao projeto de digitalização.

Portanto, a manutenção da integridade física das coleções presume ações de gestão que incluam a adoção de políticas e a definição de procedimentos de conservação preventiva para salvaguarda dos materiais custodiados. Abrange questões como a segurança das reservas técnicas, a atuação frente aos casos de biodeterioração dos materiais, a saúde das pessoas, a acessibilidade e a disponibilidade física ou digital, a catalogação para se evitar a dissociação das informações, o programa de divulgação e a ampliação do acervo. Atuar com clareza da identidade da instituição, da sua missão e dos objetivos almejados é fundamental para favorecer as ações de preservação do patrimônio cultural.

## 9 TRABALHO FUTUROS

À medida que o conhecimento é produzido e consumido, verifica-se que mais conhecimento, além daquele que foi criado, é preciso para entendermos e, assim, a busca permanece incessante.

Dada a especificidade do estado de conservação das amostras dos filmes selecionados, observou-se uma heterogeneidade no comportamento quanto às doses aplicadas da radiação ionizante e nas análises de laboratório. O processo de manufatura dos filmes, de acordo com cada fabricante, também pode afetar o comportamento das amostras durante as análises. Sendo assim, mais estudos são necessários para complementar este estudo no sentido de desenvolver o conhecimento aprofundado dos efeitos da radiação com raios gama e feixe de elétrons nos filmes. Diversas técnicas podem ser empregadas para estudos futuros, tais como: ressonância paramagnética de elétrons, para verificar a geração de radicais livres; ensaios mecânicos de tração, resistência ao estiramento para testes com as amostras reticuladas; análises colorimétricas para verificar os efeitos nas cores dos filmes.

Novos estudos podem contemplar outras amostras de diapositivos, negativos a cores, microfilmes e filmes cinematográficos em formatos de 8 mm e 35 mm, preto e branco e a cores. Isto ampliaria a representatividade dos tipos mais comuns de matrizes flexíveis em coleções fotográficas e cinematográficas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMO, M.; MAGAUDDA, G.; TRIONFETTI NISINI, P.; TRONELLI, G. Susceptibility of Cellulose to Attack by Cellulolytic Microfungi after Gamma Irradiation and Ageing. *Restaurator*, v. 24, n. 3, p. 145–151, 2003.
- ALLEN, N. S.; EDGE, M.; APPLEYARD, J. H.; JEWITT, T. S.; HORIE, C. V.; FRANCIS, D. Degradation of cellulose triacetate cinematographic film: Prediction of archival life. *Polymer Degradation and Stability*, v. 23, p. 43–50, 1988.
- ARTIOLI, G. Overview of the analytical techniques. In: ARTIOLI, G. *Scientific Methods and Cultural Heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. New York: Oxford Scholarship, 2010. p. 16–198.
- BALLOFFET, NELLY & HILLE, J. *PRESERVATION and CONSERVATION for Libraries and Archives*. Chicago: American Library Association, 2005.
- BERCHE, P. Louis Pasteur, from crystals of life to vaccination. *Clinical Microbiology and Infection*, v. 18, n. SUPPL. 5, p. 1–6, 2012.
- BEREJO, A. The conservation and preservation of film and magnetic materials (2): Magnetic materials. *Library Review*, v. 53, n. 7, p. 372–378, 2004.
- BERGMAN, Å.; RYDÉN, A.; LAW, R. J.; DE BOER, J.; COVACI, A.; ALAEE, M.; BIRNBAUM, L.; PETREAS, M.; ROSE, M.; SAKAI, S.; VAN DEN EEDE, N.; VAN DER VEEN, I. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environment International*, v. 49, p. 57–82, 2012.
- BICCHIERI, M.; MONTI, M.; PIANTANIDA, G.; SODO, A. Effects of gamma irradiation on deteriorated paper. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 125, p. 21–26, 2016.
- BIGOURDAN, J.; ADELSTEIN, P. Z.; REILLY, J. M. Use of Micro-Environments for the Preservation of Cellulose Triacetate Photographic Film \*. *Journal of Imaging Science and Technology*, v. 42, n. 2, p. 59–66, 1998.
- BINIAŚ, W.; BINIAŚ, D. Formation of Microfibres from Cellulose Acetate Butyrate by Electrospinning with a Surface Modified in Low-temperature Plasma. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, v. 22, n. 106, p. 37–42, 2014.
- BLETCHLY, J. D. The effect of gamma radiation on some wood-boring insects. *Annals of Applied Biology*, v. 49, n. 2, p. 362–370, 1961.
- BLETCHLY, J. D. Effects on subsequent generations after  $\gamma$ -irradiation of larvae of *Lyctus brunneus* (Steph.) (Coleoptera, Lyctidae). *Annals of Applied Biology*, v. 50, n. 4, p. 661–667, 1962.
- BLETCHLY, J. D.; FISHER, R. C. Use of Gamma Radiation for the Destruction of Wood-boring insects. *Nature*, v. 179, n. March 30, p. 670, 1957.
- BORREGO, S.; GUIAMET, P.; GÓMEZ DE SARAVIA, S.; BATISTINI, P.; GARCIA, M.; LAVIN, P.; PERDOMO, I. The quality of air at archives and the biodeterioration of photographs. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 64, n. 2, p. 139–145,

2010.

BRATU, E.; MOISE, I. V.; CUTRUBINIS, M.; NEGUT, D. C.; VIRGOLICI, M. Archives decontamination by gamma irradiation. *Nukleonika*, 2009.

BURGE, D. M.; REILLY, J. M.; NISHIMURA, D. W. Effects of Enclosure Papers and Paperboards Containing Lignins on Photographic Image Stability. *Journal of the American Institute for Conservation*. v. 41, n. 3, p. 279–290, 2017.

BUTTERFIELD, F. J. The Potential Long-Term Effects of Gamma Irradiation on Paper. *Studies in Conservation*, v. 32, n. 4, p. 181–191, 1987.

CALVO, W. A. P. *Desenvolvimento do sistema de irradiação em um irradiador multipropósito de cobalto-60 tipo compacto*. 2005, 159 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CALVO, W. A. P.; DUARTE, C. L.; MACHADO, L. D. B.; MANZOLI, J. E.; GERALDO, A. B. C.; KODAMA, Y.; SILVA, L. G. A.; PINO, E. S.; SOMESSARI, E. S. R.; SILVEIRA, C. G.; RELA, P. R. Electron beam accelerators-trends in radiation processing technology for industrial and environmental applications in Latin America and the Caribbean. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 8, p. 1276–1281, 2012.

CANEVA, G.; NUGARI, M. P.; SALVADORI, O. *Biology in the conservation of Works of art*. Rome: Internacional Centre for the Study of the Preservation - ICCROM, 1991.

CARNEIRO, H. *Comida e Sociedade: uma História da Alimentação*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003.

CASSARES, N. C. *COMO FAZER CONSERVAÇÃO PREVENTIVA EM ARQUIVOS E BIBLIOTECAS*. Projeto Como Fazer. ed. São Paulo: Imprensa Oficial, 2000.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. A new value for the heat of fusion of a perfect crystal of cellulose acetate. *Polymer Bulletin*, v. 56, n. 4–5, p. 475–484, 2006.

CHOI, J. il; CHUNG, Y. J.; KANG, D. I.; LEE, K. S.; LEE, J. W. Effect of radiation on disinfection and mechanical properties of Korean traditional paper, Hanji. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 1051–1054, 2012.

CHRISTENSEN, M. C. FT-IR *Techniques for studying the composition and degradation of Photographic Materials*. p. 1–14, 2007.

COELHO, C. S. F. *Análise química, morfológica e microbiológica de negativos fotográficos do século XX*. 2015, 127p. Mestrado (Mestrado em Bioquímica) Universidade de Évora, Évora.

COPPOLA, F.; FIORILLO, F.; MODELLI, A.; MONTANARI, M.; VANDINI, M. Effects of  $\gamma$ -ray treatment on paper. *Polymer Degradation and Stability*, v. 150, n. December 2017, p. 25–30, 2018.

CORBETT, D. J. *Motion picture and television film: image control and processing techniques*. New York: Focal Press, 1968.

CORTELLA, L.; TRAN, Q. K.; GLUSZEWSKI, W.; MOISE, I. V.; PONTA, C. C. Nuclear Techniques for Preservation of Cultural Heritage Artefacts. *Technical Report for the International Atomic Energy Agency*, September, p. 1–44, 2015.

- D'ALMEIDA, M. L. O.; BARBOSA, P. de S. M.; BOARATTI, M. F. G.; BORRELY, S. I. Radiation effects on the integrity of paper. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 78, n. 7–8, p. 489–492, 2009.
- DA SILVA, M.; MORAES, A. M. L.; NISHIKAWA, M. M.; GATTI, M. J. A.; VALLIM DE ALENCAR, M. A.; BRANDÃO, L. E.; NÓBREGA, A. Inactivation of fungi from deteriorated paper materials by radiation. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 57, n. 3, p. 163–167, 2006.
- DAS NEVES, S.; DE PAOLI, M.-A. Photoelectrochemistry of polyaniline supported in a microporous cellulose acetate membrane. *Synthetic Metals*, v. 96, n. 1, p. 49–54, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677998000629>>.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA* - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DESPOT, R.; HASAN, M.; RAPP, A. O.; BRISCHKE, C.; HUMAR, M.; WELZBACHER, C. R.; RAŽEM, D. Changes in Selected Properties of Wood Caused by Gamma Radiation. In: Adrovic, F. *Gamma Radiation*. London: Intechopen, 2012. p. 281–304.
- DRÁBKOVÁ, K.; ĎUROVIČ, M.; KUČEROVÁ, I. Influence of gamma radiation on properties of paper and textile fibres during disinfection. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 152, n. July, p. 75–80, 2018.
- EBRAHIM, S. M.; KASHYOUT, A. B.; SOLIMAN, M. M. Electrical and structural properties of polyaniline/cellulose triacetate blend films. *Journal of Polymer Research*, v. 14, n. 5, p. 423–429, 2007.
- ELIAS, I. B. *Valor de contemporaneidade: conservação e restauro de obras de arte*. São Paulo: EDUC : FAPESP, 2016.
- EYSSA, H.M. OSMAN, M. KANDIL, S.A. ABDELRAHMAN, M. M. Effect of ion and electron beam irradiation on surface morphology and optical properties of PVA. *Nuclear Science and Techniques*, v. 26, n. March, p. 1–6, 2016.
- FLANDRIN, J.-L.; MONTANARI, M. *Food: a culinary history from antiquity to the present*. New York: Columbia University Press, 2013.
- FRONER, Y.-A.; ROSADO, A. *Princípios históricos e filosóficos da Conservação Preventiva*. Tópicos em Conservação Preventiva-2. Belo Horizonte: Lacicor, 2008.
- GEBA, M.; LISA, G.; URSESCU, C. M.; OLARU, A.; SPIRIDON, I.; LEON, A. L.; STANCULESCU, I. Gamma irradiation of protein-based textiles for historical collections decontamination. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 118, n. 2, p. 977–985, 2014.
- GLAFKIDÈS, P. *Chimie et physique photographiques*. 3<sup>a</sup> ed. Paris: Publications photo-cinéma Paul Montel, 1967.
- GŁUSZEWSKI, W.; BORUC, B.; KUBERA, H.; ABBASOWA, D. The use of DRS and GC to study the effects of ionizing radiation on paper artifacts. *Nukleonika*, v. 60, n. 3, p. 665–668, 2015.
- GONZALEZ, M. E.; CALVO, A. M.; KAIRIYAMA, E. Gamma radiation for preservation

of biologically damaged paper. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 63, n. 3–6, p. 263–265, 2002.

GREATHOUSE, G. A. *Deterioration of Materials: Causes and Preventive Techniques*. Nova Iorque: Reinhold Pub. Corp., 1954.

HAVERMANS, J. Introduction. In: *Uses of ionizing radiation for tangible cultural heritage conservation*. Vienna: IAEA, 2017, p. 1–8.

HEGAZY, E. A.; ABDEL-REHIM, H.; DIAA, D. A.; EL-BARBARY, A. Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers. *International Atomic Energy Agency*, n. May, p. 64–84, 2009.

HORÁKOVÁ, H.; MARTINEK, F. Disinfection of Archive Documents by Ionizing Radiation. *Restaurator*, v. 6, n. 3–4, p. 205–216, 1984.

HORVATH, D. G. *The acetate negative survey*. Louisville: University of Louisville, February, 1987.

HUGO, W. B. A brief history of heat, chemical and radiation preservation and disinfection. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 36, n. 3–4, p. 197–217, 1995.

HULL, T. R.; WITKOWSKI, A.; HOLLINGBERY, L. Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 8, p. 1462–1469, 2011

IAEA. *Radiation Safety of Gamma, Electron and X Ray Irradiation Facilities: specific safety guide*. Vienna: IAEA, 2010.

IAEA. *Dosimetry for food irradiation*. Vienna: IAEA, 2002.

IAEA. *Emerging applications of radiation processing*. Vienna: IAEA, 2004.

IAEA. *Guidelines for industrial radiation sterilization of disposable medical products (Cobalt-60 Gamma Irradiation)*. Vienna: IAEA, 1990.

IAEA. *Stability and stabilization of polymers under irradiation*. Vienna: IAEA, 1999.

IAEA. *Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*. Vienna: IAEA, 2017.

JIMÉNEZ, M. R., KUHN, G. R. *Toxicología Fundamental*. Sevilla: Diaz de Santos, 2009.

JIMÉNEZ-REYES, M.; TENORIO, D.; ROJAS-ROBLES, M.; GARCÍA-ROSALES, G. Physicochemical behavior of several kinds of paper under gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 148, n. February, p. 13–18, 2018.

KANTOĞLU, Ö.; ERGUN, E.; OZMEN, D.; HALKMAN, H. B. D. A biological survey on the Ottoman Archive papers and determination of the D10value. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 144, n. June 2017, p. 204–210, 2018.

KAVKLER, K.; PUCIĆ, I.; ZALAR, P.; DEMŠAR, A.; MIHALJEVIĆ, B. Is it safe to irradiate historic silk textile against fungi? *Radiation Physics and Chemistry*, v. 150, n. December 2017, p. 101–110, 2018.

KODAMA, Y.; RODRIGUES, O.; HENRIQUE, R.; GARCIA, L.; DE, P.; SANTOS, S.; VASQUEZ, P. A. S. Study of free radicals in gamma irradiated cellulose of cultural heritage materials using Electron Paramagnetic Resonance. *Radiation Physics and*

*Chemistry*, 2016.

KRASOVSKII, A. N.; BORISOVA, S. V.; OSMOLOVSKAYA, N. A.; VASIL'EVA, I. V.; MYAKIN, S. V. The film structure of plasticized cellulose triacetate modified by electron-beam treatment. *High Energy Chemistry*, v. 45, n. 4, p. 259–264, 2011.

LITTLEJOHN, D.; PETHRICK, R. A.; QUYUE, A.; BALLANY, J. M. Investigation of the degradation of cellulose acetate museum artefacts. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 1, p. 416–424, 1 jan. 2013.

MAGAUDDA, G. The recovery of biodeteriorated books and archive documents through gamma radiation: Some considerations on the results achieved. *Journal of Cultural Heritage*, v. 5, n. 1, p. 113–118, 2004.

MARQUES, G. da C. *Física: tendências e perspectivas*. São Paulo: Editora da Física, 2005.

MICHAELSEN, A.; PINZARI, F.; BARBABIETOLA, N.; PIÑAR, G. Monitoring the effects of different conservation treatments on paper-infecting fungi. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 84, p. 333–341, 2013.

MICHELE R. DERRICK, D.; STULIK, J. M. L. *Infrared spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999.

MITRAN, A.; PONTA, C.; DANIS, A. TRAITEMENT ANTIMICROBIEN DES FILMS CINÉMATOGRAPHIQUES AU MOYEN DU RAYONNEMENT GAMMA. *La conservation à l'ère du numérique, Actes des quatrième journées internationales d'études de l'ARSAG, Groupe Lienhart Press*, p. 235–248, 2002.

MIZERA, A.; MANAS, M.; HOLIK, Z.; MANAS, D.; STANEK, M.; CERNY, J.; BEDNARIK, M.; OVSIK, M. Properties of selected polymers after radiation cross-linking. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*, v. 6, n. 6, p. 592–599, 2012.

MOISE, I. V.; ENE, M.; NEGUT, C. D.; CUTRUBINIS, M.; MANEA, M. M. Radiation processing for cultural heritage preservation - Romanian experience. *Nukleonika*, v. 62, n. 4, p. 253–260, 2017.

MOISE, I. V.; VIRGOLICI, M.; NEGUT, C. D.; MANEA, M.; ALEXANDRU, M.; TRANDAFIR, L.; ZORILA, F. L.; TALASMAN, C. M.; MANEA, D.; NISIPEANU, S.; HAIDUCU, M.; BALAN, Z. Establishing the irradiation dose for paper decontamination. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 8, p. 1045–1050, 2012.

MOURA, E. a. .; ORTIZ, a. .; WIEBECK, H.; PAULA, a. B. .; SILVA, a. L. .; SILVA, L. G. . Effects of gamma radiation on commercial food packaging films—study of changes in UV/VIS spectra. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 71, n. 1–2, p. 201–204, 2004.

NABILI, A.; FATTOUM, A.; BROCHIER-SALON, M. C.; BRAS, J.; ELALOUI, E. Synthesis of cellulose triacetate-I from microfibrillated date seeds cellulose (*Phoenix dactylifera* L.). *Iranian Polymer Journal* (English Edition), v. 26, n. 2, p. 137–147, 2017.

NEBLETTE, C. B. *La fotografía. sus materiales y procedimientos*. Barcelona: Omega, 1958.

NEDO (NEW ENERGY AND INDUSTRIAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT ORGANIZATION). *Hazard Assessment Report Cabinet order number in the gazetted list*

( *Law for PRTR and Promotion of Chemical Management* ): 1-116 CAS registry number : 107-06-2. Kawasaki: New Energy and Industrial Technology Development Organization Outsourcer, 2004.

NEGUT, C.-D.; BERCU, V.; DULIU, O.-G. Defects induced by gamma irradiation in historical pigments. *Journal of Cultural Heritage*, v. 13, n. 4, p. 397–403, 2012.

NITTERUS, M. Fungi in archives and libraries. *Restaurator*, v. 21, n. 1, p. 25–40, 2000.

NORRIS, D. H.; GUTIERREZ, J. J. *Issues in the Conservation of Photographs*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2010.

NOUAILHETAS, Y.; EDUARDO, C.; ALMEIDA, B. de. *Radiações Ionizantes e a Vida*. Rio de Janeiro: CNEN, 2008.

NOUH, S. A.; MOHAMED, A.; EL HUSSNIENY, H. M.; SAKR, E. M. Thermal and optical properties of electron beam irradiated cellulose triacetate. *Materials Chemistry and Physics*, v. 110, n. 2–3, p. 376–379, 2008.

NOUH, S. A.; WAHAB, L. A.; EISSA. Effect of UV radiation on the thermal degradation of cellulose triacetate. *Radiation Measurements*, v. 30, n. 6, p. 753–757, 1999.

NUNES, I.; MESQUITA, N.; CABO VERDE, S.; JOÃO TRIGO, M.; FERREIRA, A.; MANUELA CAROLINO, M.; PORTUGAL, A.; LUÍSA BOTELHO, M. Gamma radiation effects on physical properties of parchment documents: Assessment of Dmax. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 12, p. 1943–1946, 2012.

PAVÃO, L. *Conservação de Coleções de Fotografia*. Lisboa: Dinalivro, 1997.

PAVON FLORES, S. C. Gamma Radiation as Fungicide and Its Effects on Paper. *Bulletin of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic*, v. 16, n. 1, p. 15–44, 1976.

POINTING, S. B.; JONES, E. B. G.; JONES, A. M. Decay prevention in waterlogged archaeological wood using gamma irradiation. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 42, n. 1, p. 17–24, 1998.

PONTA, C. C. Irradiation Conservation of Cultural Heritage. *Nuclear Physics News*, v. 18, n. 1, p. 22–24, 2008.

PONTA, C. C. Emergency intervention at National Film Archive. In: *Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*. Vienna: IAEA, 2017, p. 131–135.

PORK, H. J.; TEYGELER, R. *Preservation Science Survey: An Overview of Recent Developments in Research on the Conservation of Selected Analog Library and Archival Materials*. Amsterdam: European Commission on Preservation and Access, 2001.

RAGHU, S.; ARCHANA, K.; SHARANAPPA, C.; GANESH, S.; DEVENDRAPPA, H. The physical and chemical properties of gamma ray irradiated polymer electrolyte films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 426, p. 55–62, 2015.

RAGHU, S.; KILARKAJE, S.; SANJEEV, G.; NAGARAJA, G. K.; DEVENDRAPPA, H. Effect of electron beam irradiation on polymer electrolytes: Change in morphology, crystallinity, dielectric constant and AC conductivity with dose. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 98, p. 124–131, 2014.



- RAI, V. N.; MUKHERJEE, C.; JAIN, B. Optical properties (uv-vis and ftir) of gamma irradiated polymethyl methacrylate (pmma). *Cornell University Library*, 27 de outubro de 2016. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1611.02129v1>. Acesso em: 17 de novembro de 2017.
- RAMIERE, R. Protection de l'environnement culturel par les techniques nucleaires. In: *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*, Vienna: IAEA, 1982.
- REILLY, J. M. *Guideweb IPI Storage guide for acetate film*. New York:Rochester Institute of Technology, 1993.
- RICHARDSON, E.; TRUFFA GIACHET, M.; SCHILLING, M.; LEARNER, T. Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss. *Polymer Degradation and Stability*, v. 107, p. 231–236, 2014.
- RIZZO, M. M.; MACHADO, L. D. B.; BORRELY, S. I.; SAMPA, M. H. O.; RELA, P. R.; FARAH, J. P. S.; SCHUMACHER, R. I. Effects of gamma rays on a restored painting from the XVIIth century. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 63, n. 3–6, p. 259–262, 2002.
- RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, 2012.
- RODRIGUES FILHO, G.; TOLEDO, L. C.; CERQUEIRA, D. A.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; DA SILVA MEIRELES, C.; OTAGURO, H.; ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B. Water flux, DSC, and cytotoxicity characterization of membranes of cellulose acetate produced from sugar cane bagasse, using PEG 600. *Polymer Bulletin*, v. 59, n. 1, p. 73–81, 2007.
- RODRIGUES JUNIOR, A. de A. *Irradiadores industriais e sua radioproteção*. Maringá-PR: Edição do autor, 2014.
- SABHARWAL, S. Electron beam irradiation applications. In: *Proceedings of PAC2013*, Pasadena. Pasadena: 2013.
- SANTOS, P. de S. *Estudo e otimização dos parâmetros de processamento por radiação gama em escala industrial considerando fatores operacionais*. 2017, 92 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- SANTOS, P. S.; VASQUEZ, P. A. S. Two-faces stationary irradiation method and dosimetric considerations for radiation processing at the multipurpose gamma irradiation facility/ IPEN- CNEN. *INAC 2015* ed. São Paulo: ABEN, 2015.
- SAVINO, M. Creating the idea of the museum through the pages of the journal Mouseion. In: DE GRUYTER, W. (Ed.). *Images of the art museum. Connecting Gaze and dicourse in the history of museology: an introduction*. Berlin: Gruyter, p. 111–132, 2017.
- SCHISLER, M. W. L. *Revelação em Preto e Branco* - a imagem com qualidade. São Paulo, SENAC, 1995.
- SEQUEIRA, S.; CABRITA, E. J.; MACEDO, M. F. Antifungals on paper conservation: An overview. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 74, p. 67–86, 2012.
- SEVERIANO, L. C.; LAHR, F. A. R.; BARDI, M. A. G.; MACHADO, L. D. B.

Evaluation of the effects of gamma radiation on thermal properties of wood species used in Brazilian artistic and cultural heritage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, n. 3, p. 783–786, 2011.

SHORT, N. M.; MALIN, D.; LIGHT, D. L. *The Focal Encyclopedia of Photography*. Oxford: Elsevier, 2007.

SOARES, J. A. N. T. Introduction to optical characterization of materials. In: SARDELA, M. (Ed.). *Practical Materials Characterization*. New York: Springer, p. 43–92, 2014.

SPADARO, G.; ALESSI, S.; DISPENZA, C. IONIZING RADIATION-INDUCED CROSSLINKING AND DEGRADATION OF POLYMERS. In: *Applications of ionizing radiation in materials processing*. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, p. 167–182, 2017.

STUART, B. H. Chromatography and electrophoresis equipment. *Nature*. v. 303, n. 5912, p. 96–98, 1983.

STUART, B. H. Molecular Spectroscopy. In: STUART, B.H. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons, Ltd, p. 110–208, 2007.

STUART, B. H. Thermal and Mechanical Analysis. In: STUART, B.H. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons, Ltd, p. 341–377, 2007.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, M. A. R. R. *RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA: Fundamentos*. Rio de Janeiro: CNEN, 2014.

TOMAN, J. (UNESCO). *Cultural property in war: improvement in protection*. Ethics ser ed. Paris: UNESCO Publishing, 2009.

TOMAZELLO, M. G. C. *A aplicabilidade da radiação gama no controle de fungos que afetam papéis*. 1994. 185 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

TRAN, Q. K.; CORTELLA, L. The state of the art in radiation processing for cultural heritage in France. In: *Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*. Vienna: IAEA, p. 221–228, 2017.

TSAI, D. *Aplicação da radiação por feixe de elétrons como agente esterilizante de microrganismos em substrato turfoso*. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

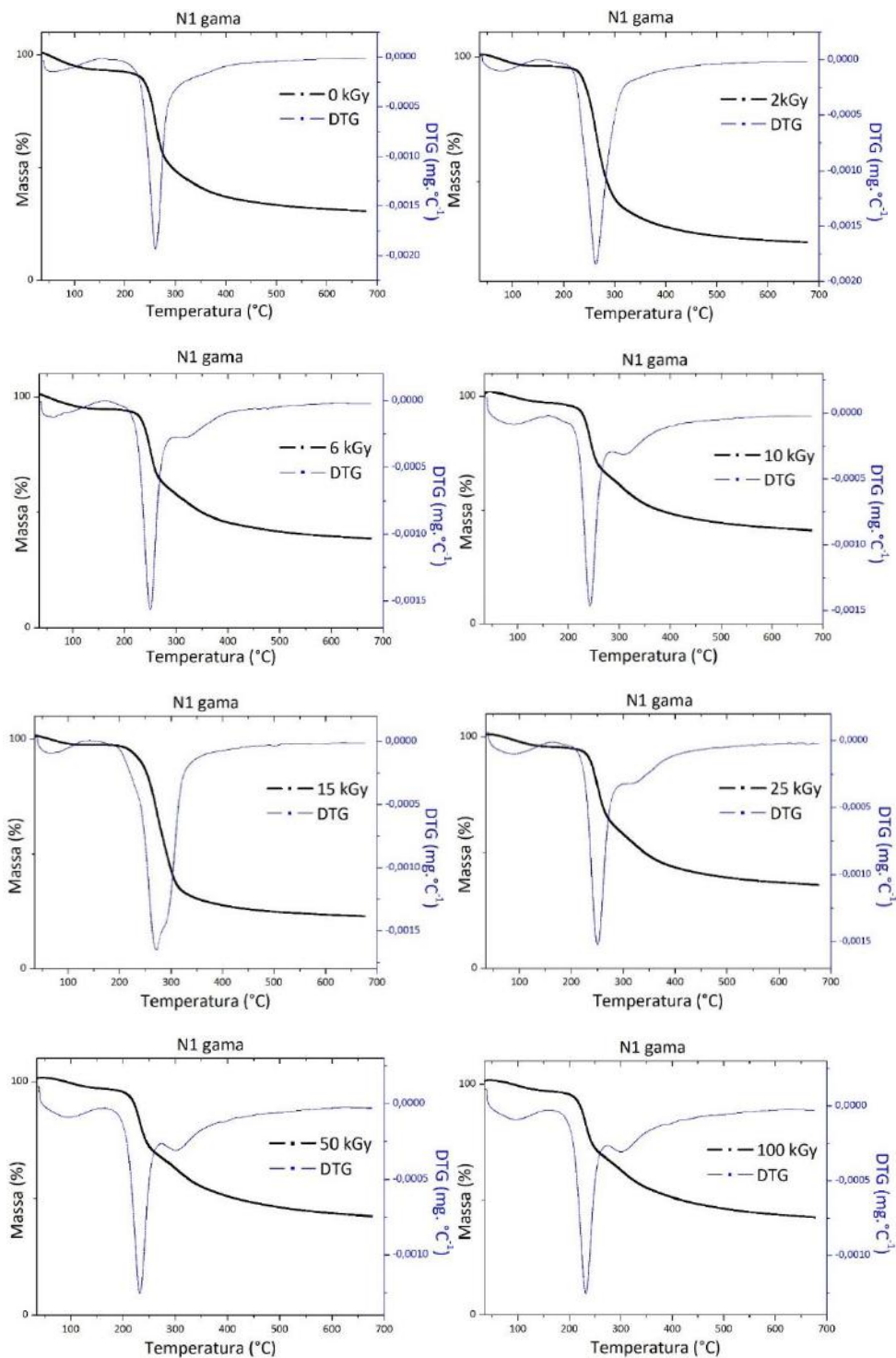
UNESCO. *Basic texts*: 2018 edition; including texts and amendments adopted by the General Conference at its 39th session (Paris, 30 October–14 November 2017); 2018.

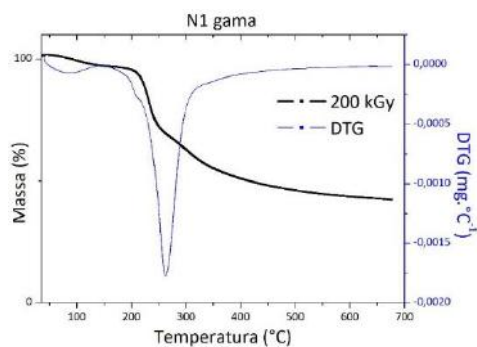
VIEIRA, F. F.; DEL MASTRO, N. L. Comparison of  $\gamma$ -radiation and electron beam irradiation effects on gelatin. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 63, n. 3–6, p. 331–332, 2002.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. *Radiation Physics*: interaction of radiation with matter. v. 3, n. 1, p. 57–67, 2009.

**ANEXO I – Curvas de TG-DTG para cada amostra e dose de irradiação aplicada.**

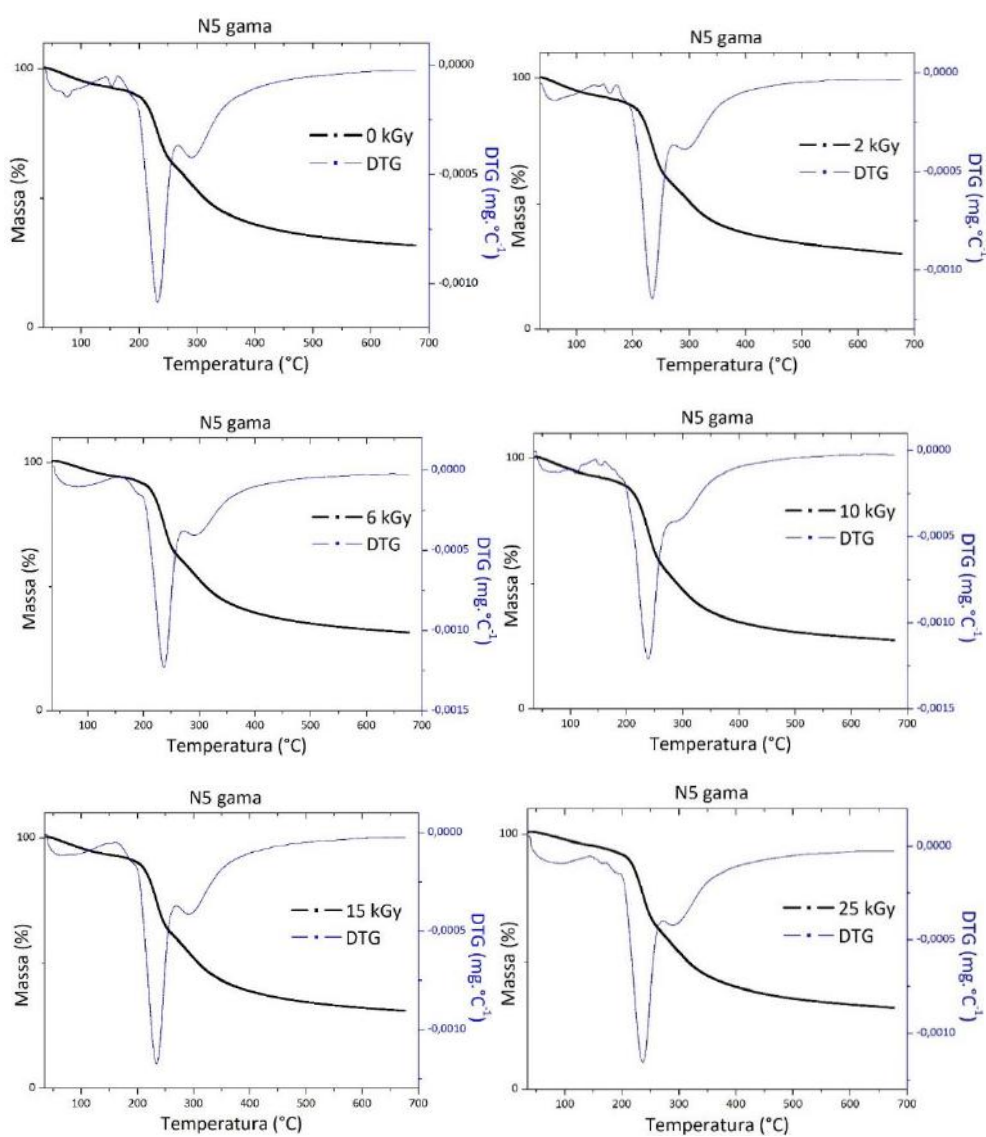
Figura I. 1- Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N1 para as irradiações com raios gama.

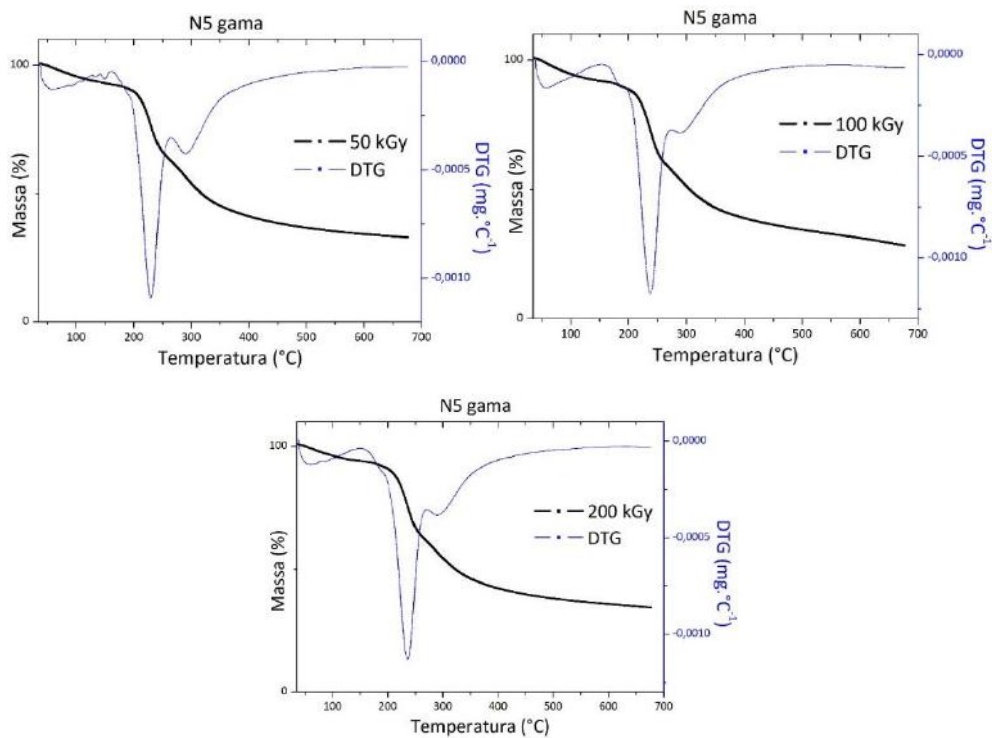




Fonte: autora da dissertação.

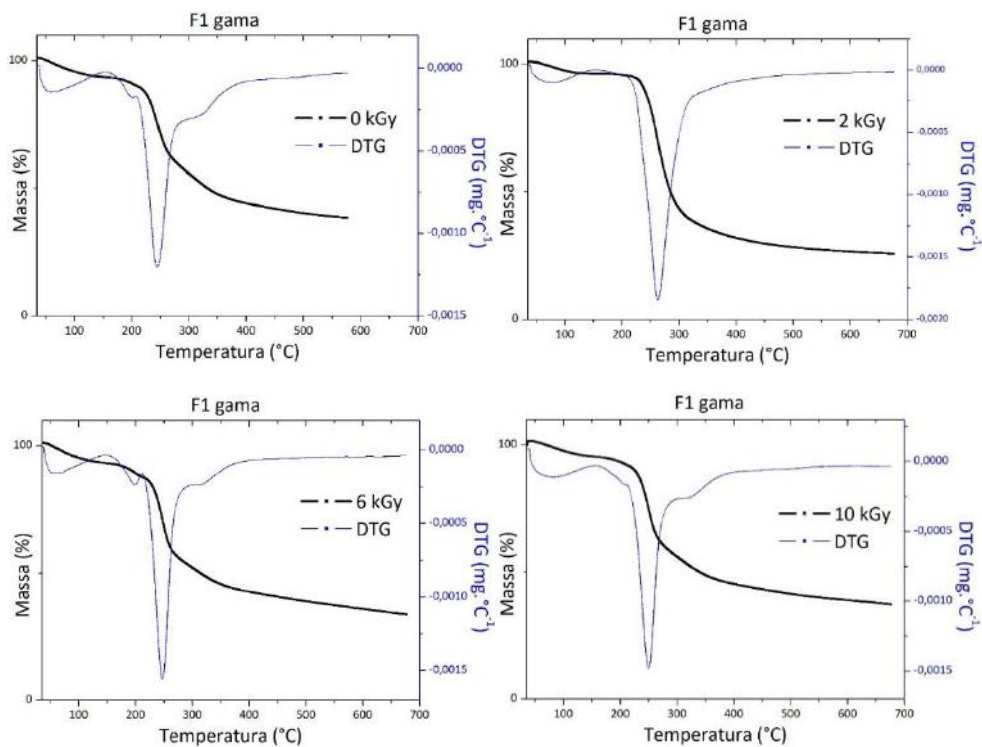
Figura I. 2- Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N2 para as irradiações com raios gama.

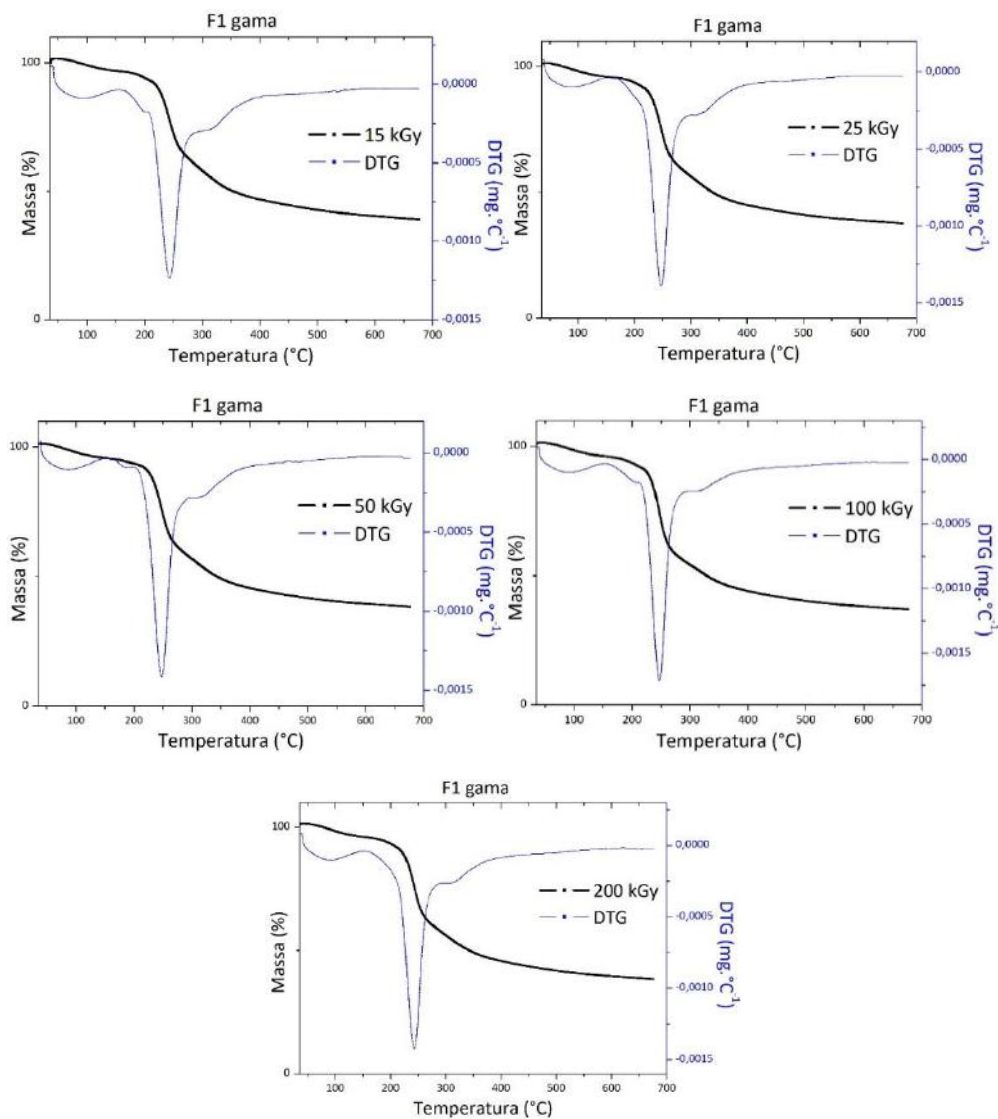




Fonte: autora da dissertação.

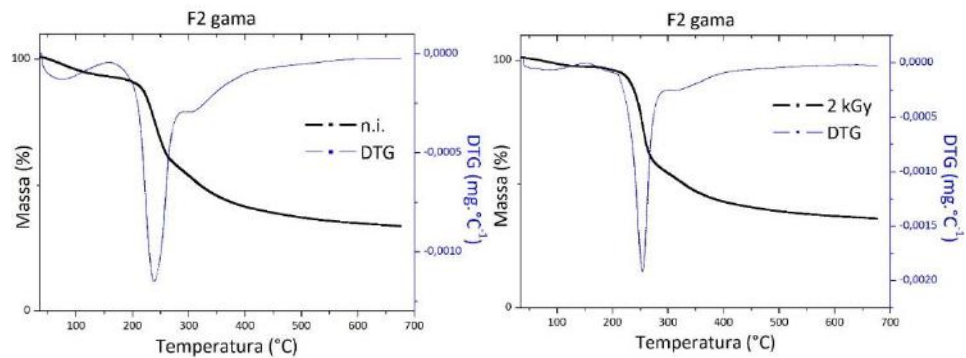
Figura I. 3 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F1 para as irradiações com raios gama.

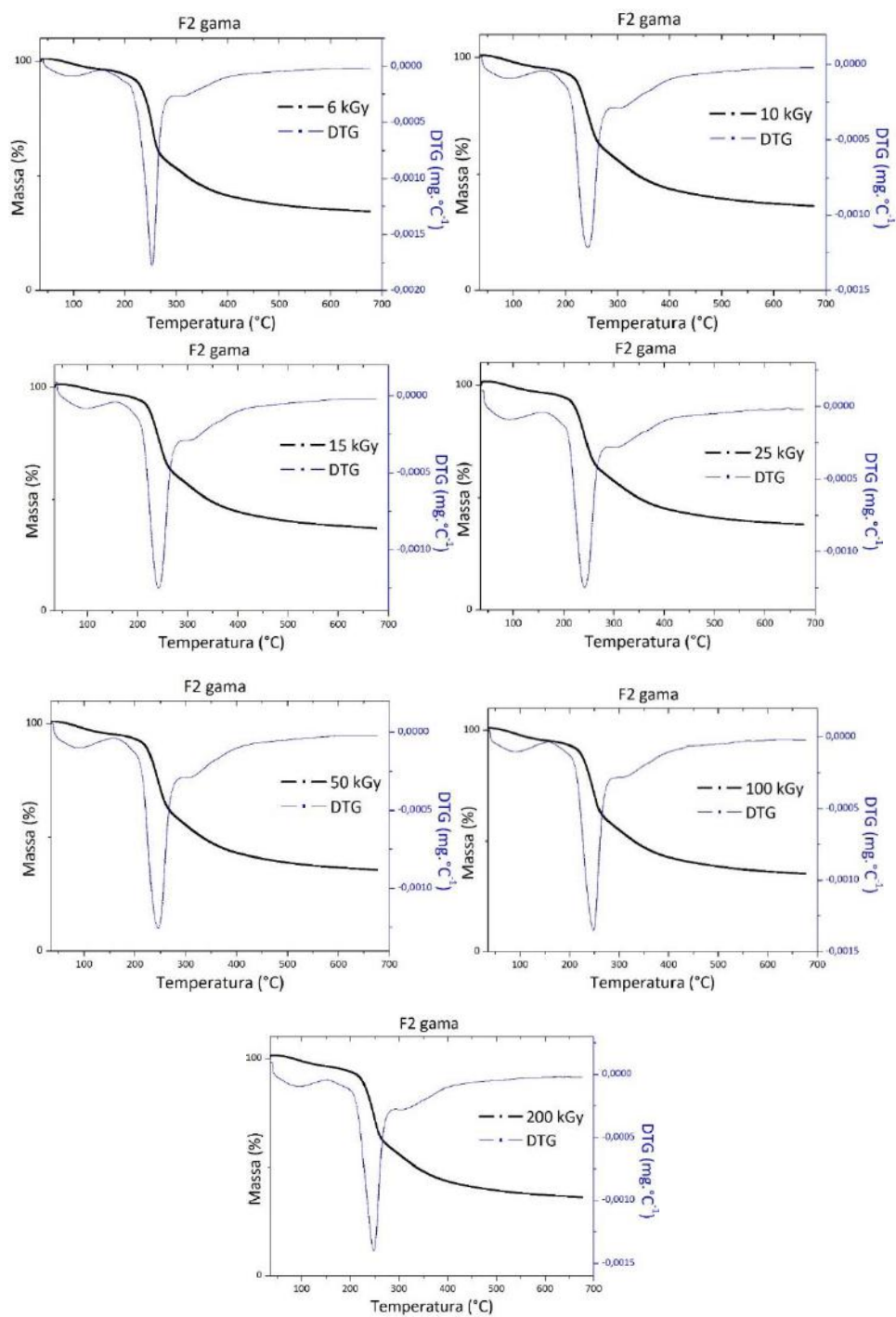




Fonte: autora da dissertação.

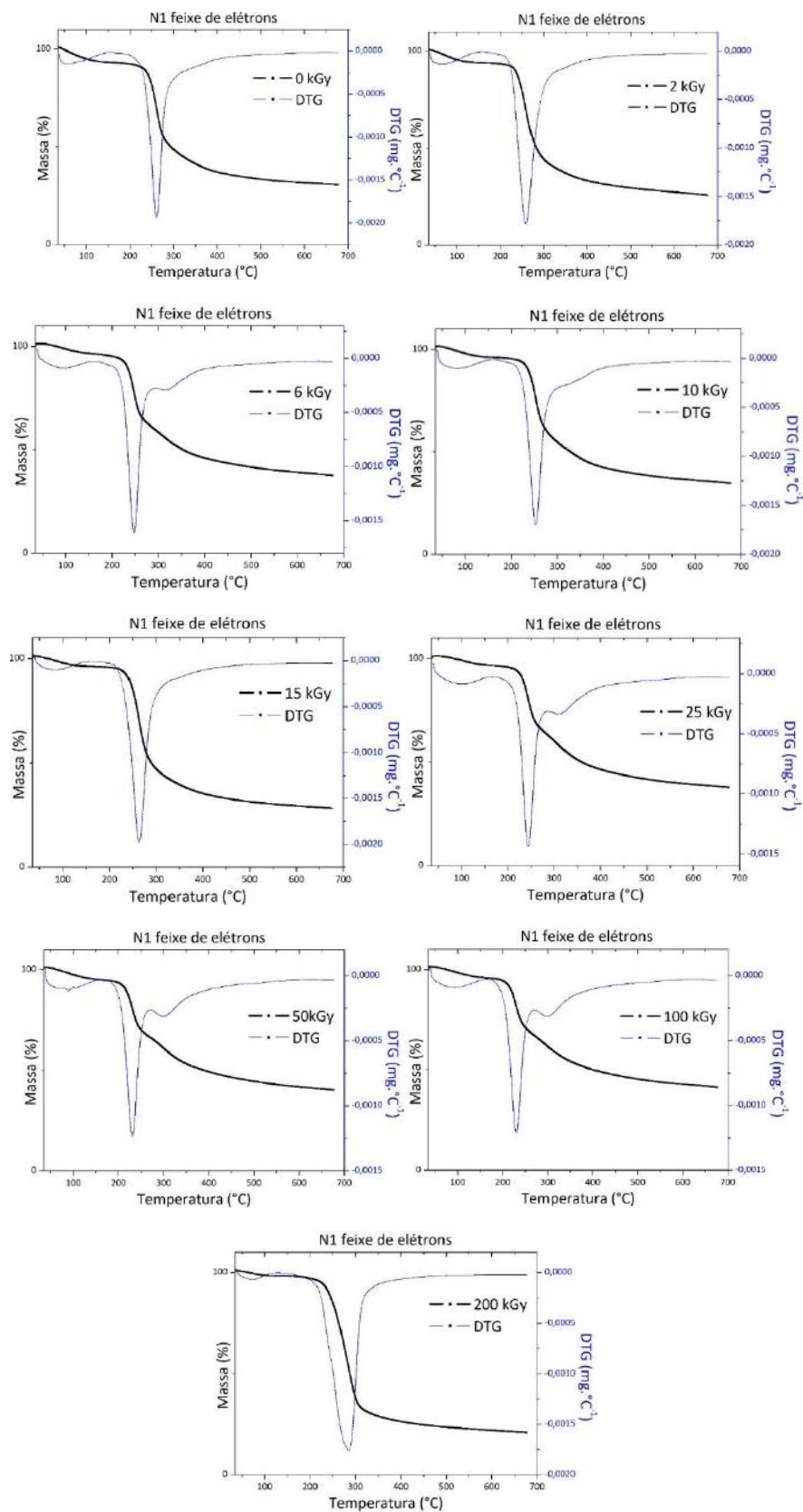
Figura I. 4 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F2 para as irradiações com raios gama.





Fonte: autora da dissertação.

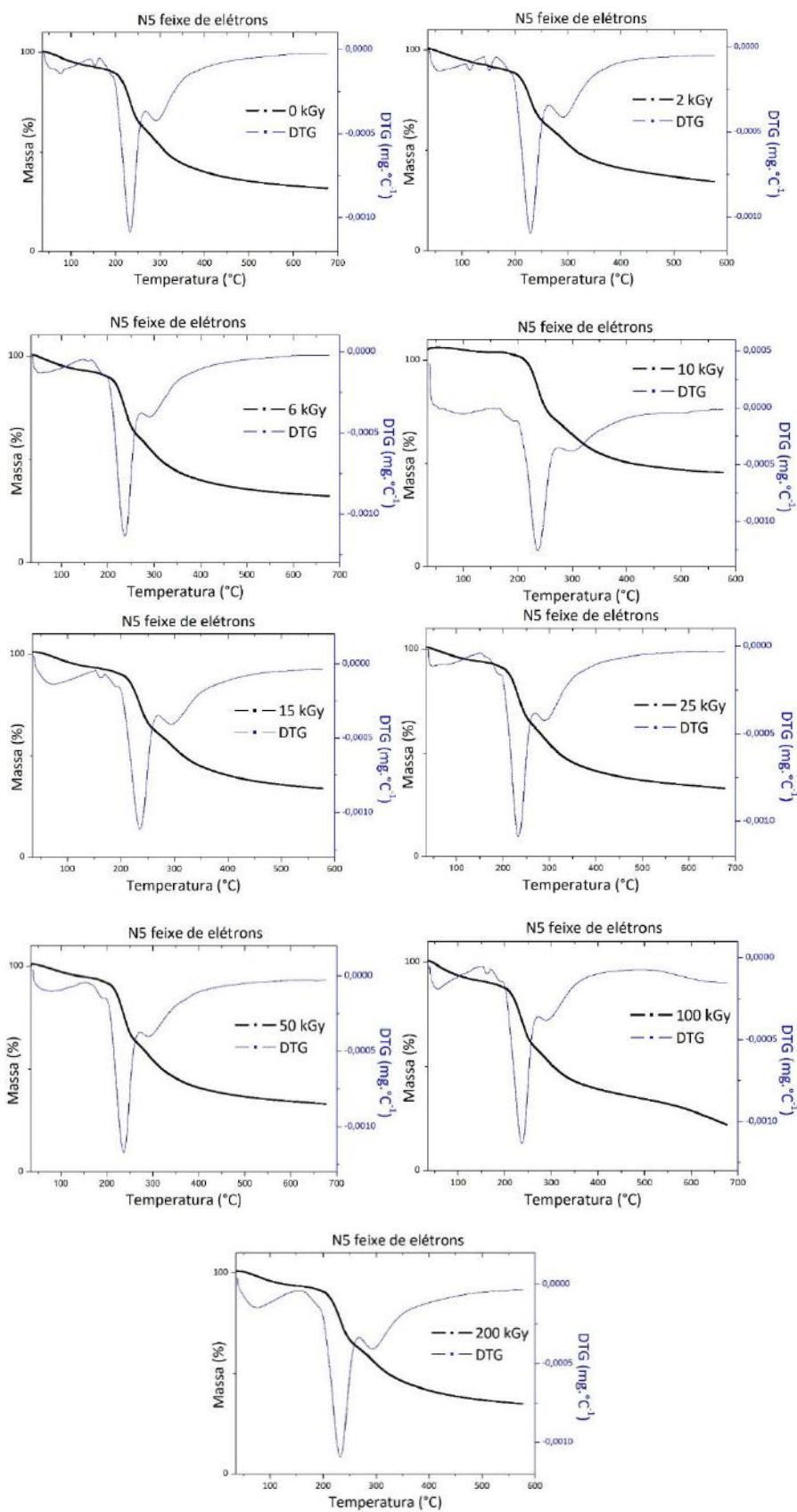
Figura I. 5 - Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N1 para as irradiações com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

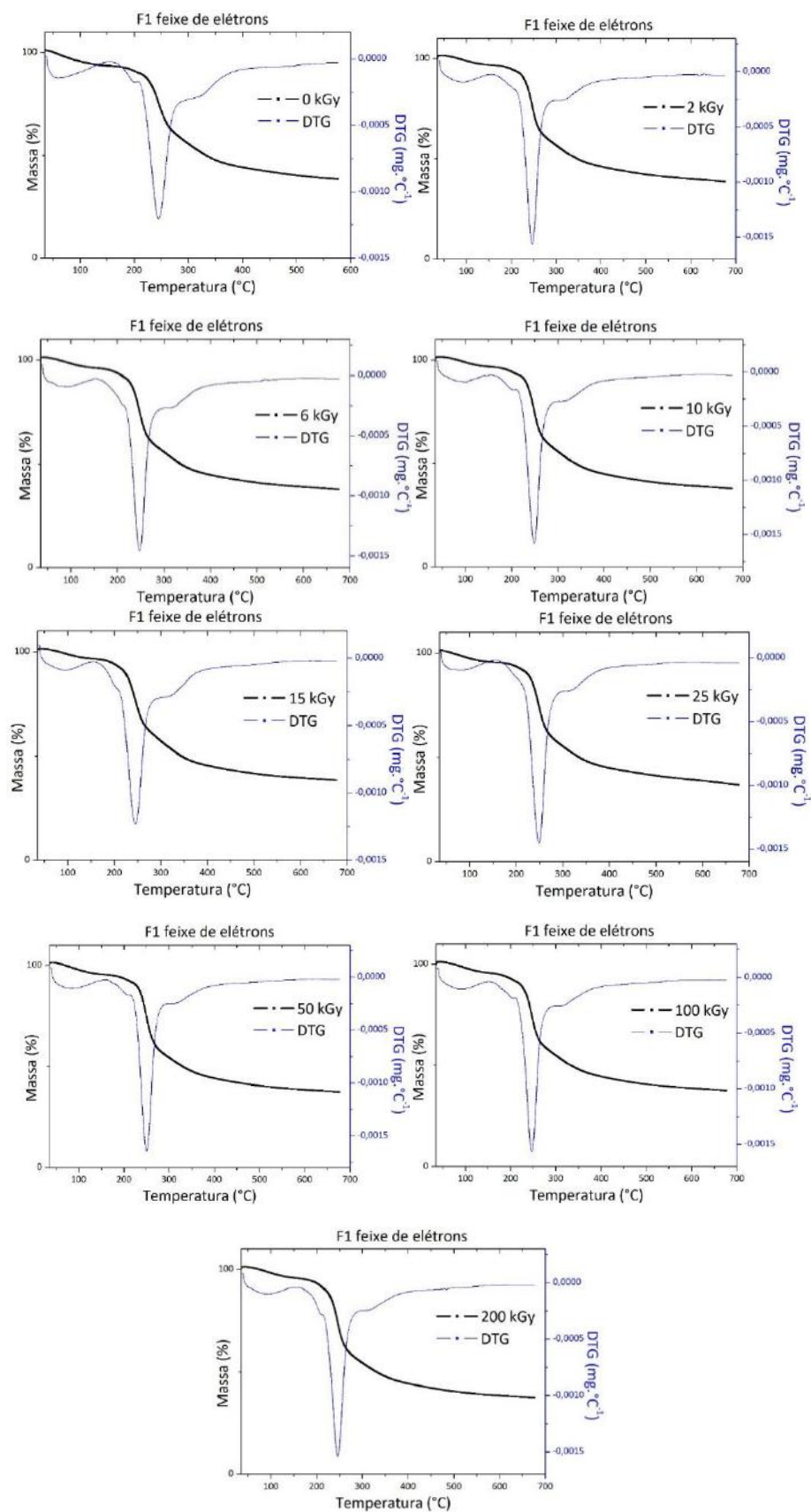


Figura I. 6 - Curvas TG-DTG da amostra de negativo fotográfico N2 para as irradiações com feixe de elétrons.



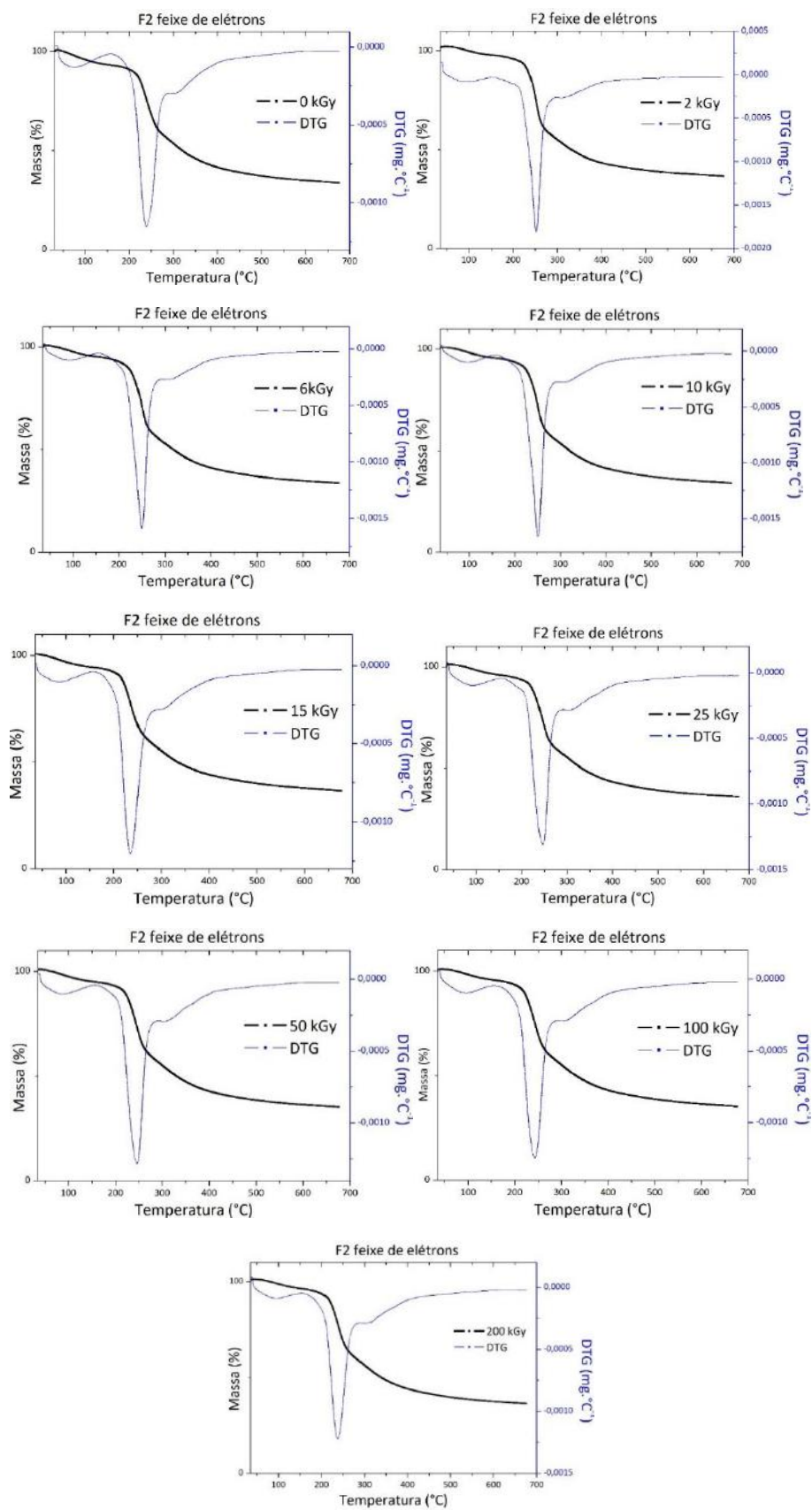
Fonte: autora da dissertação.

Figura I. 7 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F1 para as irradiações com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

Figura I. 8 - Curvas TG-DTG da amostra de filme cinematográfico F2 para as irradiações com feixe de elétrons.



Fonte: autora da dissertação.

## **ANEXO II – Protocolo para descontaminação de bens culturais utilizando radiação ionizante – descrição do processo, procedimentos e registros.**

### **1 Introdução**

A descontaminação (desinfecção) de grandes quantidades de materiais infectados por fungos pode ser feita utilizando radiação ionizante. Para isso, os materiais contaminados serão expostos em direção a uma fonte de irradiação com uma dose determinada, que deve ser estabelecida antecipadamente. A irradiação com raios gama, que deve provir do isótopo Cobalto-60, é característica da radiação eletromagnética (como as ondas magnéticas de rádio ocorrem em microondas), que são capazes de atravessar totalmente os materiais e não deixam nenhum resíduo (radioativo) no material tratado. O feixe de elétrons é produzido a partir de uma fonte elétrica e é de rápida aplicação.

Uma vez tratados, os materiais podem ser, após a remoção segura da contaminação da superfície (isto é, poeira, fungo morto, resíduos, etc.), colocados de volta com segurança no repositório livre de contaminação.

### **2 Assunto e área de aplicação**

Este protocolo descreve a qualidade de como entregar e tratar materiais contaminados usando radiação gama. O processo de descontaminação será aplicado em materiais colocados em paletes.

### **3 Condições**

Uma das principais condições de uma descontaminação eficaz, resultando na menor deterioração possível dos materiais devido ao tratamento, é a homogeneidade da massa dos materiais a serem tratados. Isto, porque a pesquisa na prática provou que a dose recebida diferia por tipo de objeto presente em um palete e que um efeito indesejado foi encontrado da densidade do volume (massa por distribuição de volume). Um palete de construção inadequado pode resultar em uma dose não homogênea dos objetos.

## 4 Terminologia e definições

*(esta seção contém uma lista com terminologia e definições, e pode ser expandida, etc.)*

Descontaminação: desinfecção

Desinfecção: morte de microorganismos

Fonte de Cobalto-60: o cobalto é um metal que pode ser encontrado na natureza como estável (não radioativo) e não-estável (radioativo). O isótopo radioativo mais conhecido e utilizado é o cobalto-60.

Raios Gama: Ondas ionizantes eletromagnéticas invisíveis com um nível de energia mais elevado do que a luz UV, por exemplo.

Ondas radioativas: radiação ionizante emitida por isótopos não-estáveis

Homogeneidade: comparável, de composição igual

Volume por massa: massa de um objeto dividida pelo seu volume

Folha de estiramento: folha polimérica, especialmente desenvolvida para embalagens de paletes e oferece proteção contra sujeira e poeira

## 5 Pré-tratamento de materiais a serem descontaminados

### 5.1 Isolamento da coleção

As coleções contaminadas devem ser isoladas de qualquer coleção não contaminada. Isso pode ser feito por meio de uma área de quarentena presente no mesmo ou em outro prédio.

### 5.2 Acondicionamento e entrega

Como os custos de tratamento são geralmente calculados por palete, este palete deve ser construído o mais economicamente possível. O palete deve ser embalado com folha elástica polimérica (por exemplo, película extensível 17  $\mu\text{m}$ ) e a parte superior deve ser embalada com uma folha superior.

Os materiais a serem descontaminados devem ser identificados e entregues em palete em bloco (100 x 120 cm) ou, de preferência, palete padrão (80 x 120 cm). A altura máxima dos materiais a descontaminar deve ser de 180 cm.

Deve-se ter cuidado com a homogeneidade da massa dos materiais presentes no palete. O volume máximo de massa deve ser  $(300 \pm 30)$  kg/m<sup>3</sup>. O volume de massa é medido no local do fornecedor. O peso máximo (bruto) de um palete é de 1000 kg.

*exemplo:* Suponha que uma caixa arquivística padrão seja de aproximadamente 4,5 a 5 kg e um medidor padrão de livros é de aprox. 40-50 kg. Assim, um palete padrão cheio pode conter aproximadamente 112 caixas arquivísticas.

### 5.2.1 *Em caso de necessidade de pré-embalamento*

A pré-embalagem ou re-embalagem dos materiais deve ser realizada pelo responsável, como o restaurador ou conservador. Caso seja exigida uma re-embalagem direta, a coleção deve ser entregue preferencialmente em caixas de papelão (caixa de arquivo, caixa de transporte, etc.). Também podem ser aplicadas caixas de polietileno. A massa e o tamanho dessas caixas devem ser compatíveis em tamanho e o conteúdo deve ser o mais homogêneo possível em massa.

### 5.2.2 *Os materiais já estão acondicionados e embalados*

Caso os materiais a serem tratados já estejam acondicionados e embalados cuidadosamente em caixas (caixas de arquivo morto, caixas de mudança), o empacotamento não é necessário. As caixas devem ser colocadas pelo solicitante em um palete, de modo que a distribuição de massa seja a mais homogênea possível. É preferível que cada uma tenha um desvio de massa máximo de aproximadamente 20%.

*recomendação:* é importante ter objetos/artefatos compatíveis em um palete. Assim, apenas livros, ou materiais arquivados soltos, bem embalados. Caixas semi cheias ou vazias devem ser evitadas.

*recomendação:* caso a pré-triagem não seja possível, as caixas mais pesadas devem ser igualmente distribuídas na parte mais baixa do palete. Isso é necessário para evitar danos nos materiais devido ao peso.

### 5.2.3 *dimensões e massas excepcionais*

Materiais com tamanho e massa excepcionais devem ser entregues ao fornecedor logo após o contato.

Em um volume de maior massa ( $300 \pm 30$ ) kg / m<sup>3</sup>, um palete pode ser trocado. Por exemplo, para esvaziar a área do meio (como uma chaminé).

## 5.3 **Registro**

Ficha de registro como informações da coleção, dose de aplicação sugerida.

## 6 **Transporte de materiais contaminados**

### 6.1 **Para o fornecedor**

Materiais do patrimônio cultural contaminados devem ser transportados usando um veículo fechado, seco e limpo. Os materiais devem ser acondicionados e distribuídos de forma estável no palete.

### 6.2 **Do fornecedor**

Os materiais tratados devem ser transportados em um veículo fechado, seco e limpo. Os materiais devem ser envoltos em filme plástico, alocados de forma estável no palete e assegurar que nenhum contaminante externo possa entrar nos materiais tratados.

## 7 **Descontaminação**

### 7.1 **Recepção e armazenamento dos materiais a serem descontaminados**

Os materiais contaminados devem ser registrados no recebimento pela empresa de tratamento (fornecedor). Cada palete deve ser pesado e medido individualmente. Com base nestes dados, a dose (tempo de radiação) deve ser estabelecida.

*observação:* caso haja necessidade de re-acondicionar ou re-embalar os materiais a serem descontaminados, o responsáveis pelos materiais devem ser contactados e, subsequentemente, o trabalho deve ser executado.

Os materiais entregues no fornecedor devem ser armazenados com segurança no repositório do fornecedor até o tratamento. Geralmente esta é a área para materiais não tratados.

O registro dos materiais deve incluir ao menos:

- nome do responsável,
- transportador,
- recibo da data,
- número de paletes,
- dano encontrado no recebimento.

Em contato próximo com o responsável, o armazenamento até o tratamento deve ser de até 72 horas. Em caso de exceção, o responsável deve ser contactado imediatamente.

## **7.2 Radiação**

### *7.2.1 pré-tratamento*

Os materiais, entregues em paletes, devem ser colocados nas chamadas caixas de entrada (caixas de tratamento metálico). Os dosímetros devem ser colocados em locais diferentes (dosimetria de verificação pontual). Estes são poliméricos, em que a descoloração é devido à irradiação e o nível de descoloração irá corresponder à quantidade da dose.

Por meio de um sistema de transporte (por exemplo, monotrilha), as gaiolas ou caixas de entrada serão conduzidas através da fonte de radiação. Todos os paletes receberão a dose necessária durante um tratamento.



### 7.2.2 *dose recomendada*

Para garantir uma boa remoção dos contaminantes biológicos, aplica-se a seguinte dose:

- 1) Remoção de fungo e esporos: média ( $8 \pm 2$ ) kGy
- 2) Remoção de insetos e pragas: média de 2 kGy
- 3) Outra dose é possível e deve ser feita em contato entre o comissário e o vendedor.

### 7.2.3 *verificação do tratamento por radiação*

A dose dada aos materiais e descontaminados deve ser feita com dosímetros. Por meio de um espectrofotômetro, a absorção da luz dos dosímetros será medida. Além disso, a espessura dos dosímetros é medida. Interpretação deve ser feita usando uma curva de calibração, incluindo a incerteza. Isso resultará em dados da dose aplicada no montante (dose mínima, máxima e média).

### 7.2.4 *Após irradiação*

Após a irradiação, os paletes são colocados na área dos "materiais tratados" do repositório. Se necessário, os paletes serão rotulados antes do transporte.

## **8 Relatório**

O relatório dos materiais descontaminados deve incluir pelo menos:

- Nome da empresa responsável pela descontaminação.
- Nome da empresa que realizou a descontaminação.
- Nome da empresa de transporte.
- Data de acondicionamento e reembalagem.
- Descrição de como o palete foi construído.
- Volume de massa do palete tratado.
- Dimensões do palete.
- Conteúdo do palete.

## **9 Documentação**

A pedido, um certificado de tratamento pode ser emitido. Este certificado deve incluir pelo menos:

- A dose solicitada.
- Número de referência do tratamento.
- Data da irradiação.
- A dose média durante o tratamento.



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada  
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela  
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do  
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**

At the bottom of the page, there are three thick green horizontal bars that mirror the ones at the top, creating a symmetrical design.